高校化学 L01 第 156 講 アミドとアミド結合

この講でできるようになること

- アミドの基本構造を識別し、カルボニル炭素と窒素が直接結合した構造であることを説明できる。
- アミン、エステル、アミドの構造の違いを比較し、アミドに当てはまる条件を判断できる。
- アミド結合が形成される原子間の関係を理解するための基礎となる、カルボキシ基とアミノ基の対応を説明できる。

アミドとは何か

有機化合物では、炭素原子に結合する官能基の違いによって物質の性質が変化する。アミドはカルボン酸から考えることができる代表的なカルボン酸誘導体であり、カルボニル基 $C=O$ と窒素原子のつながりが特徴である。

アミドの中心となる構造は、カルボニル炭素が窒素原子に直接結合した $C(=O)-N$ である。このつながりを持つ化合物をアミドと呼ぶ。

©ミライコーチング

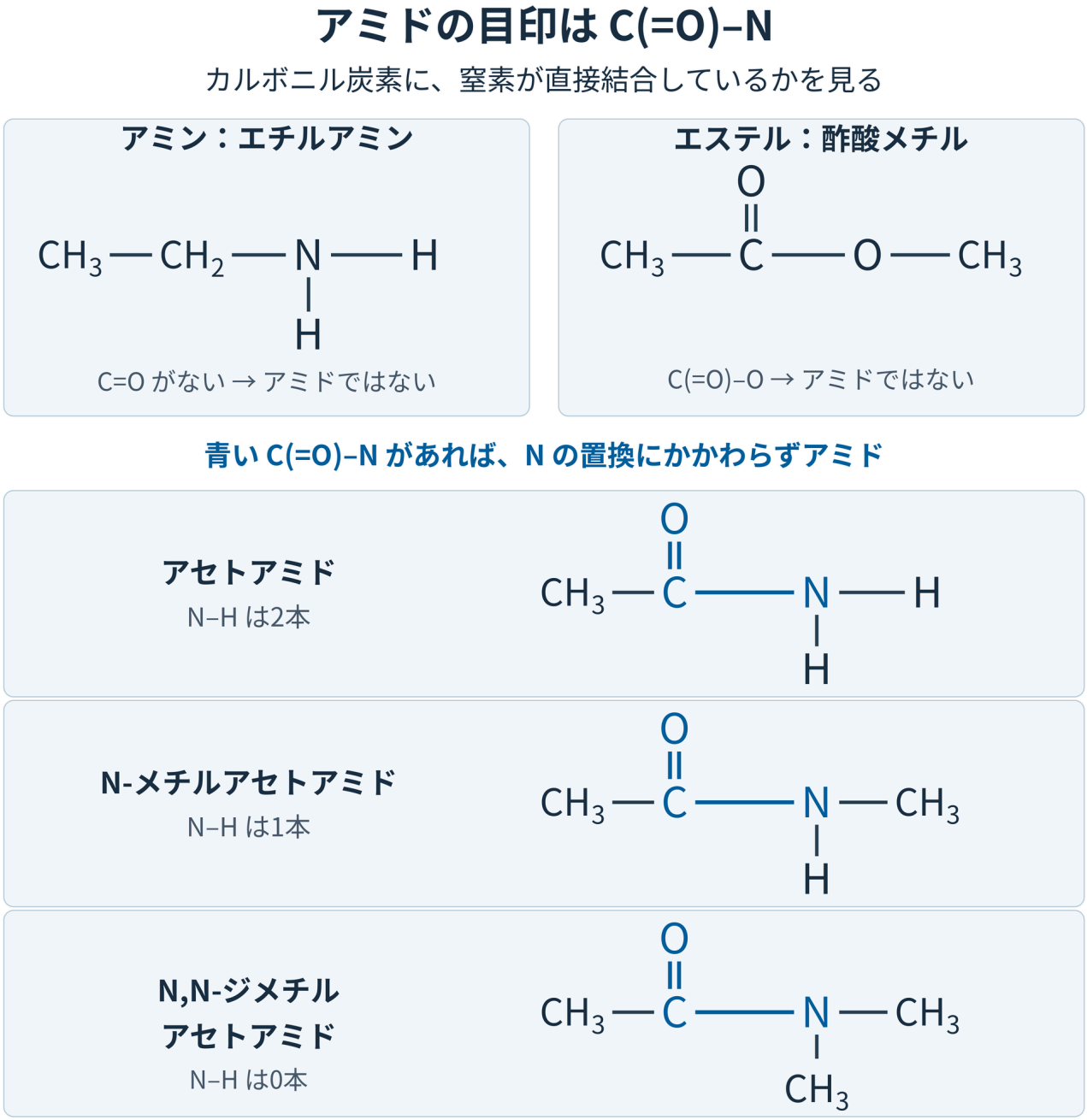

図 1　C(=O)-N を中心としたアミド構造の比較

アミドを見分けるときは、単に特定の原子があるかどうかだけで判断してはいけない。例えば、$-NH_2$ が含まれていても、カルボニル炭素と結合していなければアミドではない。

また、窒素原子を含む化合物がすべてアミドになるわけでもない。窒素がどのような原子と結合しているかを見ることが重要である。

アミド構造の識別

代表的な化合物を比較すると、アミドの特徴が分かりやすい。

アミンであるエチルアミン $CH_3CH_2NH_2$ は、窒素原子が炭素鎖に結合しているが、カルボニル基 $C=O$ を持たない。そのためアミドではない。

一方、エステルである酢酸メチル $CH_3C(=O)OCH_3$ はカルボニル基を持つが、カルボニル炭素に結合している原子は酸素である。そのため $C(=O)-N$ の構造を持たず、アミドではない。

アセトアミド $CH_3C(=O)NH_2$ は、カルボニル炭素と窒素が直接結合しているためアミドである。

さらに、窒素に結合する水素が炭化水素基に置き換わった構造もアミドに含まれる。例えば、N-メチルアセトアミド $CH_3C(=O)NHCH_3$ や、N,N-ジメチルアセトアミド $CH_3C(=O)N(CH_3)_2$ もアミドである。

