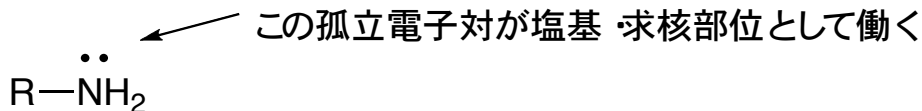


## アミンとは

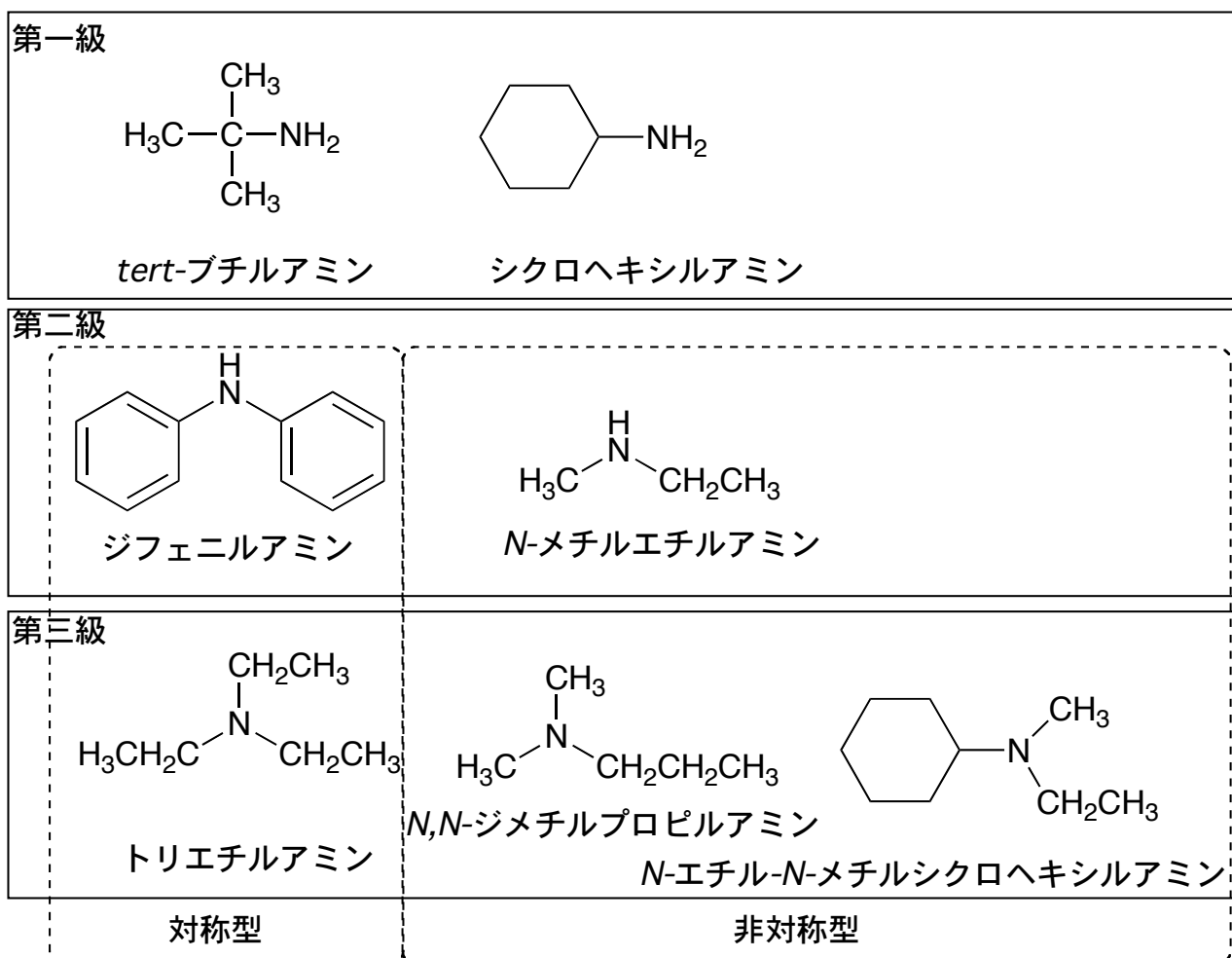
アンモニア (NH<sub>3</sub> の誘導体)。N 上に孤立電子対があるので、塩基性を示す。また、同じ理由で求核剤として働く。



## アミンの命名法

- ① 基本は “○○アミン” (○○は アルキル基名)

例

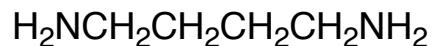
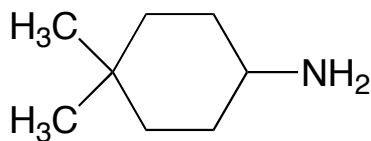


- 第一級アミンの場合  
アルキル名 + アミン
- 第二級および第三級アミン
  - ・ 対称型 → ジ or トリ + アルキル基名 + アミン

- ・ 非対称型 → *N*-アルキル基名 (短いもの) + アルキル基名 (最も長いもの) + アミン

上記の *N*-は窒素上の置換基であることを示している。

一応、一級アミンでは、○○アミンの○○がアルカン名でも構わない (①は上のだけ覚えておいた方が無難かも)。



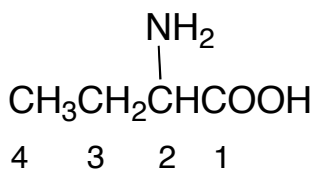
4,4-ジメチルシクロヘキシルアミン  
4,4-ジメチルシクロヘキサンアミン

1,4-ブタンジアミン  
1,4-ジアミノブタン

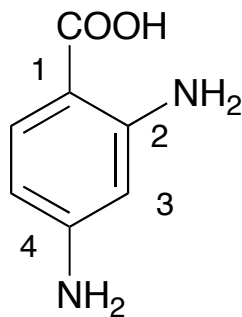
上記の呼称はどちらでも使える。

- ② x-アミノ○○ (x-は置換位置 ○○は化合物名)

