

# 1 章 有機化学の基礎—有機化合物の分類, 官能基, 命名法

有機化学 (Organic Chemistry) の有機とは、「生物 (organism) に由来する」ことを意味する。かつて、有機化学は生物が生産する物質を研究する学問であった。天然物である油脂、ロウ、デンプン、糖、アルコール、色素などをつくるには生命力が必要であると考えられていた。ところが、1828年にドイツのヴェーラー (Wöhler, F.) は、無機化合物のシアン酸アンモニウムを加熱することにより、有機化合物の尿素を合成した。このため、旧来の有機化学の定義は書き換えられねばならなくなった。



図 1-1 無機化合物より有機化合物の合成

また、有機化合物の骨格には1個以上の炭素原子 (C) を含み、したがって、有機化学は「**炭素化合物の化学**」ともよばれる。有機化学者は医薬、香料、農薬、塗料、食品、プラスチック、繊維などの複雑かつ有用な化合物を合成してきた。今日、知られている有機化合物は数千万種にも達すると推定される。現代社会において、有機化合物は我々の日常生活の隅々まで行き渡っている。この章では最初に有機化合物の分類と官能基、構造式の書き方について解説し、命名法について学ぶ。

## 1・1 有機化合物の分類

今日まで膨大な数の有機化合物が産出され、作りだされて来ており、さらに日々、新たな有機化合物が見出されたり、合成されたりしている。生物を形態的特徴から系統的に分類しているように、これら多くの有機化合物を扱うために幾通りかの構造的特徴をとらえて分類している。先に述べたように、有機化学は炭素の化学と定義することができるので、1) 炭素骨格の違いに着目する分類法、2) 官能基による分類法があげられる。また、自然界に存在する天然有機化合物は生合成経路の違いによっても分類される。

### (1) 炭素骨格による分類

図 1-2 に示したように炭素骨格の特徴に従い分類される。**鎖式化合物**は文字通り炭素骨格が鎖のようにつながった構造をしている。飽和鎖式炭化水素はブタン ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) のような構造の化合物であり枝分かれするものもある。不飽和鎖式炭化水素は1-ブテン ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ) のように鎖式骨格の中に二重結合や三重結合を含む化合物である。**環式化合物**は文字通り環になった化合物であり、脂環式化合物はシク

