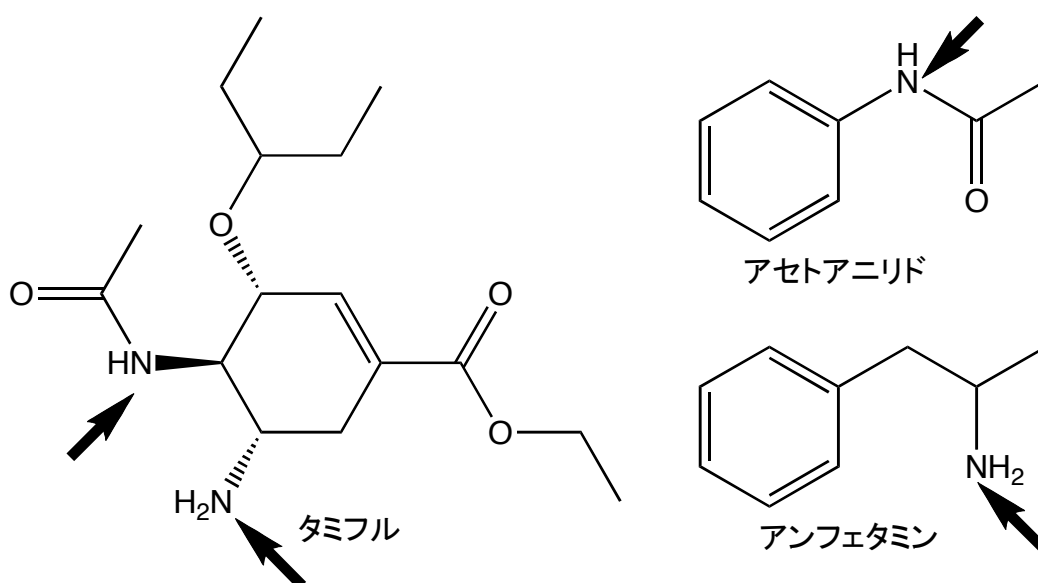


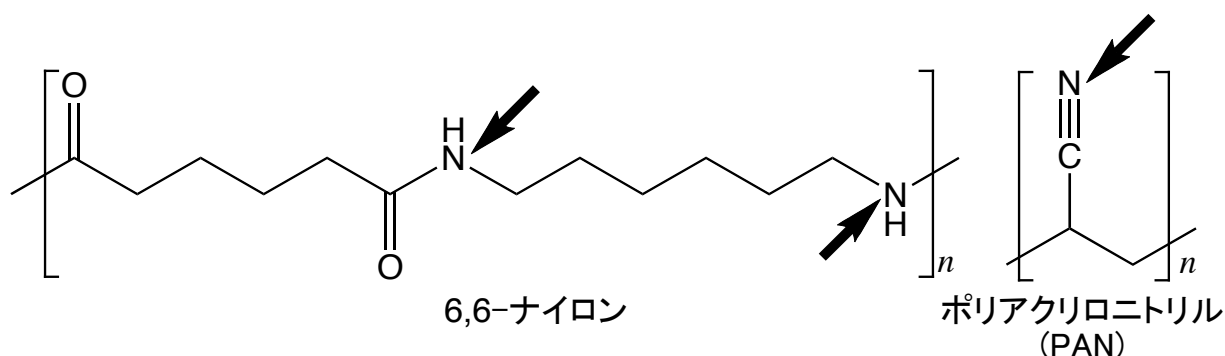
(26) 窒素を含む有機化合物

1 窒素を含む有機化合物

インフルエンザに対してはタミフルを処方される。解熱鎮痛剤としては長らくアセトアニリドが用いられてきた。欧米では覚醒剤としてアンフェタミンが違法に取引され社会問題となっている。これらの薬品はすべて窒素を含む有機化合物である。



