

4640 アミンの反応

N 原子の孤立電子対の塩基性

N 原子の非結合電子対が sp^2 , sp^3 にある場合、水、あるいは希塩酸、希硫酸の中で酸-塩基反応の平衡となりますが、ニトリル ($-CN$) 基の N の非結合電子対 (sp 軌道に入る) では、強力な酸の存在下でない限りこの状態とはなりません¹。

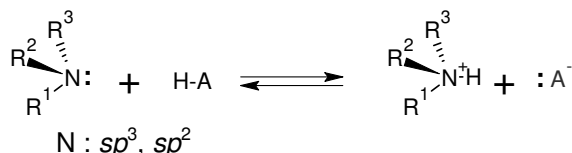


図 1.

非結合電子対が sp^3 軌道にある場合、塩基性が強いため酸塩基反応の塩基や求核試薬として働きます。

第四級アンモニウム塩

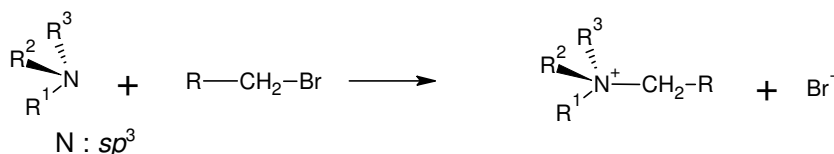


図 2. 第四級アンモニウム

R^4N^+ を第四級アンモニウムイオン (quaternary ammonium ion) とよび、第三級アミンとハロゲン化アルキルで生成します。 $R^1 \sim R^3$ のいずれもが H でない場合、第四級アンモニウムイオンは強固で金属イオンのような振る舞いをします (図 3 上段)。この反応で生成した

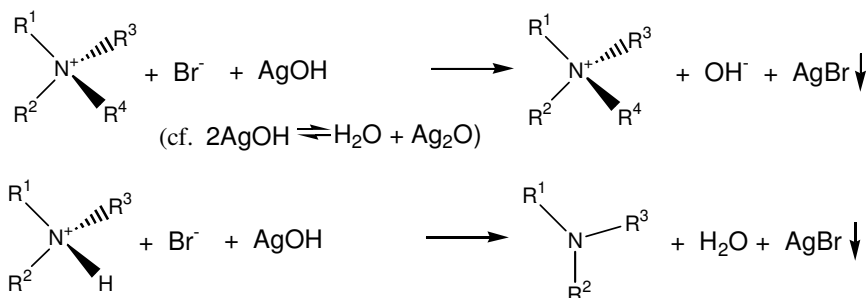


図 3. 第四級アンモニウム塩とアミンの塩との違い。

¹ 混成軌道の原子核からの距離は $sp^3 > sp^2 > sp$ です。つまり、 s 成分が少ないほど原子核からの距離が大きくなります。 H^+ がつく場合、 H^+ と原子核との反発が s 成分が多いほど大きくなりますので、塩基性は弱くなります。

なお、水酸化アンモニウム塩は強力な塩基性の性質を示します。

それに対し、アミンの塩はアルカリで容易にフリーのアミンになります (図 3 の下段)。第一級および第二級アミンはハロゲン化アルキルと反応し、アルキル化されます。



アミンのアシル化

第一級および第二級アミンはアシルクロリドまたは酸無水物と反応してアシル化されます。

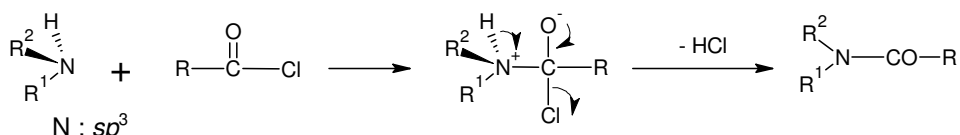


図 4. アミンのアシル化。

アミンと亜硝酸との反応

第一級アミンは、亜硝酸と反応してジアゾニウム塩となりますが、脂肪族アミンの場合はすぐに分解します。芳香族ジアゾニウム塩は低温で安定に存在し、ジアゾニウム塩を系有してベンゼン環にハロゲン、CN, OH, H を導入することができます。なお、亜硝酸は、NaNO₂ を希塩酸、希硫酸等の溶液とすることで得られます。

第二級アミンと亜硝酸と反応させるとニトロソ体が得られますが、第三級アミンと亜硝酸は反応しません。

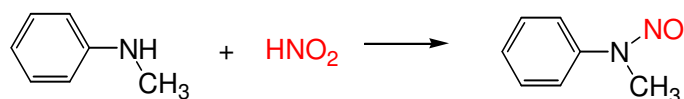
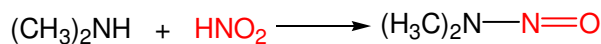


図 5. 第二級アミンと亜硝酸との反応。

第一級及び第二級アミンは塩化スルホニル (Ar-SO₂Cl) と反応し、スルホンアミド (Ar-SO₂NR¹R²) などとります。この反応は、第一級、第二級、第三級アミンの同定に利用されていて、Hinsberg (ヒンスベルク) 試験とよばれています。

ヒンスベルク試験

第一級アミン

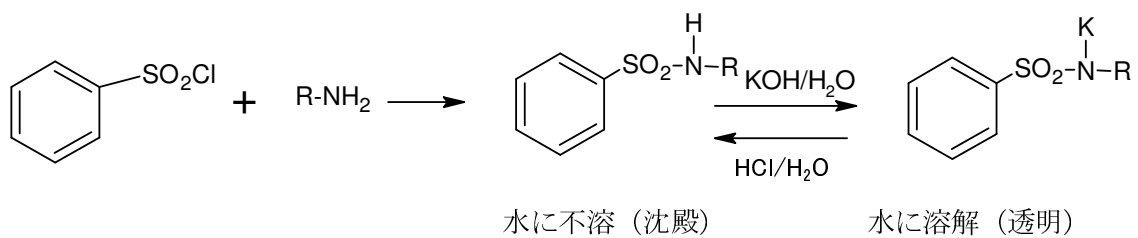


図 6. 第一級アミンと塩化スルフォニルで生成するスルフォンアミドの H は酸性が強
く、水酸化カリウム水溶液に溶解す.

第二級アミン

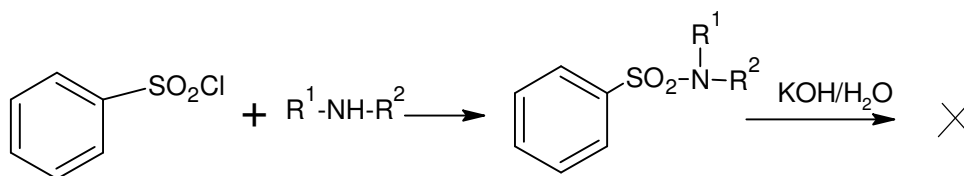


図 7. 第二級アミンと塩化スルフォニルで生成する N-ジアルキルスルフォンアミドは H
がないため、KOH 水溶液には溶解しない.

第三級アミン

ベンゼンスルホニルクロリド (塩化ベンゼンスルホニル) と反応しません. 第三級アミン
自体は希塩酸に溶解します.