アミドでは、窒素上の水素が残っているかどうかではなく、カルボニル炭素と窒素の直接結合があるかどうかで判断する。

化合物	構造	アミドか
エチルアミン	$CH_3CH_2NH_2$	アミドではない
酢酸メチル	$CH_3C(=O)OCH_3$	アミドではない
アセトアミド	$CH_3C(=O)NH_2$	アミドである
N-メチルアセトアミド	$CH_3C(=O)NHCH_3$	アミドである
N,N-ジメチルアセトアミド	$CH_3C(=O)N(CH_3)_2$	アミドである

アミドを判断するときの基本条件

アミドを識別する際は、次の順序で構造を見る。

- まずカルボニル基 $C=O$ があるかを確認する。
- 次に、そのカルボニル炭素に窒素原子が直接結合しているかを確認する。
- $C(=O)-N$ のつながりがあれば、窒素上の置換の有無に関係なくアミドである。

原子の結合数にも注意が必要である。炭素は通常 4 本の結合をつくり、酸素は 2 本、窒素は 3 本の結合を基本とする。

例えばアセトアミド $CH_3C(=O)NH_2$ では、カルボニル炭素は、隣の炭素との単結合 1 本、酸素との二重結合、窒素との単結合 1 本を持ち、結合の次数の合計は 4 となる。窒素も炭素との結合と 2 つの水素との結合を持ち、3 本の結合を形成している。

アミドの窒素は、単純なアミンの窒素と同じようには扱わない。カルボニル基と結び付いた構造によって、窒素周辺の電子の状態が変化するためである。

アミド結合の形成

カルボキシ基を持つカルボン酸は、条件によって窒素を含む化合物と結び付き、アミド構造を形成することがある。アミド形成では、カルボン酸側のカルボニル炭素と、アンモニアやアミン側の窒素が結び付いて $C(=O)-N$ の構造になる。

アミド形成を考えるときは、カルボキシ基 $-COOH$ とアミノ基 $-NH_2$ の対応を見ることが重要である。カルボン酸の $C(=O)$ の炭素と、アンモニアやアミンの窒素が結合することで、アミドの中心となる結合ができる。