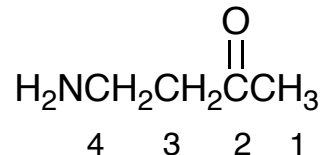
官能基を複数持つアミンは-NH<sub>2</sub>を母体分子のアミノ基として命名



2-アミノブタン酸



2,4-ジアミノ安息香酸



4-アミノ-2-ブタノン

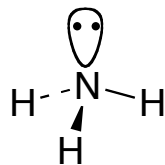
ブタン酸の2-位にアミノ 安息香酸の2,4-位にアミノ x 2 2-ブタノンの4-位にアミノ

- ③ 複素環の場合は個別に名前がある (Nが1として番号付け)  
これは覚えるしかないので教科書参照

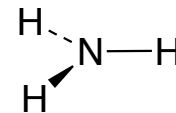
## アミンの構造と性質

基本はアンモニア (NH<sub>3</sub>) の構造。結合が三本なので、均等に配置するために平面に 120° の結合角で並びそうだが、孤立電子対 (ローンペア) も置換基と同様に振る舞うので、sp<sup>3</sup> 混成の四面体型構造を取る。

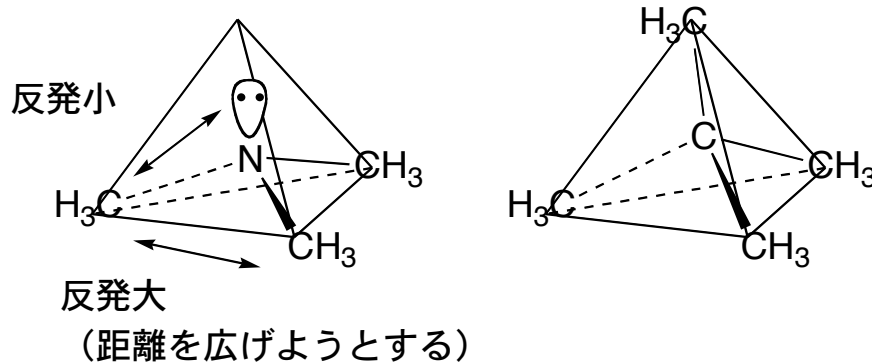
正しい構造  
(sp<sup>3</sup> 四面体)



間違った構造  
(sp<sup>2</sup> 平面)



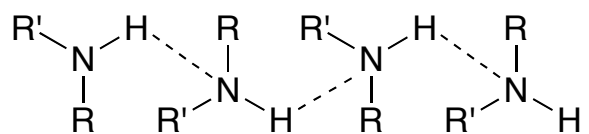
アルキルアミンもほぼ同じ構造。ただし、孤立電子対は小さいので、アンモニアでもアルキルアミンでも正四面体にはならず、ややつぶれた形になる。



-NH<sub>2</sub> および -NH- は、-OH ほどでは無いが分極している。このため、水溶性と水素結合性を持つ

	$\delta^-$	$\delta^+$	$\delta^-$	$\delta^+$
	N—H		O—H	
電気陰性度	3.0	2.1	3.5	2.1
	分極小 (やや解離しにくい)		分極大 (より解離しやすい)	

アミノ基の水素結合 (例えば沸点が上がる)



