

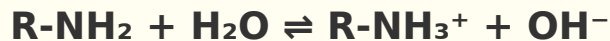
Chuyên đề Amin: Tính bazơ và Phản ứng thế ở nhân thơm của Anilin

I. Tính bazơ của Amin

1. Nguyên nhân gây nên tính bazơ

Trên nguyên tử Nitơ trong phân tử amin còn một cặp electron tự do (chưa tham gia liên kết). Nhờ cặp electron này, amin có khả năng nhận proton (H^+), thể hiện tính chất của một bazơ theo thuyết Bronsted-Lowry.

Khi tan trong nước, amin tác dụng với nước tương tự amoniac:



Dung dịch amin làm quỳ tím hóa xanh, dung dịch phenolphthalein hóa hồng (trừ anilin và các amin thơm khác có tính bazơ rất yếu).

2. Hằng số bazơ (K_b)

Mức độ mạnh yếu của một bazơ được đánh giá qua hằng số phân li bazơ (K_b).

Đối với phản ứng cân bằng: $R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-NH_3^+ + OH^-$

Hằng số bazơ được tính bằng công thức:

$$K_b = \frac{[R-NH_3^+][OH^-]}{[R-NH_2]}$$

- Giá trị K_b càng lớn, hằng số $pK_b = -\log(K_b)$ càng nhỏ thì tính bazơ càng mạnh.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính bazơ của amin

Lực bazơ của amin phụ thuộc vào mật độ electron trên nguyên tử Nitơ. Mật độ electron càng cao, khả năng nhận H^+ càng dễ, tính bazơ càng mạnh.

a. Hiệu ứng đẩy electron (+I) của gốc ankyl

Các gốc ankyl (như $-CH_3$, $-C_2H_5$) có hiệu ứng cảm ứng dương (+I), tức là có tác dụng đẩy electron về phía nguyên tử Nitơ. Điều này làm tăng mật độ electron trên Nitơ, giúp cặp electron tự do dễ dàng nhận H^+ hơn.

- **Kết luận:** Amin no (amin có gốc hydrocacbon no) có tính bazơ mạnh hơn amoniac (NH_3).

- **Ví dụ 1:** So sánh metylamin (CH_3NH_2) và amoniac (NH_3).

Gốc $-CH_3$ đẩy electron làm tăng mật độ e trên N, do đó tính bazơ của $CH_3NH_2 > NH_3$.

- **Ví dụ 2:** So sánh các amin no.

Càng nhiều gốc ankyl, hiệu ứng đẩy e càng mạnh, tính bazơ càng tăng. Trong pha khí, trật tự là: Amin bậc ba > Amin bậc hai > Amin bậc một > Amoni.



Lưu ý: Trong dung dịch nước, do ảnh hưởng của hiệu ứng không gian (cản trở sự solvat hóa ion amoni) và liên kết hydro, trật tự có sự thay đổi: $(CH_3)_2NH$



b. Hiệu ứng hút electron (-C) của gốc thơm

Gốc phenyl (C_6H_5-) có hiệu ứng liên hợp âm (-C), có khả năng hút cặp electron tự do của nguyên tử Nitơ vào hệ thống vòng benzen. Điều này làm giảm mật độ electron trên Nitơ, khiến khả năng nhận H^+ bị giảm đi đáng kể.

- **Kết luận:** Amin thơm có tính bazơ rất yếu, yếu hơn cả amoniac.

- **Ví dụ:** So sánh anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) và amoniac (NH_3).

Do vòng benzen hút e, tính bazơ của $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ rất yếu, không làm đổi màu quỳ tím.



c. Ảnh hưởng của nhóm thế trên vòng benzen

Sự có mặt của các nhóm thế trên vòng benzen của anilin cũng ảnh hưởng đến lực bazơ.

- **Nhóm đẩy electron** (nhóm hoạt hóa như $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$): Làm tăng mật độ electron trên vòng và trên cả nguyên tử N, do đó làm tăng lực bazơ so với anilin.

Ví dụ: p-metylanilin (p-toluidin) có tính bazơ mạnh hơn anilin.



- **Nhóm hút electron** (nhóm phản hoạt hóa như $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{COOH}$): Làm giảm mật độ electron trên vòng và trên nguyên tử N, do đó làm giảm lực bazơ so với anilin.

Ví dụ: p-nitroanilin có tính bazơ yếu hơn anilin.



4. Bảng so sánh lực bazơ (quy luật chung)

Dưới đây là quy luật tổng quát để so sánh tính bazơ của các amin thường gặp:

Amin no, mạch hở > Amoniac (NH₃) > Amin thơm

Loại Amin	Ví dụ	Tính bazơ	Giải thích
Amin no bậc hai	(CH ₃) ₂ NH	Rất mạnh	Hiệu ứng đẩy e +I mạnh, hiệu ứng không gian thuận lợi (trong dung dịch).
Amin no bậc một	CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂	Mạnh	Gốc ankyl đẩy e làm tăng tính bazơ so với NH ₃ .
Amoniac	NH ₃	Trung bình (chuẩn so sánh)	Không có hiệu ứng đẩy hay hút e từ gốc R.
Amin thơm	C ₆ H ₅ NH ₂ (Anilin)	Rất yếu	Vòng benzen hút e làm giảm mật độ e trên N.