アミド結合ができるまで

混ぜた段階の塩形成と、加熱による脱水を区別する

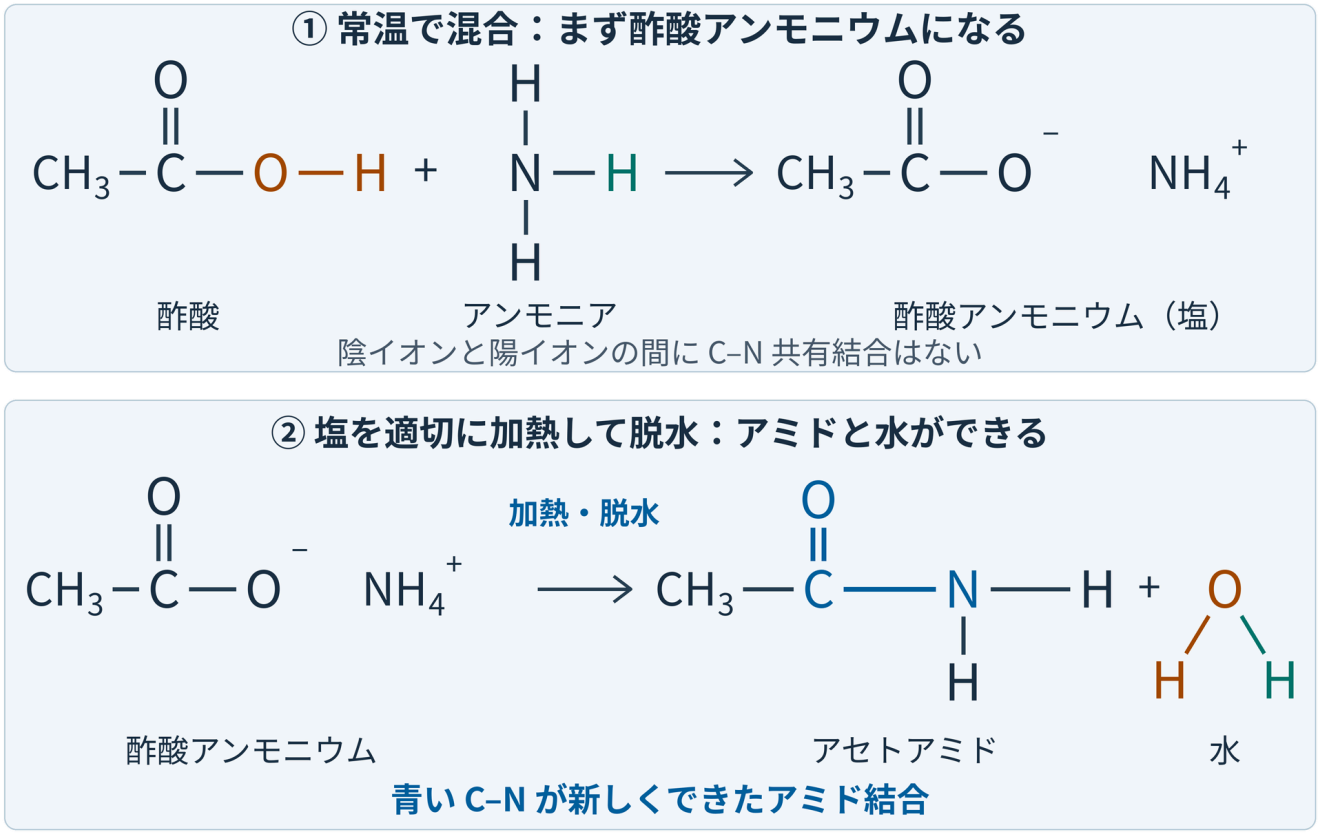

図 2　カルボキシ基と窒素からできるアミド結合

ただし、カルボン酸とアンモニアやアミンを常温で単純に混ぜれば、すぐにアミドができるわけではない。まず酸と塩基の反応として、カルボン酸の水素イオンがアンモニアへ移動し、カルボン酸イオンとアンモニウムイオンからなる塩ができる。

