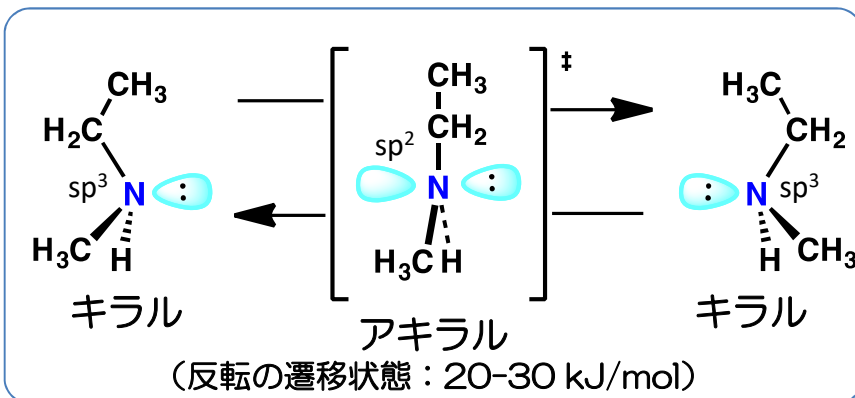
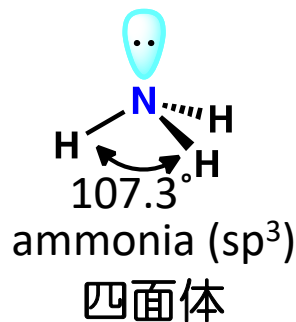
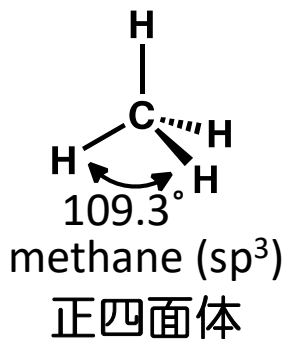
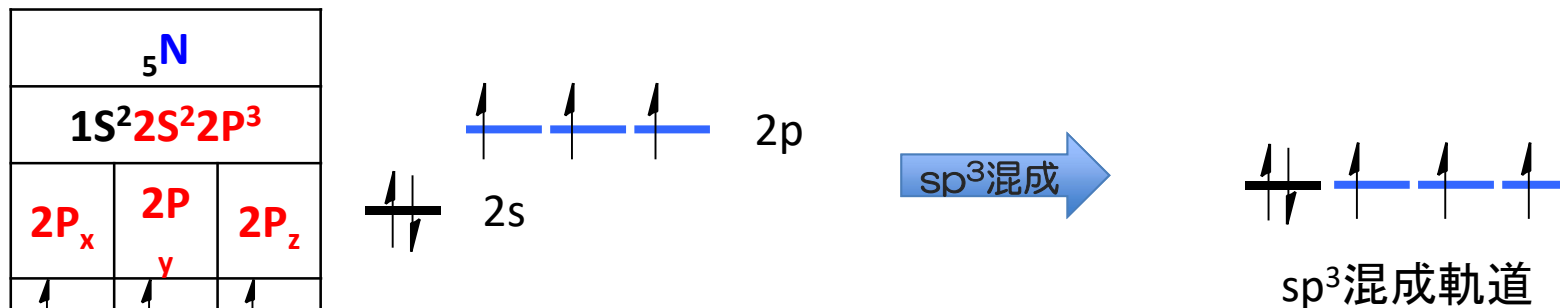


アミンの構造と物理的性質

窒素原子の基底状態の電子配置とsp³混成



原子価殻電子反発モデル

(Valence-Shell Electron-Pair Repulsion: VSEPR)

考え方: 扱うのは電子対

結合電子対 (BP)

孤立電子対 (LP)

1) 中心原子の最外殻にある電子対が互いに反発をさけるためなるべく離れて空間に配向する。

2) 反発の大きさは以下の順となる。
LP-LP > LP-BP > BP-BP

3) LP-LP, LP-BPの角度はできるだけ90° 以上とする。

4) 多重結合 (二重、三重結合) はまとまった1つの電子対として扱う。

5) 不対電子は反発の小さな仮の電子対として扱う。

アミンおよびその誘導体

○ボルハルト・ショアー現代有機化学下巻（第6版）
21章（pp. 1161）より

アミンとは、アンモニア（ NH_3 ）の1つもしくは複数の水素がアルキル基で置換された化合物の1群を指す。
窒素原子にいくつのアルキル基が結合しているかで分類される。

NH_4 アンモニア	$\text{R}-\text{NH}_2$ 1級アミン	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{R}$ 2級アミン	$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}}-\text{R}$ 3級アミン	電気陰性度 N 3.0
無機化合物	有機化合物			^
cf. H_2O 水	$\text{H}-\text{C}(\text{H})-\text{OH}$ R	$\text{H}-\text{C}(\text{R})-\text{OH}$ R	$\text{R}-\text{C}(\text{R})-\text{OH}$ R	O 3.4
	1級アルコール	2級アルコール	3級アルコール	