かなり臭いものが多い。

## アミンの塩基性と酸性

最初に述べたように、アミンは塩基。酸と中和してアンモニウム塩を形成する。



アンモニウム塩は塩であるために親水性が大きく向上し、多くのアンモニウム塩は水溶性となる（精製への応用は p.911 参照）。

アミンの塩基性は対応するアンモニウム塩の  $pK_a$  から知ることができる。



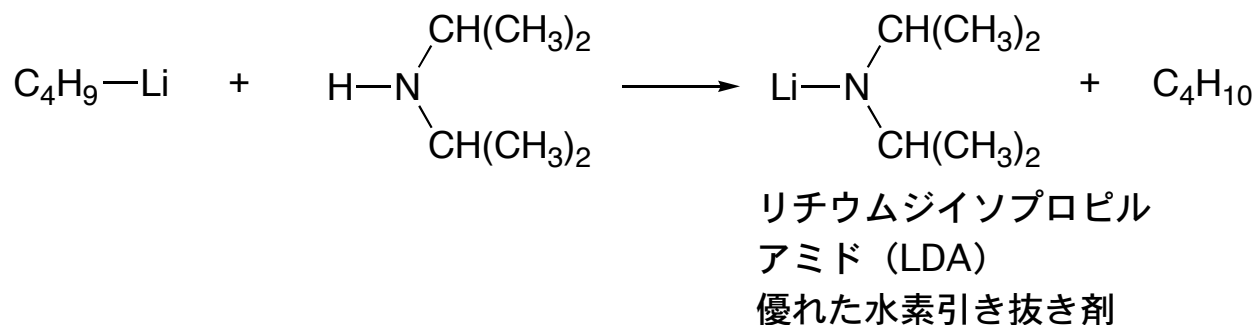
実際の数値は p.910 の表 24.1 を参照。

芳香族アミンは塩基性が弱い（後述）。

アミドの窒素はほとんど塩基性を持たない。

一方、前のページで述べたように、N-H は分極しており、H はわずかに酸性を示す。このため強塩基で引き抜かれる。

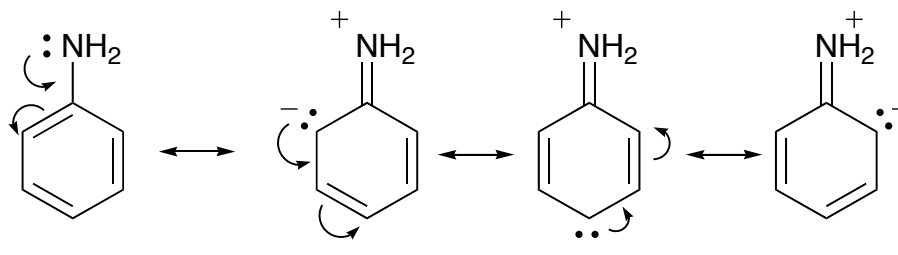
例



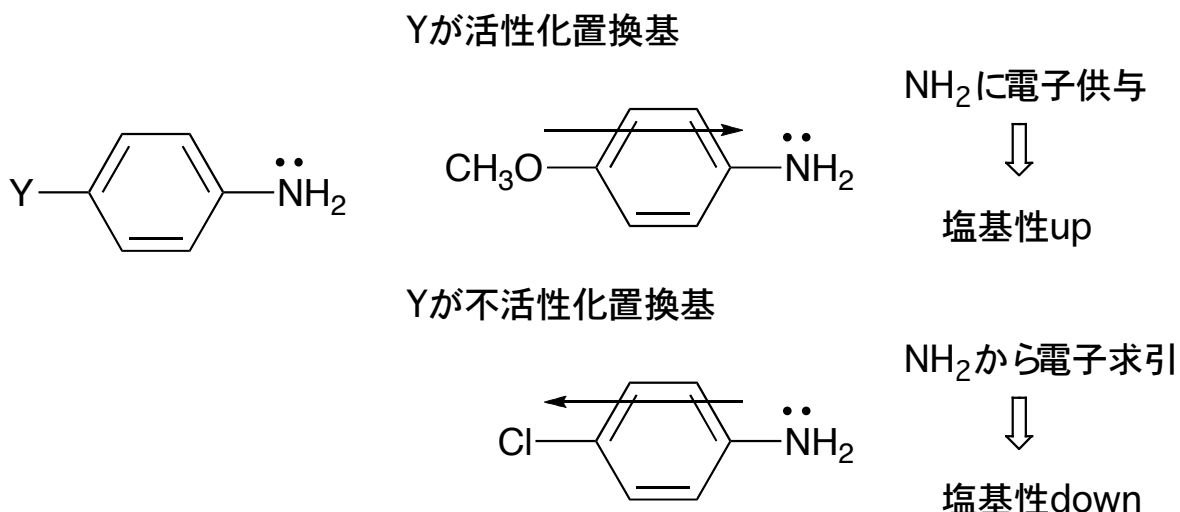
LDA は優れた水素引き抜き剤だが、ブチルリチウム ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) も非常に強い水素引き抜き剤。ただし強すぎるため、副反応が起きることがままあるし、取り扱いが難しい（死亡事故の例もある）。LDA で十分に反応が進行する場合は、LDA で十分。

### 置換アリアルアミンの塩基性

アニリンなどのアリアルアミン（芳香族アミン）はアルキルアミンよりも塩基性が低い。これは以下の共鳴構造で安定化されているために、アミンの状態が安定。つまり酸がきても中和されにくいので、塩基性が弱い。



アリールアミンの置換基は塩基性に影響する。実際の値は p.913 の表 24.2 参照。



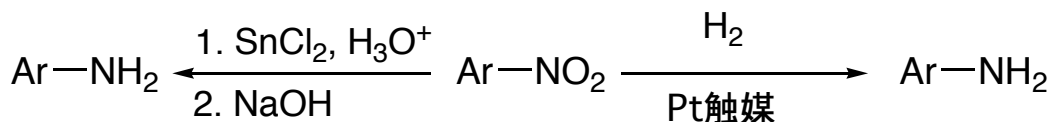
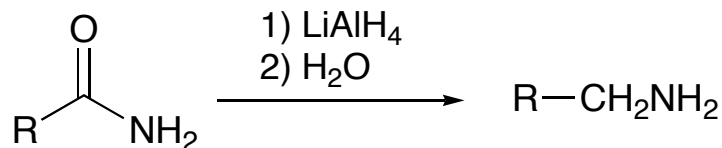
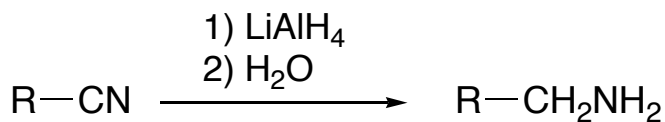
## アミンの合成

基本は以下の反応。

- 還元 (ニトリル、アミド、ニトロ、アジド)
- アミンへのアルキル基の導入 (ハロゲン化アルキルの S<sub>N</sub>2)
- フタルイミドの加水分解
- アルデヒド、ケトンの還元的アミノ化
- Hofmann 転位と Curtius 転位