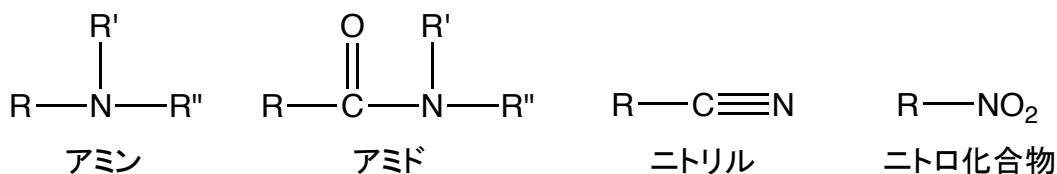
さらに窒素を含む高分子化合物は合成繊維として広く用いられている。スポーツウェアやストッキングには6,6-ナイロンが用いられている。アクリル繊維の主成分はポリアクリロニトリル(PAN)である。



このように私たちは、窒素を含む有機化合物に囲まれて生活している。また、私たちの体内にも窒素を含む有機化合物が存在している。今回は窒素を含む有機化合物への理解を深めて行こう。

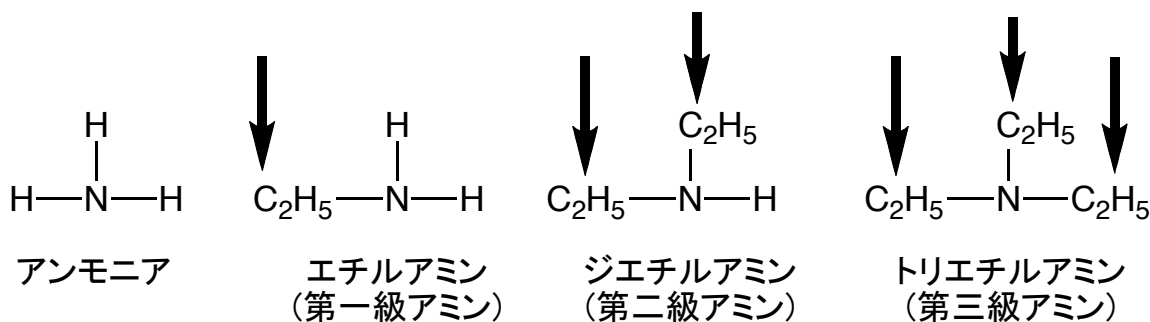
2 窒素を含む有機化合物の分類

窒素を含む有機化合物は、構造に応じていくつかのグループに分類することができる。ここでは**アミン**、**アミド**、**ニトリル**、**ニトロ化合物**の4パターンについて理解を深めて行こう。それぞれの一般的な構造式を次に示す。ここで R は任意の炭化水素基あるいは H をあらわしている。R, R', R'' は同じ場合もあるし異なる場合もある*1。



3 アミン

3.1 アミンの級数



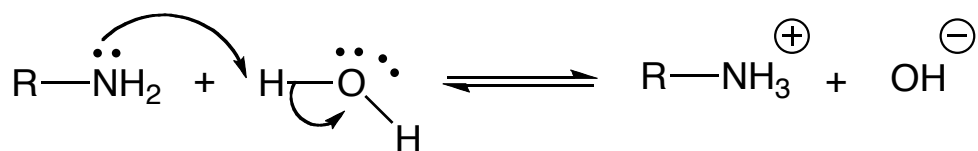
アンモニア NH_3 をもとにして、H を置換した数を**アミンの級数**と呼ぶ。エチルアミンは**第一級アミン**、ジエチルアミンは**第二級アミン**、トリエチルアミンは**第三級アミン**である*2。