アミンの命名法

・有機化合物の命名法

IUPAC命名法の基本構成：

立体化学	接頭語 (数+置換基)	語幹 (主鎖：炭素数)	接尾語 (数+官能基)
------	----------------	----------------	----------------

化合物の主鎖* (主骨格) を“語幹” + “接尾語” で表現する。
 *主鎖は、最も炭素鎖が長い部分。主鎖から枝分かれした部分 (側鎖) は置換基となる。

炭素数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
語幹	methane	ethane	propane	butane	pentane	hexane	heptane	octane	nonane

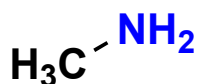
alkane (飽和脂肪族)：語幹 + **ane**

アミンの場合

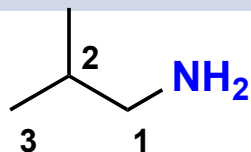
種類	化学式	官能基 (接尾語)	置換基 (接頭語)
amine	-NH ₂	語幹 + an + amine	amino + 語幹 + 官能基

表1. 数の表現

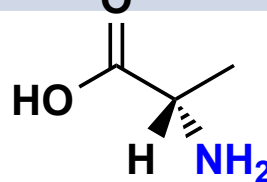
数	表示	数	表示
1	mono	4	tetra
2	di	5	penta
3	tri	6	hexa



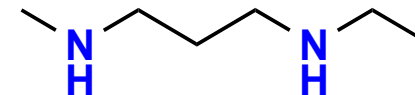
methan**amine**



2-methylprop**amine**



(*S*)-2-**amino**propanoic acid



*N*¹-ethyl-*N*³-methyl-1,3-prop**anediamine**

有機化合物の命名法(1)

○官能基と置換基の命名（置換命名法（S命名法））

官能基：主鎖の性質を表すもの（主基）（優先順位が最も高いもの）

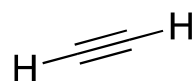
置換基：側鎖、官能基以外の置換基を表すもの

種類	化学式	官能基（接尾語）	置換基（接頭語）	優先順位
alkane	-	語幹 + ane	語幹 + yl	
alkene	-	語幹 + ene	語幹 + enyl	
alkyne	-	語幹 + yne	語幹 + ynyl	
imine	=NH	語幹 + an + imine	imino + 語幹 + 官能基	
amine	-NH ₂	語幹 + an + amine	amino + 語幹 + 官能基	
thiol	-SH	語幹 + an + thiol	sulfanyl + 語幹 + 官能基	
alcohol/phenol	-OH	語幹 + an + ol	hydroxy + 語幹 + 官能基	
ketone	-(C=O)-	語幹 + an + one	oxo + 語幹 + 官能基	
nitrile	-C≡N	語幹 + ane + nitrile	cyano + 語幹 + 官能基	
aldehyde	-CHO	語幹 + an + al	formyl + 語幹 + 官能基	
amide	-CONH ₂	語幹 + an + amide	carbamoyl + 語幹 + 官能基	
acyl halide	-COX	語幹 + an + oyl halide	haloformyl + 語幹 + 官能基	
ester	-COOR	R 語幹 + an + oate	Rの語幹 + oxycarbonyl + 語幹 + 官能基	
carboxylic acid	-COOH	語幹 + an + oic acid	carboxy + 語幹 + 官能基	

酸性度と構造

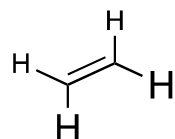
原子の電気陰性度はその混成状態に依存する。

電気陰性度の大きさ sp 混成 > sp^2 混成 > sp^3 混成



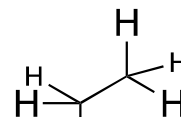
ethyn

$pK_a = 25$



ethene

$pK_a = 44$



ethane

$pK_a > 60$

電気陰性度は、原子が結合電子を引張る能力の尺度。

よって、電気陰性度の高い原子は原子核により近い結合電子を持つ。

s軌道は、p軌道よりもその原子核からの平均距離が短い。よって混成におけるs軌道の寄与が高いほど電気陰性度があがると考えられる。

原子の大きさがことなる場合は、電気陰性度の違いよりも、その大きさが酸性度へ強く影響する。

電気陰性度の大きさ $F > Cl > Br > I$

原子の大きさ $F < Cl < Br < I$

共役塩基の安定度 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

酸性度の大きさ $H-F < H-Cl < H-Br < H-I$

F^- の価電子は $2sp^3$ 軌道にあり、 Cl^- の価電子は $3sp^3$ 軌道、 Br^- の価電子は $4sp^3$ 軌道、そして I^- の価電子は $5sp^3$ 軌道にある。