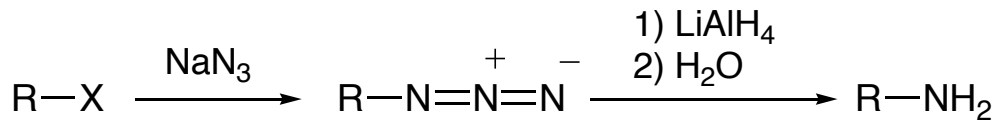
### ○ 還元

窒素周りの多重結合を還元



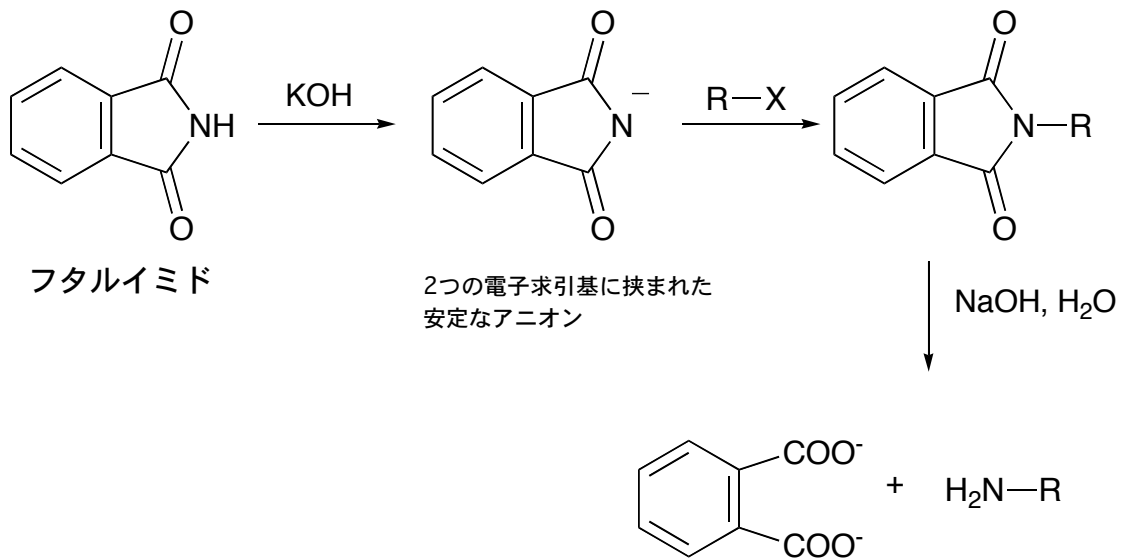
↑  
アルデヒドなど還元されやすい  
官能基も共存可能

Arは芳香族

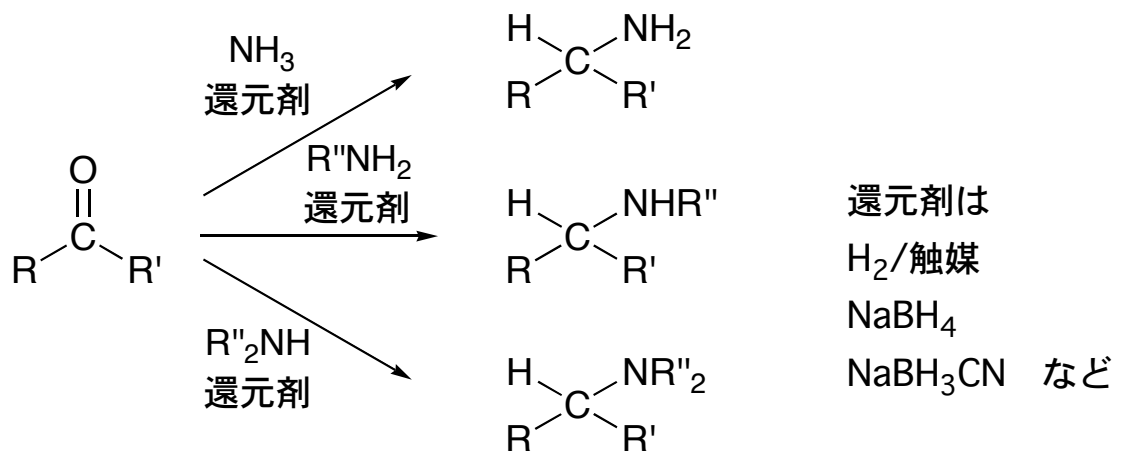


Rは一級ないしは二級  
Xはハロゲン

- アミンへのアルキル基の導入  
三級アミンの合成以外には実用性に乏しい。教科書参照。
- フタルイミドの加水分解（Gabriel アミン合成）



- アルデヒド、ケトンへの還元的アミノ化  
アルデヒドないしはケトンとアンモニアの反応でイミンが生成した後、還元によりアミンが生成する。反応中間体を分離する必要は無いので、一段階で反応できるという利点がある。