3.2 アミンは弱い塩基

アンモニア NH_3 が弱い塩基であるのと同じ理由で、アミンも弱い塩基である。アミンの塩基としての強さは、R の種類と数によって異なる。

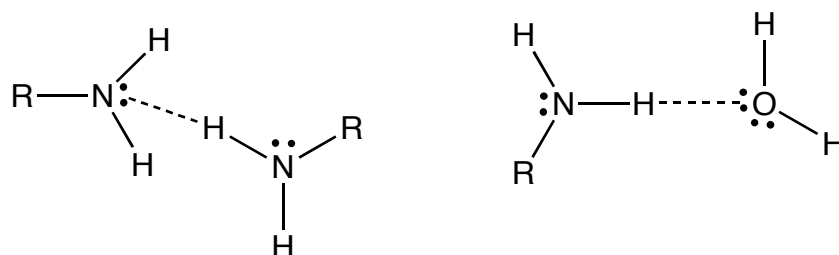
1 アミンの場合には3個のRのうち2個までがHになり得る。3個ともHになるとアンモニア NH_3 になる。ニトリルの場合にはRがHだとシアン化水素になり、これはニトリルとは呼ばない。ニトロ化合物の場合にはRがHだと亜硝酸となり、有機化合物ではなくなる。

2 アルコールの級数と同じである。

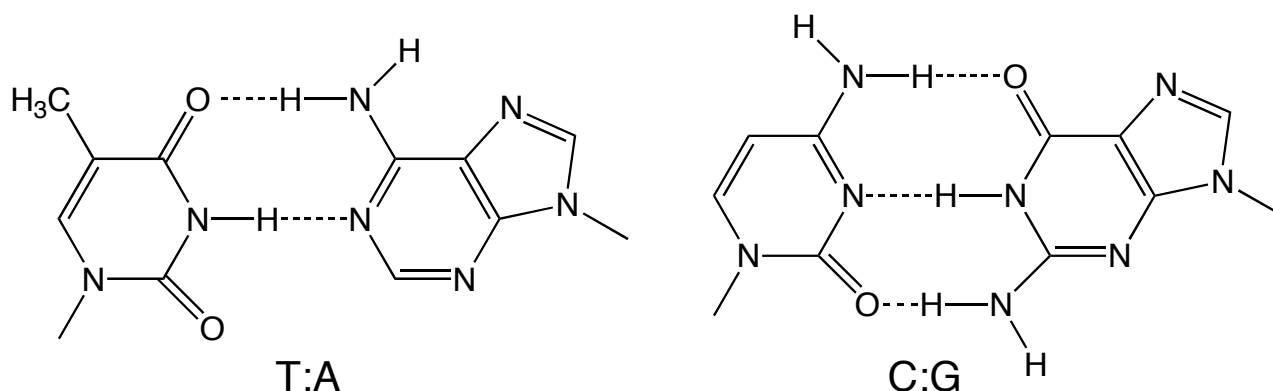


3.4 アミンの水素結合能

アミンはアミンどうしでも、また、水分子や他の極性分子との間でも水素結合を形成する。

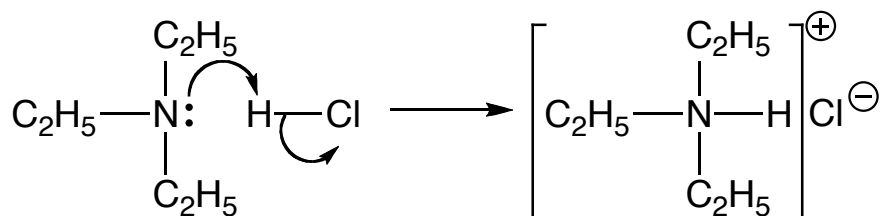


この水素結合は、生体高分子の精密立体構造を保持したり、酵素反応を穏やかな条件で確実に進行させたりする際に重要な要素となっている。たとえば DNA の二重らせん構造は、水素結合をする塩基対が積み重なることによって成り立っている。