Ví dụ so sánh tổng hợp: (C₂H₅)₂NH > C₂H₅NH₂ > NH₃ > C₆H₅NH₂ > p-NO₂-C₆H₄-NH₂

5. Phản ứng với axit

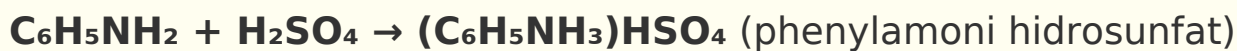
Tất cả các amin đều có tính bazơ nên tác dụng dễ dàng với các axit mạnh (HCl, H₂SO₄, HNO₃) để tạo thành muối amoni.

Công thức tổng quát: R-NH₂ + HX → R-NH₃X (muối amoni)

- **Ví dụ 1:** Metylamin tác dụng với axit clohidric.



- **Ví dụ 2:** Anilin tác dụng với axit sunfuric.



- **Ví dụ 3:** Anilin ban đầu là chất lỏng ít tan trong nước, nhưng khi cho tác dụng với HCl sẽ tạo muối phenylamoni clorua tan tốt trong nước.



Phản ứng này chứng tỏ anilin có tính bazơ và được dùng để tách anilin ra khỏi các hỗn hợp hữu cơ khác như benzen, phenol.

II. Phản ứng thế ở nhân thơm của Anilin

1. Ảnh hưởng của nhóm amino (-NH₂) đến nhân thơm

Nhóm amino (-NH₂) là một nhóm hoạt hóa nhân thơm rất mạnh. Do có hiệu ứng liên hợp (+C), cặp electron tự do trên nguyên tử N được đưa vào vòng benzen, làm tăng mật độ electron của vòng, đặc biệt là ở các vị trí **ortho (vị trí 2, 6)** và **para (vị trí 4)**.

Kết quả là anilin tham gia phản ứng thế electrophin (thế ái điện tử) vào nhân thơm dễ dàng hơn rất nhiều so với benzen và các dẫn xuất khác.

2. Phản ứng với dung dịch Brom

Do ảnh hưởng hoạt hóa mạnh của nhóm -NH₂, anilin phản ứng trực tiếp với dung dịch nước brom ở nhiệt độ thường, không cần xúc tác, tạo ra sản phẩm kết tủa trắng.

- **Phương trình phản ứng:**



- **Sản phẩm:** 2,4,6-tribromanilin (kết tủa trắng).

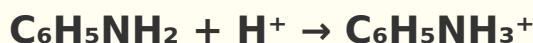
- **Hiện tượng:** Dung dịch brom bị mất màu và xuất hiện kết tủa trắng ngay lập tức.

- **Ứng dụng:** Phản ứng này rất đặc trưng, được dùng làm thuốc thử để nhận biết anilin trong phòng thí nghiệm.

3. Phản ứng nitro hóa (tác dụng với $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)

Phản ứng nitro hóa trực tiếp anilin bằng hỗn hợp axit HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc diễn ra rất phức tạp. Nguyên nhân là do:

1. Môi trường axit mạnh sẽ proton hóa nhóm $-\text{NH}_2$ thành nhóm $-\text{NH}_3^+$.



2. Nhóm $-\text{NH}_3^+$ lại là nhóm phản hoạt hóa (hút electron), làm cho phản ứng thế vào nhân thơm khó khăn hơn và định hướng sản phẩm vào vị trí **meta**.

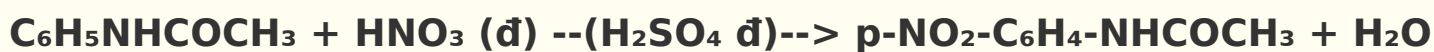
3. Anilin dễ bị oxi hóa bởi HNO_3 đặc, tạo ra các sản phẩm phụ có màu đen.

Để khắc phục và thu được sản phẩm thế ở vị trí ortho, para, người ta sử dụng **phương pháp bảo vệ nhóm amino**:

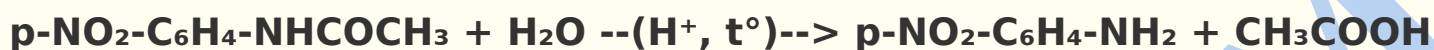
- **Bước 1: Axetyl hóa (Bảo vệ nhóm $-\text{NH}_2$).** Cho anilin phản ứng với anhidrit axetic để chuyển nhóm $-\text{NH}_2$ thành nhóm $-\text{NHCOCH}_3$ (axetanilit). Nhóm này vẫn hoạt hóa vòng nhưng yếu hơn, giúp kiểm soát phản ứng.



- **Bước 2: Nitro hóa.** Tiến hành nitro hóa axetanilit. Do hiệu ứng không gian, sản phẩm chính là đồng phân para.



- **Bước 3: Thủy phân (Loại bỏ nhóm bảo vệ).** Thủy phân sản phẩm trong môi trường axit hoặc kiềm để tái tạo lại nhóm -NH_2 .



Kết luận: Mặc dù nhóm -NH_2 định hướng thế vào vị trí ortho và para, phản ứng nitro hóa trực tiếp anilin không hiệu quả. Cần phải thông qua bước bảo vệ nhóm chức để thu được sản phẩm mong muốn với hiệu suất cao.