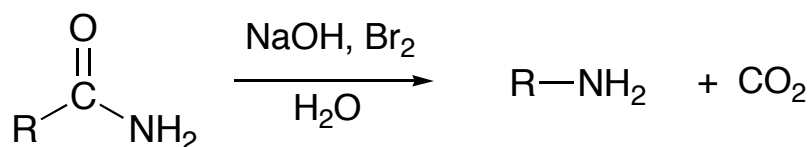


反応機構は p.914 参照。

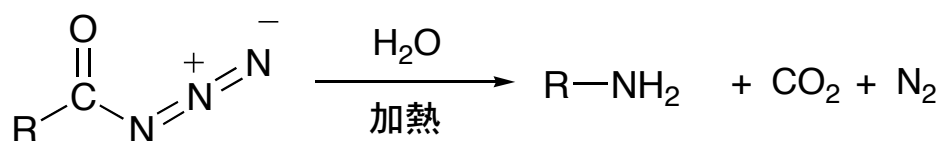
○ Hofmann 転位と Curtius 転位

安定な化合物である  $N_2$  や  $CO_2$  の生成 (脱離) をともなう転位反応  
 反応機構は 917-918 ページを参照

Hofmann 転位



Curtius 転位



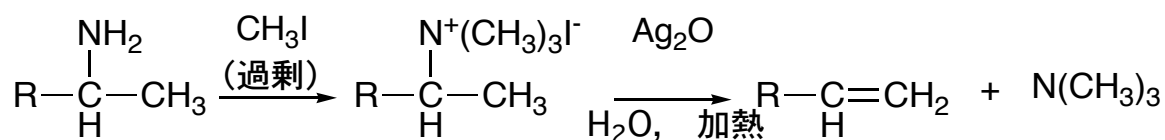
アミンの反応 (脂肪族・芳香族共通)

基本は以下の反応。

- ・ アルキル化・アシル化 (すでに述べているので省略)
- ・ Hofmann 脱離
- ・ 求核付加 (主に脂肪族 2 3 章など Michael 付加、イミンの形成など)

○ Hofmann 脱離

アミンからアルケンを合成する方法。



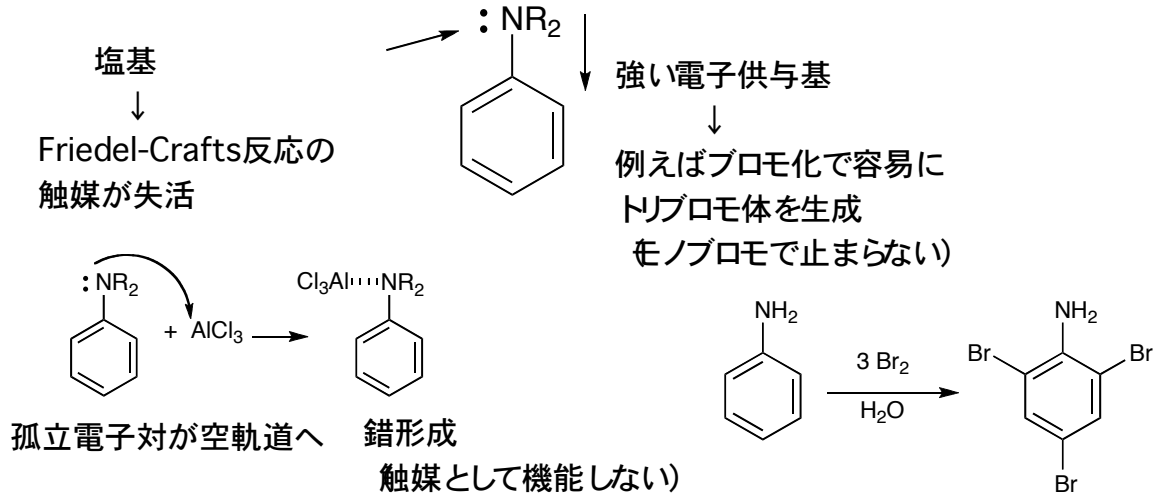
より置換基が少ないアルケンが優先して生成。(一般的な E2 反応と逆の選択性)。