3.5 アミンと酸との反応

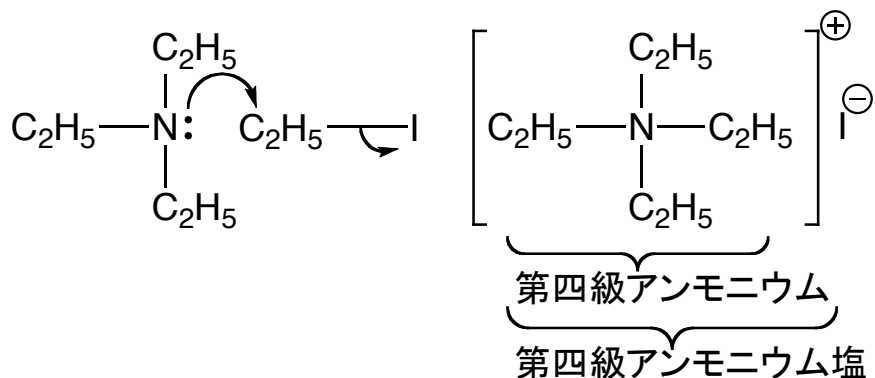
アミンは酸と反応して塩を形成する。



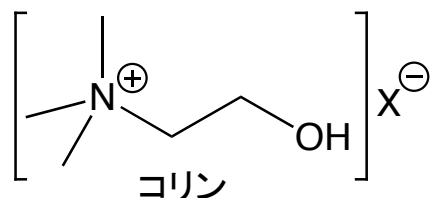
3.6 第四級アンモニウム

第三級アミンとハロゲン化アルキルが反応すると、アミンは第四級アンモニウムとなり、ハロゲン化物イオンとの間で塩を形成する。たとえばトリエチ

ルアミン(C₂H₅)₃N とヨウ化エチル C₂H₅I を反応させると次のような反応が進行する.



このタイプの化合物は私たちの体内も多数存在する. たとえば循環系と脳機能に関連する必須栄養素のひとつ**コリン**は次のような構造をしている.

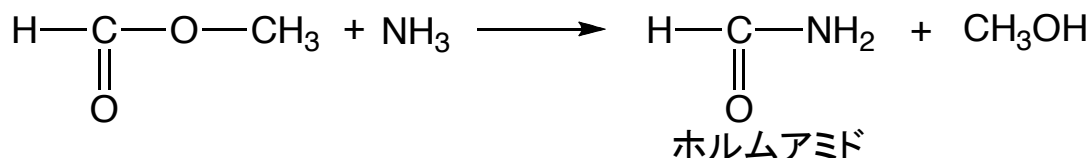


4 アミド

アミンとカルボン酸が脱水縮合したタイプの化合物が**アミド**である. ここで R, R', R'' は同じ場合もある. また, H の場合もある.

4.1 アミドの化学合成

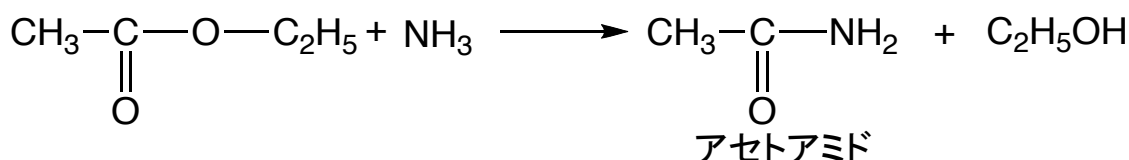
アミドを合成する際には, エステルにアミンやアンモニアを反応させる方法が用いられる. たとえばホルムアミドは, ギ酸メチル*³にアンモニアを反応させることにより工業合成されている. ホルムアミドは **RNA** を用いる生化学分析実験で用いられる.



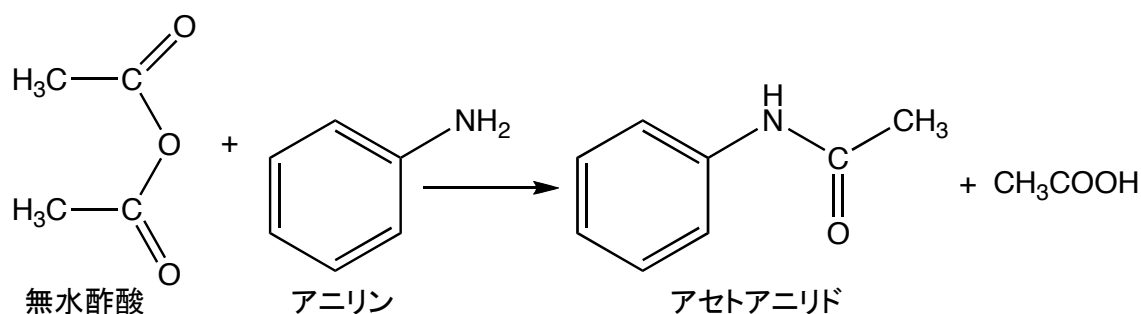
同様のしくみで, 酢酸エチルとアンモニアを反応させるとアセトアミドが得られる*⁴. アセトアミドは様々な薬品合成の出発材料となる化合物である.