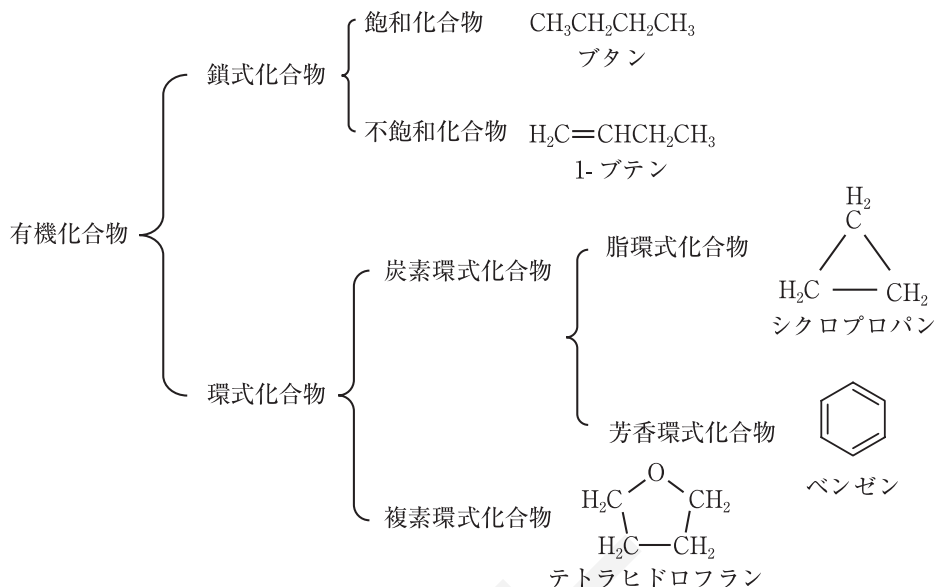


図 1-2 炭素骨格の特徴

表 1-1 有機化合物の官能基

官能基の構造	官能基	化合物分類名
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	炭素炭素二重結合	アルケン
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	炭素炭素三重結合	アルキン
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—F}(\text{Cl, Br, I}) \\ \diagdown \end{array}$	フルオロ (クロロ, ブロモ, ヨード)	ハロゲン化合物
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—OH} \\ \diagdown \end{array}$	ヒドロキシ基 (水酸基)	アルコール
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—O—C} \\ \diagdown \end{array}$	エーテル	エーテル
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—SH} \\ \diagdown \end{array}$	チオール基	チオール
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	アミノ基	アミン
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—CN} \\ \diagdown \end{array}$	シアノ基	ニトリル
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$	ニトロ基	ニトロ化合物
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—SO}_3\text{H} \\ \diagdown \end{array}$	スルホ基	スルホン酸
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$	カルボニル基	アルデヒド, ケトン
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	カルボキシル基	カルボン酸
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{O—C} \end{array}$	アルコキシカルボニル基	エステル
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	アミド基	アミド

## 3章 有機反応のしくみ

有機化合物を構成する原子のつながり方には、様々な組み合わせが可能である。さらに官能基の多様性も考えると、有機化合物が示す性質や反応がかなり広範囲におよぶことは容易に想像できよう。しかし、だからと言って有機化学を単に覚える科目ととらえて、範囲が広すぎてとても難しい学問だと思ってしまうのは早計であろう。有機化学を支える反応のしくみが分かり、電子の動きになじんでくると、有機化学を系統的に眺められるようになる。反応は電子の動きである。つまり電子の動きを考えられるようになれば、これからますます発展する有機化学やライフサイエンスの世界に踏み込み理解するための、基礎体力のようなものを身につけることができる。そのために設けられたこの章では、有機反応の理解に必要なことばをひとつひとつ解説しながら、しっかり身につけておきたい基本概念を提供する。

### 3・1 有機反応の反応機構による分類

**有機反応機構**とは、ある基質が試薬の作用により生成物に変化するまでの反応の進行状態をいう。基質は試薬と反応して反応中間体、または遷移状態を経て生成物になるが、反応過程で生じる反応中間体は出発物質の共有結合の開裂により生成する。共有結合の開裂様式は2つあり、この共有結合の開裂の仕方の違いにより、反応機構も異なってくる。結合の開裂様式はラジカル中間体を生じる**均等開裂**（ホモリティック開裂）と、陽イオンや陰イオンの中間体を生じる**不均等開裂**（ヘテロリティック開裂）に分けられる。ラジカル中間体を経て進む反応を**ラジカル反応**といい、イオン中間体を経て進む反応を**イオン反応**とよぶ。いずれの反応機構で進行するかは出発物質の構造、反応試薬の種類、反応条件に依存する。また、Diels-Alder（ディールス-アルダー）反応のような反応は協奏反応とよばれ、反応中間体が存在しない反応機構で進行する。

#### 3・1・1 均等開裂

共有結合の電子を等しく分け合い開裂する様式を**均等開裂**とよび、開裂した化学種の双方に電子を1個持った**ラジカル**（radical）または**フリーラジカル**（遊離基）とよばれる中間体を生成する。ラジカルは反応中間体の1つであり、反応性に富む。また、このラジカルが持つ1個の電子を**不対電子**とよぶ。

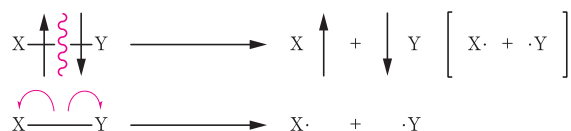
#### 3・1・2 不均等開裂

不均等開裂とは、開裂する際に一方にのみ結合電子が所属するように開裂し、**アニオン**（anion）と**カチオン**（cation）などのイオンを生じさせる開裂様式をいう。X-Y分子のXとYに電気陰性度の差があれば、結合電子対に片寄り、すなわち分極を生じ、電気陰