例えば、酢酸とアンモニアを反応させると、まず次のような塩形成を考える。

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COO^- NH_4^+$$

この段階では、まだアミドであるアセトアミド $CH_3C(=O)NH_2$ はできていない。

適切な条件で加熱し、脱水が進むと、カルボン酸側の炭素とアンモニア側の窒素が結合したアミドが形成され、水が生じる。

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3C(=O)NH_2 + H_2O$$

この式は、アミド形成における原子の対応を表した総括的な表現である。実際の反応過程では複数の段階が関係するため、この式をそのまま反応機構として考えてはいけない。

水が生じるときは、カルボキシ基側の OH と窒素側の H が、形式的に水 1 分子に対応すると考える。

アミンの場合も同様に、窒素を含む部分がカルボニル炭素と結合することで N 置換アミドができる。例えば、酢酸とメチルアミン CH_3NH_2 からは、N-メチルアセトアミド $CH_3C(=O)NHCH_3$ に対応する構造を考えることができる。

例題

例題 1

次の化合物について、アミドであるものを選び、その理由を説明せよ。

(1) $CH_3C(=O)NH_2$

(2) $CH_3CH_2NH_2$

解答・解説

(1) アミドである。

構造を見ると、カルボニル炭素に窒素が直接結合しており、$C(=O)-N$ のつながりを持つ。

$CH_3-C(=O)-NH_2$

となるため、アミドに分類される。

(2) アミドではない。

$CH_3CH_2NH_2$ は窒素を含む化合物であるが、カルボニル基 $C=O$ を持たない。そのため、カルボニル炭素と窒素が結合した $C(=O)-N$ の構造がなく、アミドではない。

例題 2

次の化合物について答えよ。

(1) 酢酸 CH_3COOH とアンモニア NH_3 を常温で混合したとき、まずできる物質を示せ。

(2) 適切な加熱脱水条件でアミド形成が起こる場合、生成するアミドの構造と、アミド結合の位置を示せ。

解答・解説

(1) まず酢酸アンモニウム $CH_3COO^-NH_4^+$ ができる。

酢酸は酸として水素イオンを与え、アンモニアは塩基としてそれを受け取る。そのため、常温で単純に混合した場合は塩形成を考える。

この段階では、カルボニル炭素と窒素が結合したアミド構造はまだ形成されていない。

(2) 生成するアミドはアセトアミドであり、構造は次のようになる。

$CH_3-C(=O)-NH_2$

アミド結合は、カルボニル炭素と窒素の間の結合である。

$C(=O)-N$

この結合がアミドの中心となる。

また、水が生じる場合は、カルボキシ基側の OH とアンモニア側の H が、形式的に水 1 分子に対応すると考える。

例題 3

酢酸 CH_3COOH とメチルアミン CH_3NH_2 が適切な脱水条件で反応してできるアミドについて答えよ。

(1) 生成するアミドの構造を、カルボニル炭素と窒素のつながりが分かるように示せ。

(2) 生成物の炭素・窒素・水素の数を確認し、窒素原子の結合数を答えよ。

解答・解説

(1) 生成するアミドは N-メチルアセトアミドである。

構造は次のように表せる。

$CH_3-C(=O)-NH-CH_3$

カルボニル炭素と窒素が直接結合しているため、中心となる部分は$C(=O)-N$である。

メチルアミン側のメチル基 CH_3 は窒素に結合したまま残るため、N 置換アミドとなる。

(2) 生成物 $CH_3-C(=O)-NH-CH_3$ では、炭素は 2 つのメチル基に由来する 2 個とカルボニル炭素 1 個の合計 3 個である。

水素は、左側のメチル基の 3 個、窒素上の水素 1 個、窒素に結合したメチル基の 3 個で合計 7 個となる。窒素は 1 個含まれる。

窒素は、カルボニル炭素との結合、メチル基との結合、水素との結合の 3 本を持つ。そのため、この窒素は基本的な結合数 3 を満たしている。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