³ 一酸化炭素とメタノールを反応させて工業生産されている.

⁴ 工業的には別の方法で生産されている.



酸無水物とアミンとの反応でもアミドが得られる。たとえばアニリンと無水酢酸からはアセトアニリドが合成できる。アセトアニリドは解熱作用をもつ化合物である。



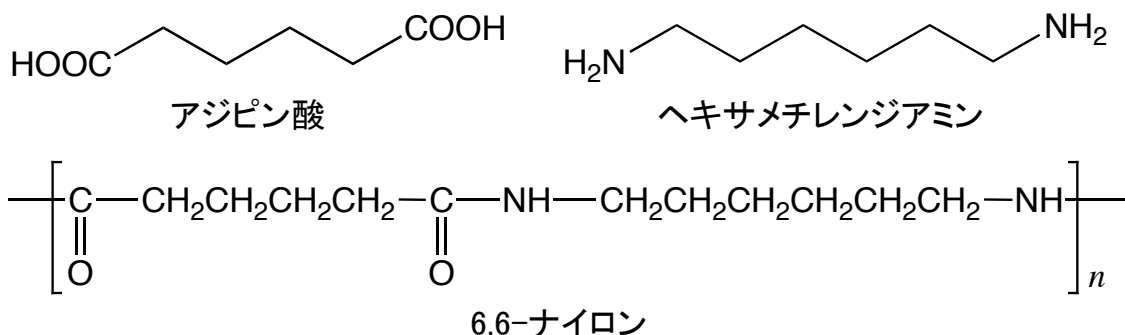
4.2 アミドの加水分解

アミドを加水分解するとカルボン酸とアミンあるいはアンモニアが得られる。たとえばホルムアミドを加水分解するとギ酸とアンモニアが生じる。



4.3 ナイロン

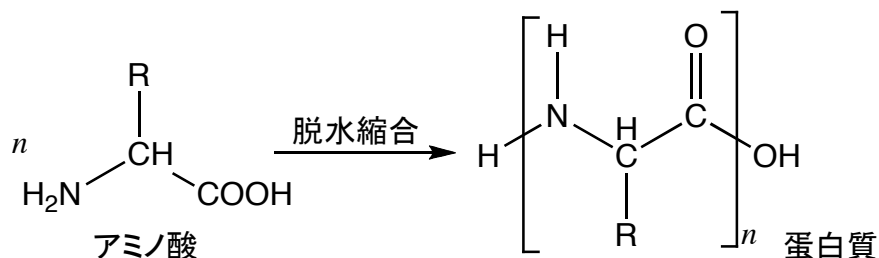
アジピン酸とヘキサメチレンジアミンを脱水縮合して合成される6,6-ナイロンは、人類が最初に開発した合成繊維である⁵。この分子内にはアミド結合が連続している。アミノ結合の繰り返りで構成されている高分子をポリアミドと呼ぶ。6,6-ナイロンは衣類やロープなどに用いられている。