性度の強い方が結合電子対をもつように開裂してアニオンとなり，他方がカチオンとなる。したがって X と Y の電気陰性度の差が大きいほど X-Y 間の結合電子対に大きな片寄りができ，結合が開裂してイオン反応を起こしやすくなる。

生じたアニオンで  $C^-$  のように中心炭素に陰電荷をもつものを**カルボアニオン** (carbanion) とよび， $C^+$  のように中心炭素に陽電荷をもつものを**カルボカチオン** (carbocation) とよぶ。

1) 均等開裂



2) 不均等開裂

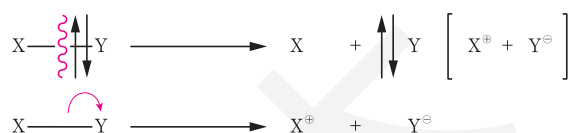


図 3-1

## 3・2 反応の形式と試薬

### 3・2・1 反応の分類

有機反応は，基質に試薬を作用させたとき，基質が受ける変化の様式の違いにより次の4種類に大別される。

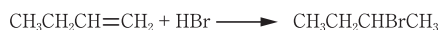
(1) **置換反応** (substitution reaction)

基質中のある原子または原子団が試薬の原子や原子団と交換される反応。



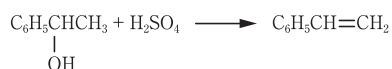
(2) **付加反応** (addition reaction)

基質中の不飽和結合に試薬の原子あるいは原子団が結合する反応。



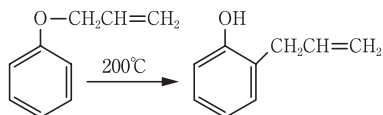
(3) **脱離反応** (elimination reaction)

基質から原子または原子団が脱離して不飽和結合を生じる反応。



(4) **転位反応** (rearrangement reaction)

基質中の原子または原子団が，基質分子内の他の位置へ移動した生成物を与える反応。



### 3・2・2 反応試薬

先に述べたように、関与する反応種の違いによりラジカル反応とイオン反応に大別されるが、イオン反応にかかわる試薬は次の2つに分けられる。

#### A 求核試薬

基質中の陽電荷を帯びた位置を攻撃し、結合できる電子をもっている試薬  $X^-$  ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ),  $OH^-$ ,  $RO^-$ ,  $CN^-$ ,  $R_3CO^-$  などの陰イオン、あるいは  $ROH$ ,  $RSH$ ,  $RNH_2$  などの非共有電子対をもったものがこれに相当する。**求核試薬**の関与する反応を求核反応とよぶ。

#### B 求電子試薬

基質の電子密度の大きい部分と反応し、基質からの電子を受け取ることでより新たな結合を生じさせるか、電子密度が大きい位置に配位して反応を開始する試薬を**求電子試薬**という。求電子試薬には  $H^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $SO_3H^+$  などの陽イオンや  $BF_3$ ,  $AlCl_3$  などの電子を受け入れることのできる空の軌道を持った**ルイス酸**がある。求電子試薬の関与する反応を求電子反応とよぶ。

### 3・2・3 化学反応における平衡と速度

#### (1) 平衡とエネルギー図

始原系である A と B が反応し、生成系で C と D が生じる。この両者の間に平衡が成り立っているとす。始原系から生成系への反応とその逆反応は同時に起こっているが、平衡が完結していると始原系と生成系の濃度比は変わらない。この平衡の状態を出発物質 A, B と生成物 C, D の濃度の比 ( $K$  は平衡定数) で表す。