理由は教科書 p.924。

# アリールアミンの反応

## ○ アリールアミンへの求電子置換反応

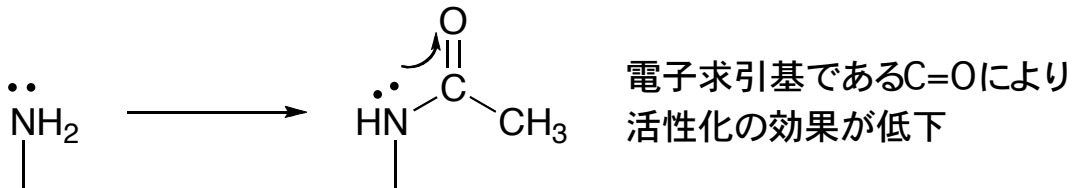
求電子置換反応で重要なアリールアミンの特徴



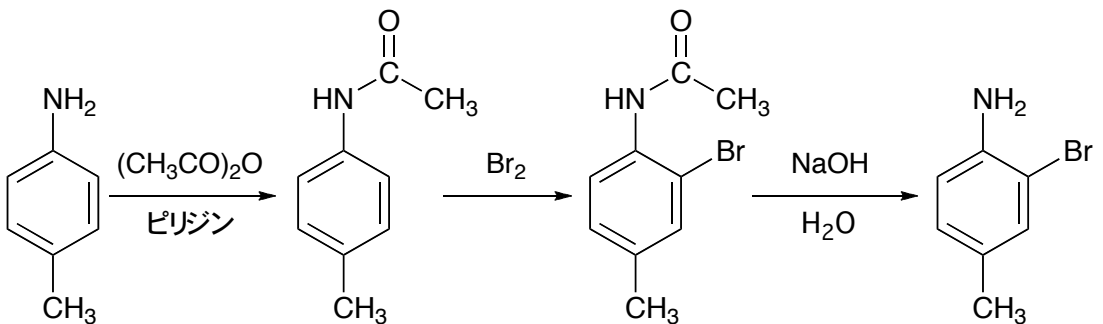
このため、求電子置換反応が難しい

## 解決策

アミン→アミドに変換する

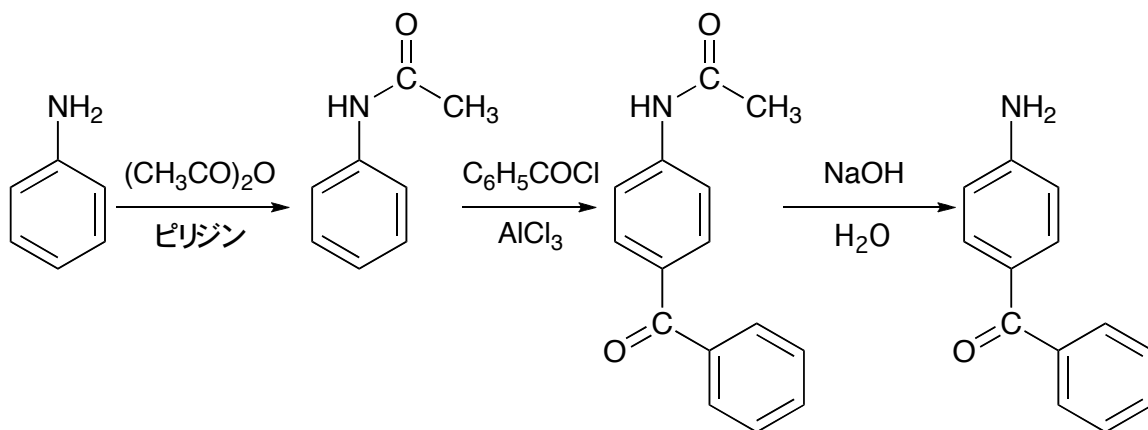


モノブロモ化



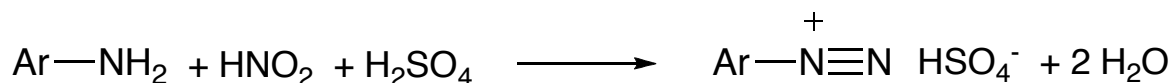


## Friedel-Crafts アシル化

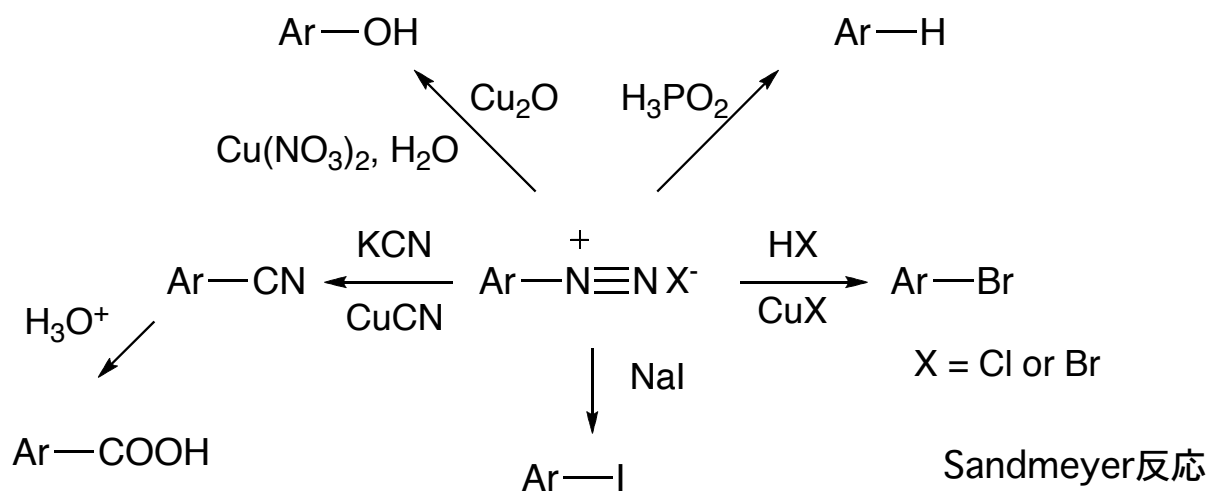


## ○ ジアゾニウム塩：Sandmeyer 反応

以下の反応でアレーンジアゾニウム塩が生成する

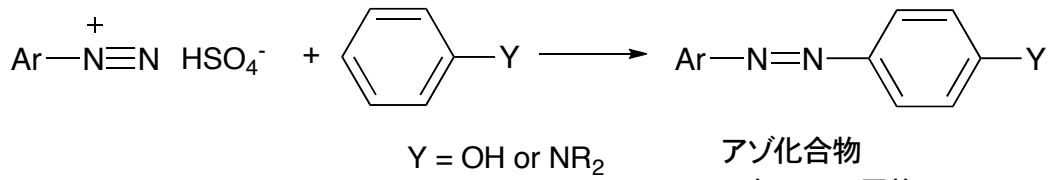


ジアゾニウム塩は以下のようにさまざまな求核剤などと反応し、効率よく官能基変換できるため、有用。HX と銅触媒によるハロゲン化は特に Sandmeyer 反応と呼ばれる。