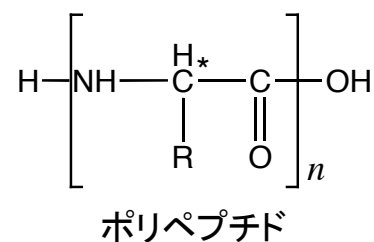
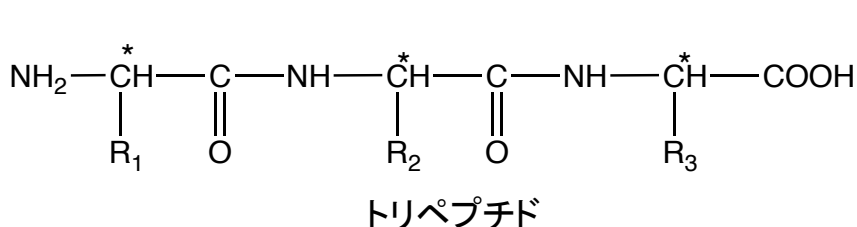
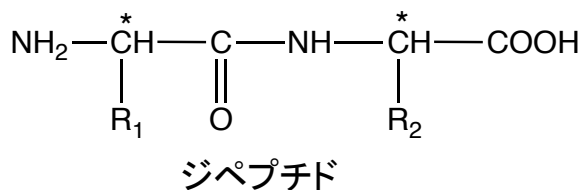
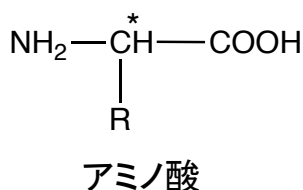
⁵ ナイロン 66 とあらわされる場合もある。

4.4 ペプチドと蛋白質

蛋白質は**アミノ酸**が脱水縮合によってつながった生体高分子である。



アミノ酸が脱水縮合してつくられる分子が**ペプチド**である。アミノ酸 2 個で**ジペプチド**，3 個で**トリペプチド**と呼ぶ。数個のアミノ酸から成るペプチドを**オリゴペプチド**，数十以上から成るものを**ポリペプチド**と呼ぶ*6。ポリペプチドのうち，特異的な立体構造と機能とをもつものが**蛋白質**である。また，アミノ酸どうしの連結によって生じるアミド結合を特に**ペプチド結合**と呼ぶことがある。蛋白質のうち，触媒としての作用をもつものは**酵素**と呼ばれる*7。蛋白質を構成するアミノ酸は 20 種類ある。これらのアミノ酸を**天然アミノ酸**と呼ぶ。図中 R がアミノ酸ごとに異なる。



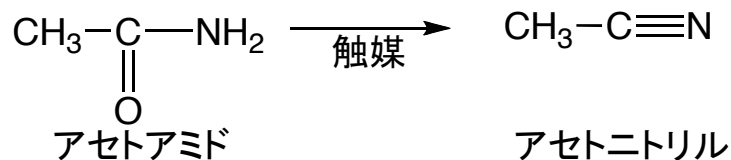
5 ニトリル

アミドを触媒存在下で脱水すると**ニトリル**が得られる。たとえばアセトアミドを脱水するとアセトニトリルが得られる*8。アセトニトリルは水と任意の割合で混合可能な溶媒であり，生化学分野の分析実験に広く用いられている。

