

4620 官能基の性質

官能基-NH₂, -NHR, -NRR'は, 疎水性の部分である R, R'が大きくなければ, 親水性である. アミノ基は塩基性ですので, 希塩酸とは塩を作り, 容易に溶解します. 疎水部分の体積が大きくて水に難溶性のアミンでも, 希塩酸には溶解します.

アルキルアミンの (共役酸の) *pKa* 値は約 10 です (塩基性の度合いは共役酸の *pKa* で表し, *pKa* の値が大きいほど塩基性が強くなります).

アニリンなど, 芳香族環に置換したアミンは芳香族アミンといいます. その非結合電子対 (孤立電子対) は芳香環の π 電子系と共役する必要性から (共役することでエネルギーは低下するので), *p* (*2p*) 原子軌道に入ります¹. N 原子の孤立電子対の電子の一部がベンゼン核の方へ流れるため, 芳香族アミンの塩基性は弱くなります. たとえば, アニリンの塩基性は弱く, 共役酸の *pKa* 値は 4.6 です².

表 1. 代表的アミンの共役酸の *pKa* 値 (この値が大きいほど塩基性が強)

第一級	<i>pKa</i>	第二, 三級	<i>pKa</i>	芳香族アミン	<i>pKa</i>	芳香族アミン	<i>pKa</i>
CH ₃ NH ₂	10.6	(CH ₃) ₂ NH	10.7	C ₆ H ₅ NH ₂	4.6	<i>p</i> -ClC ₆ H ₅ NH ₂	4.0
C ₂ H ₅ NH ₂	10.8	(C ₂ H ₅) ₂ NH	11.0	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	5.1	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂	1.0
(CH ₃) ₃ CNH	10.5	(CH ₃) ₃ N	9.7	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	5.3		

2

アンモニア, 第一級, 二級アミンは, 塩化アシル, 酸無水物, エステルと反応して, アミド (R-CONRR') を与えます.

ベンゼン環に置換したアミノ基は, 芳香族求電子置換 (SE) 反応を活性化し, オルト-パラ配向性です.

¹ アミノ基の N 原子が *sp*² 混成となり, *p* 軌道に孤立電子対が入ります. その *p* 軌道が結合する C の *p* 軌道と平行になることで, 共役が最大になります.

² 共役酸: 塩基性化合物 B は水溶液では, 水と反応し BH⁺ができます. この BH⁺を B の共役酸といいます.



pKa の定義から, BH⁺の *pKa* が大きいほど H⁺を放出しにくいため B の塩基性がつよいということになります (3460 を参照).