次の化合物について、アミド、アミン、エステルのいずれであるか答え、その理由を説明せよ。

(1) $CH_3-C(=O)-NH_2$

(2) $CH_3CH_2-NH_2$

演習 2

次の化合物について答えよ。

(1) $CH_3-C(=O)-NH-CH_3$ はアミドであるか答え、その構造上の理由を説明せよ。

(2) $CH_3-C(=O)-N(CH_3)_2$ において、アミド結合がどの原子間にあるか示せ。

演習 3

酢酸 CH_3COOH とアンモニア NH_3 の反応について考える。

(1) 酢酸とアンモニアを常温で混合したとき、まず生じる物質を構造またはイオンの組み合わせで示せ。

(2) 適切な条件で加熱脱水が進み、アミドが形成される場合、生成する物質の構造と、アミド結合の位置を示せ。

演習 4

プロパン酸 CH_3CH_2COOH とメチルアミン CH_3NH_2 が適切な脱水条件で反応してできるアミドについて考える。

(1) 生成する N 置換アミドの構造を、カルボニル炭素と窒素の結合が分かるように示せ。

(2) (1)で示したアミドについて、炭素原子・窒素原子・水素原子の数を求め、窒素原子が何本の結合を持つか答えよ。

演習 5

ある生徒が「$-NH_2$ があれば必ずアミドである」と説明した。

この説明について答えよ。

(1) この説明が誤りである理由を、アミドを判断するための構造条件を用いて説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) アミドである。

構造は$CH_3-C(=O)-NH_2$であり、カルボニル炭素と窒素が直接結合した$C(=O)-N$のつながりを持つ。そのためアミドに分類される。

アミドを判断するときは、NH_2の有無だけではなく、カルボニル炭素と窒素の直接結合を確認する。

(2) アミドではない。

$CH_3CH_2-NH_2$は窒素を含む化合物であるが、カルボニル基$C=O$を持たない。そのため$C(=O)-N$の構造がなく、アミンに分類される。

窒素を含むことだけではアミドとは判断できない。

解答 2

(1) アミドである。

構造は$CH_3-C(=O)-NH-CH_3$である。

カルボニル炭素と窒素が直接結合しているため、$C(=O)-N$の構造を持つ。窒素に結合している水素の一部がメチル基に置き換わっていても、アミドである。

(2) アミド結合は、カルボニル炭素と窒素の間にある。

構造

$CH_3-C(=O)-N(CH_3)_2$では、

$C(=O)-N$のうち、カルボニル炭素と窒素の間の$C-N$結合がアミド結合にあたる。

窒素に結合しているメチル基の数や、水素が残っているかどうかはアミド判定の条件ではなく、カルボニル炭素と窒素の直接結合が重要である。

解答 3

(1) 常温で混合した場合、まず酢酸アンモニウムが生じる。

反応は酸と塩基の反応として考え、

$CH_3COOH+NH_3\rightarrow CH_3COO^-NH_4^+$となる。

酢酸の水素イオンがアンモニアへ移動し、カルボン酸イオンとアンモニウムイオンからなる塩が形成される。この段階では、まだカルボニル炭素と窒素が結合したアミド構造はできていない。

(2) 適切な条件で加熱脱水すると、アセトアミドが形成される。

生成物の構造は、$CH_3-C(=O)-NH_2$である。

アミド結合は、カルボニル炭素と窒素の間の$C(=O)-N$の結合である。

このとき水が生じる場合は、正味の原子対応としてカルボキシ基のOHと窒素側のHが水 1 分子に対応すると考える。

解答 4

(1) 生成する N 置換アミドは N-メチルプロパンアミドであり、構造は$CH_3CH_2-C(=O)-NH-CH_3$である。

プロパン酸側のカルボニル炭素と、メチルアミン側の窒素が結合しているため、中心部分は$C(=O)-N$となる。

(2) 構造$CH_3CH_2-C(=O)-NH-CH_3$

について原子数を確認する。

炭素は、左側のエチル基の 2 個、カルボニル炭素の 1 個、窒素に結合したメチル基の 1 個を合わせて 4 個である。

酸素はカルボニル基の酸素 2 価の 1 個である。

窒素は 1 個である。

水素は、左側の CH_3 が 3 個、CH_2 が 2 個、窒素上の H が 1 個、窒素に結合した CH_3 が 3 個で、合計 9 個である。

また、窒素はカルボニル炭素との結合、メチル基との結合、水素との結合の 3 本を持つため、窒素の基本的な結合数を満たしている。

解答 5

(1) 誤りである。

$-NH_2$ があるだけではアミドとは判断できない。アミドであるためには、窒素がカルボニル炭素に直接結合した $C(=O)-N$ の構造を持つ必要がある。

例えば、エチルアミン

$CH_3CH_2NH_2$は $-NH_2$ を持つが、カルボニル基 $C=O$ がなく、カルボニル炭素と窒素の結合もないためアミドではない。

したがって、アミドの判断では NH_2 の有無ではなく、カルボニル炭素と窒素のつながりを確認する。