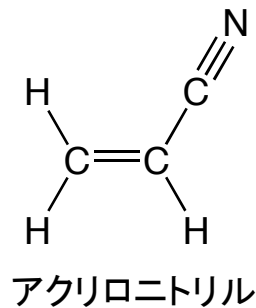
6 両者の間に厳密な境界は存在しない。

7 触媒作用を示す生体高分子が酵素である。蛋白質のほかに RNA の中にも，酵素として働くものが存在する。

8 工業的にはこの方法は使用されていない。アクリロニトリルを製造する際に

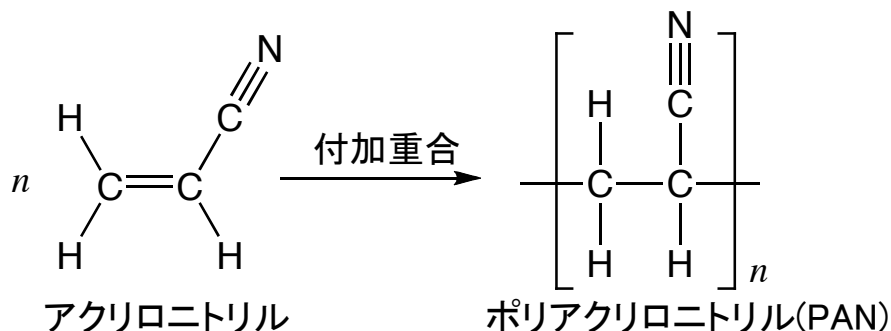


アクリル繊維の原料となるアクリロニトリルは、プロピレンと酸素とアンモニアから合成されている(ソハイオ法)。

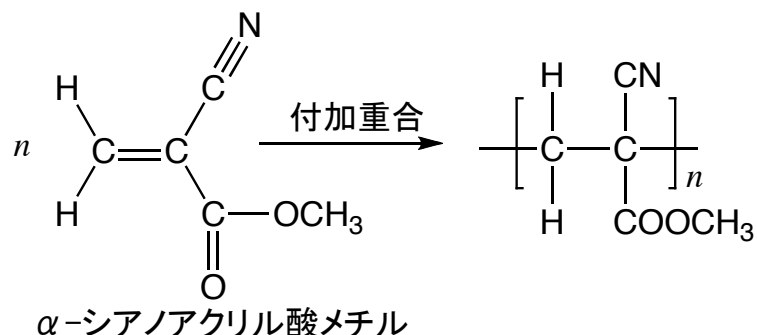


5.1 ニトリル基をもつポリマー

アクリロニトリルは付加重合によりポリアクリロニトリル(PAN)となる。PANはアクリル繊維の主成分である。



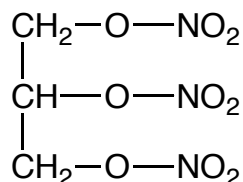
瞬間接着剤アロンアルファは α -シアノアクリル酸のエステルである。空気中の水分が反応の触媒となり、重合反応が進行する。



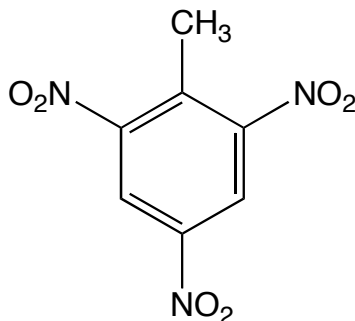
副産物として生じるアセトニトリルを回収している。

6. ニトロ化合物

ニトロ基(-NO₂)をもつ有機化合物をニトロ化合物とよぶ。爆薬でもあり狭心症の治療薬でもあるニトログリセリン*⁹や、爆発力の大きな爆薬である(TNT)はニトロ化合物である。ニトロ化合物の多くは爆発性である。



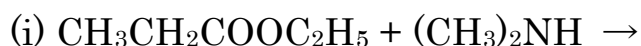
ニトログリセリン



2,4,6-トリニトロトルエン

問題

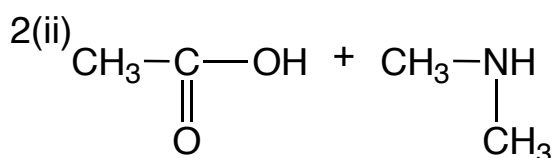
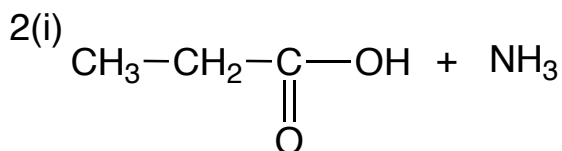
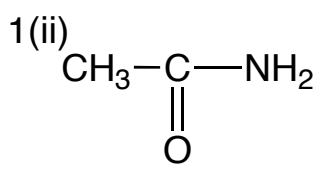
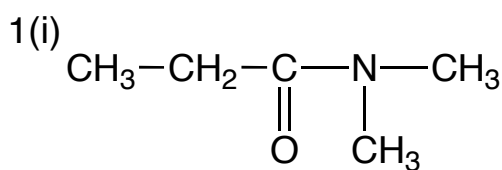
1. 以下の反応で生じるアミドの構造式を記せ。



2. 以下の加水分解反応で生じる生成物の構造式を記せ。



解答



□

⁹ ニトログリセリンは硝酸エステルというグループに分類されることもある。