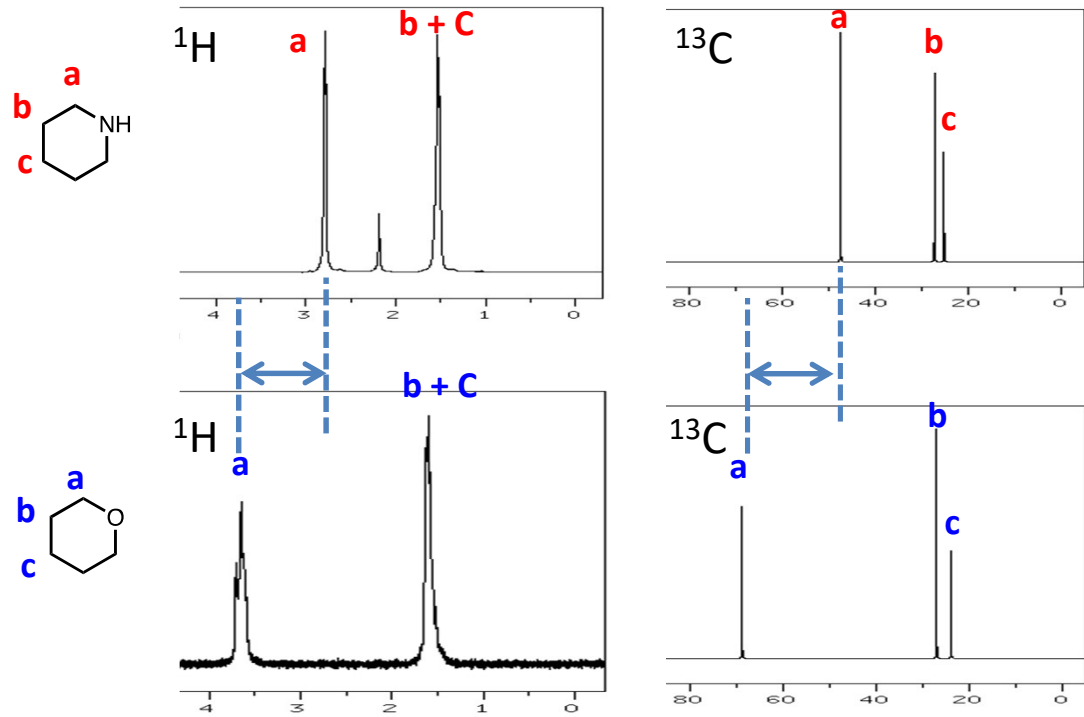
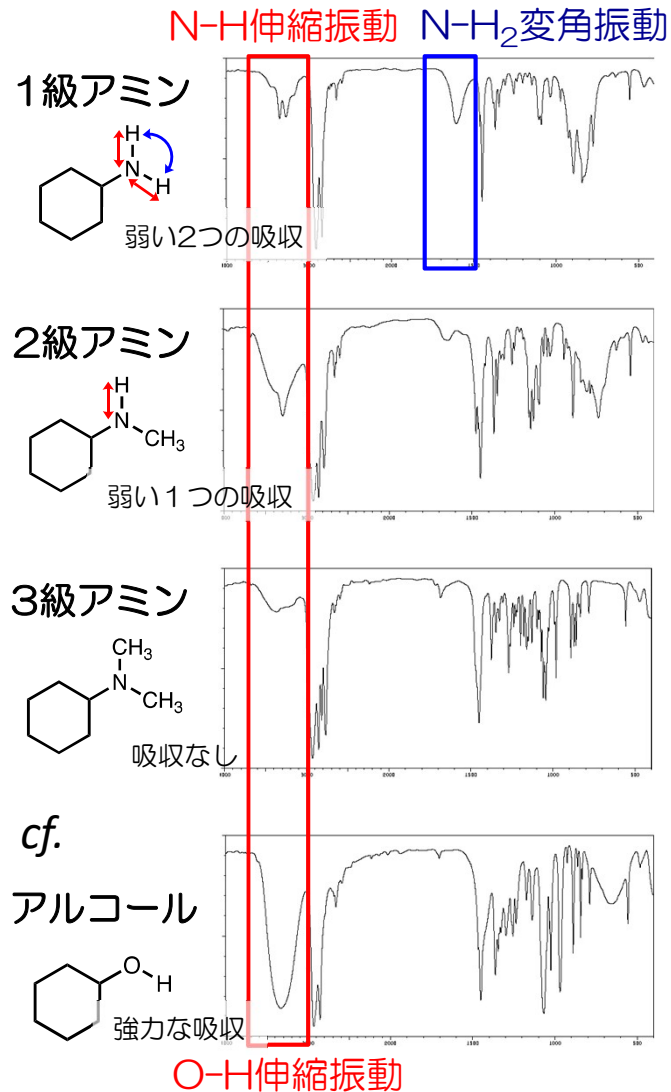
軌道の占める空間は、

$$2sp^3 < 3sp^3 < 4sp^3 < 5sp^3$$

の順に原子核から遠く広い空間を占めている。すなわち、負電荷がより広い空間に分散するために大きな原子の方がより共役塩基が安定化する。

アミノ基の分光法

アミン類は、対応するアルコール分子と異なる特徴が各種分光法の測定によって観測される。
赤外 (IR) 分光法 核磁気共鳴スペクトル



核磁気共鳴スペクトルでは、酸素に比べ窒素原子の隣接位のスペクトルが高磁場側にシフトしている。