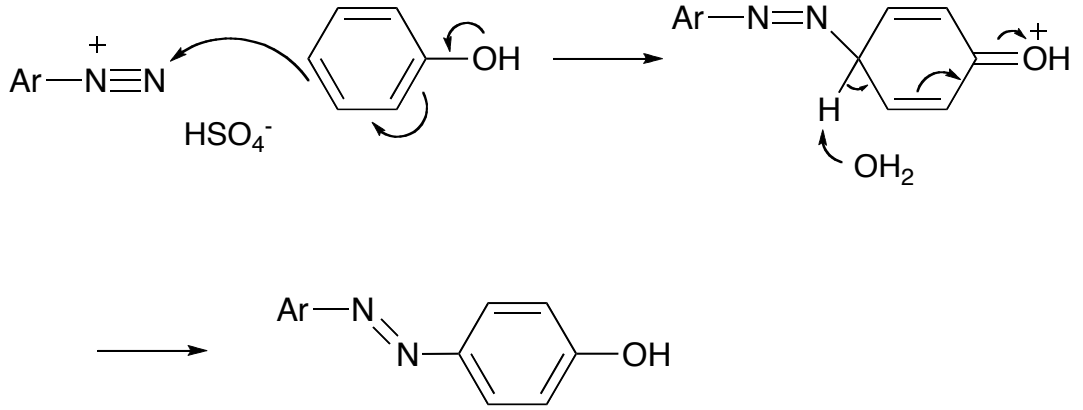
## ジアゾニウムカップリング

ジアゾニウム塩はフェノールやアリアルアミンなどの活性化された芳香族とカップリングを行い、アゾ化合物を与える（ジアゾニウム塩は求電子試薬であるので、典型的な芳香族求電子置換反応）。アゾ化合物は非常に鮮やかな色を持ち、さまざまな分野で用いられている色素である（応用例：衣料用染料、pH 指示薬、CD-R や DVD-R の色素）。ただ、一部の国では加水分解により生じるアニリン誘導体の発ガン性が懸念されるために、使用が規制されている。



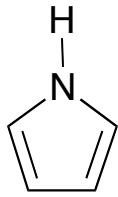
アゾ化合物  
 一般にパラ置換  
 パラに既に置換基がある場合はオルト置換も進行)

反応機構

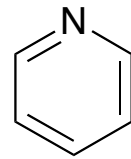


複素環

やや細かいところなので、ピロールとピリジンのお話を簡単に

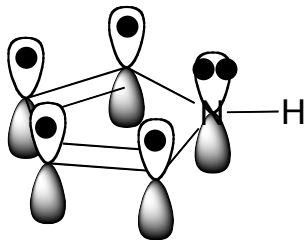


ピロール  
 塩基性はほとんど無い)

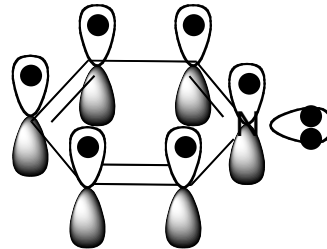


ピリジン  
 塩基性)

どちらも芳香族。ピリジンはベンゼンと同じなので分かりやすいが、ピロールが分かりにくい。この芳香族であることが、塩基性がないことと繋がる。



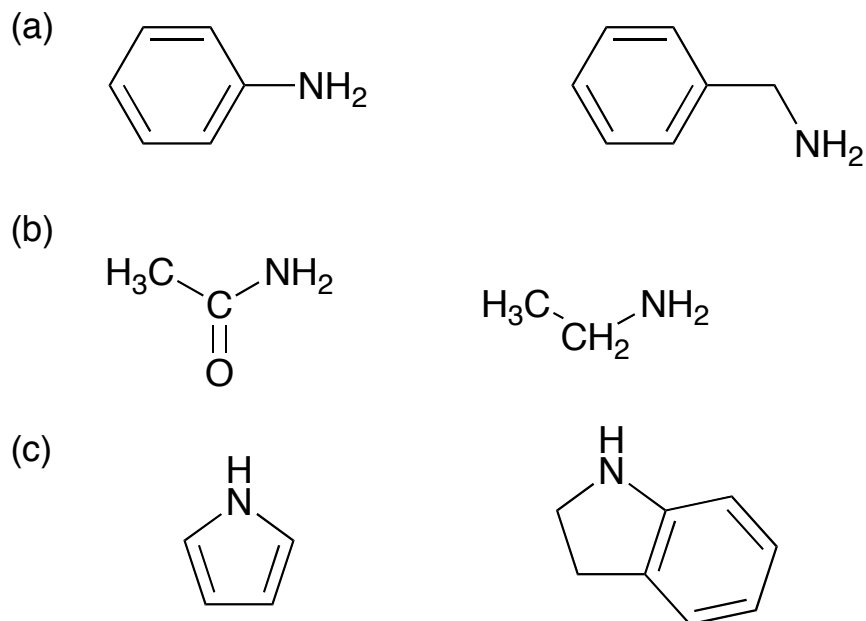
N上の孤立電子対が芳香族系に組み込まれる  
 ↓  
 塩基性を示さない  
 (酸と反応すると芳香族が崩れる)



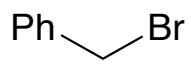
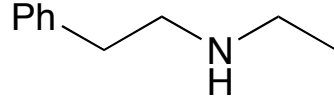
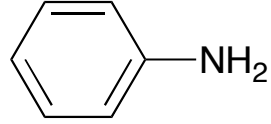
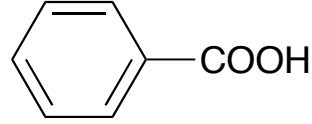
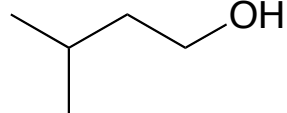
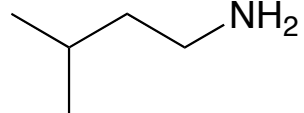
N上の孤立電子対が芳香族系に組み込まれていない  
 ↓  
 塩基性

練習問題

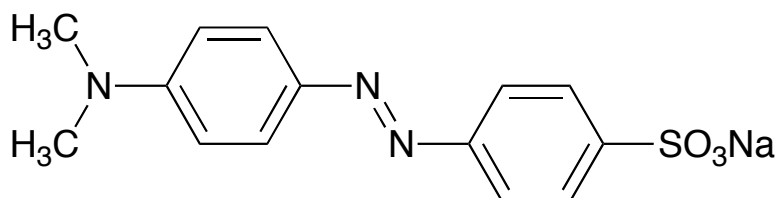
1. 次のアミンを塩基性が強い順に並べよ。また、理由も述べること。



2. 以下の原料を用い、目的物を合成する方法をそれぞれ示せ。

	原料	目的物
(a)		
(b)		
(c)		

3. 代表的な指示薬の一つであるメチルオレンジをジアゾニウムカップリングにより合成したい。その方法を述べよ。



教科書の特に必要な問題

基本問題 24.4, 26.6, 24.8, 24.10, 24.11, 24.14, 24.27

応用問題 24.9, 24.13, 24.16, 24.17, 24.18

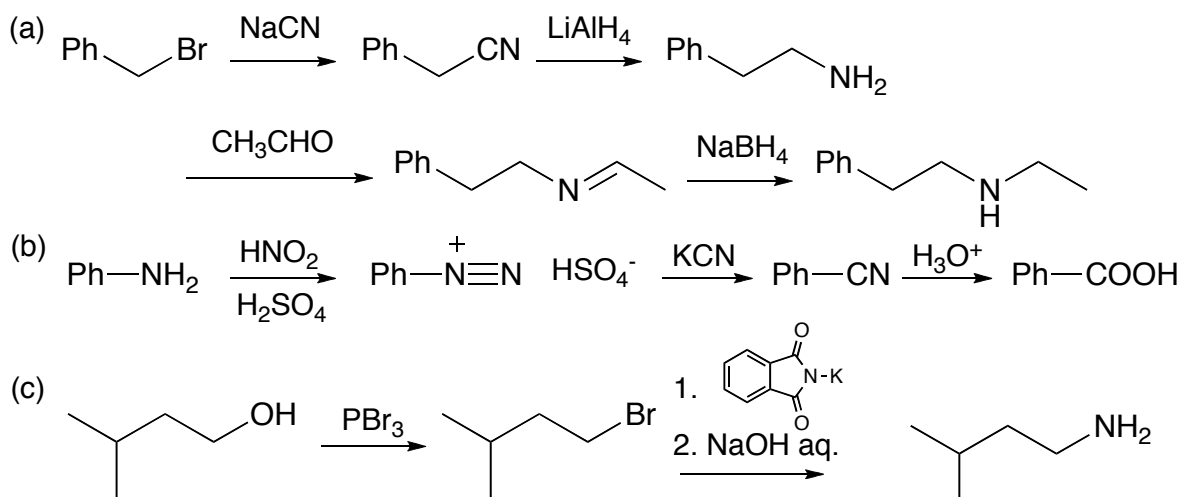
解答

1

- (a) ベンジルアミン： アニリンはベンゼン環との共役のため、孤立電子対が非局在化しており、塩基性が弱い。一方ベンジルアミンは非共役型のため、非局在化しておらず、アニリンより塩基性が強い。
- (b) エチルアミン： アセトアミドの N 上の孤立電子対は、隣接するカルボニル基と共役しており、電子が非局在化しているため、塩基性が低い（また、カルボニルは電子求引性であるため、非局在化した電子をより引きつけて N 上の電子密度を下けている）。この効果はエチルアミンにはないため、より塩基性が高い。
- (c) インドリン（右の化合物）： ピロールの N 上の孤立電子対は芳香族の構築に用いられるため、ほとんど塩基として作用しない。一方、インドリンの N は芳香環との共鳴のために塩基性がやや低いものの、芳香環の形成ほどは電子密度が減少しない。従って、インドリンの塩基性の方が高い。

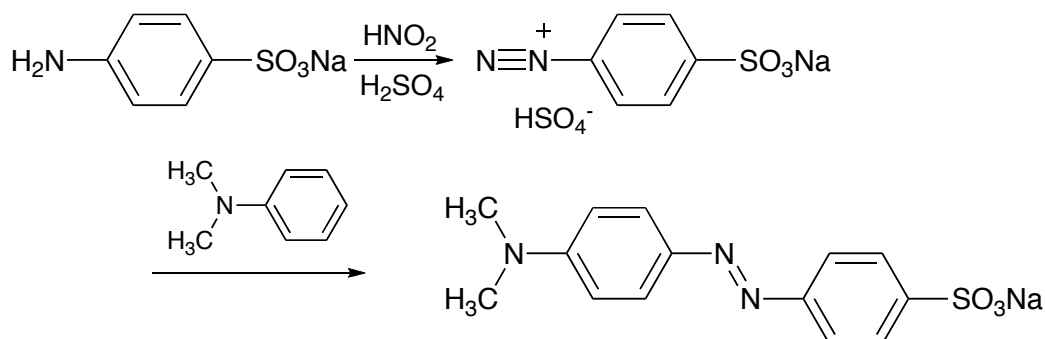
※ 比較する論述問題の時は、両方について述べないときちんとした説明にならない。

2



(c)の最後：アンモニアとの反応は、多置換アミンも副生するので適していない。

3



逆にジメチルアニリン側にアミノ基をつけた化合物のジアゾニウムと、ベンゼンスルホン酸ナトリウムと反応させようとしても、ジアゾニウムが不活性なベンゼンスルホン酸ナトリウムと反応できないため、目的物は合成できない。