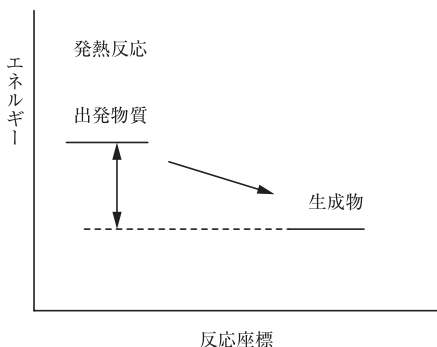
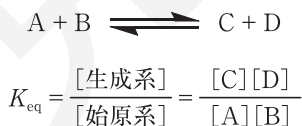


図 3-2

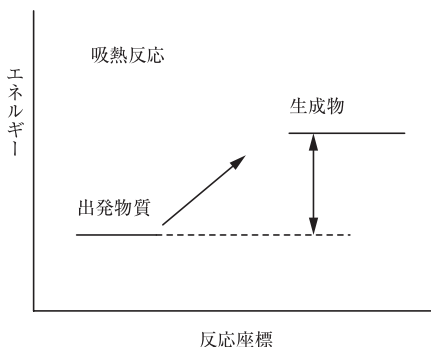


図 3-3

図 3-2 と図 3-3 は始原系と生成系のエネルギーの関係を表しており、縦軸はエネルギー、

## 4 章 有機化合物の性質と反応

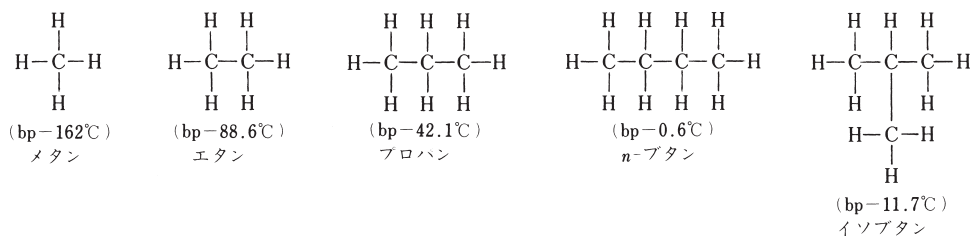
基礎的な事柄ばかり見ていると、教科書に登場する有機化合物は紙面にそっと置かれていっただけに感じられるかも知れない。しかし前述のように、有機化学は生物が生産する物質が主役となり、発展してきたのである。生物があらゆるところで物質生産能力を獲得して進化し、ここまで生き延びて来たことからわかるように、その生命活動をささえる有機化学は、もっと動的で広がりのあるものである。この章では、これまで身につけた基本を足がかりに、いよいよ有機化合物の多様性やその特性へと歩を進める。有機化合物はいろいろな構造をもち、構造が様々な性質を裏付けることによって、人間生活に有用な物質やその原料にもなり、生命活動の原動力にもなっている。この章では、有機化合物の大きなグループごとに、その特徴を順に見ていこう。

### 4・1 飽和炭化水素

炭素と水素の元素だけの組み合わせで構成される化合物を総称して炭化水素 (hydrocarbon) とよぶ。飽和炭化水素の中で、鎖式の炭化水素は**アルカン** (alkane) とよばれ、 $C_nH_{2n+2}$  の一般式で表される。他方、環式の炭化水素は**シクロアルカン** (cycloalkane) とよばれ、1 個の環を持っているものは一般式  $C_nH_{2n}$  で示される。

#### 4・1・1 アルカン

アルカンはパラフィン族炭化水素ともよばれる。最も簡単なアルカンはメタン ( $CH_4$ ) で、おもに汚泥中の有機物がメタン菌により分解されて生じるが、ウシや羊などの家畜の胃からも放出される。メタンは天然ガスや石油井ガスの主成分であり、水素ガス、メタノールの製造や種々の有機化合物の合成原料として利用される。またメタンは近年、 $CO_2$  の 20 倍もの温室ガス効果を示す物質としても注目されている。エタン ( $C_2H_6$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、 $n$ -ブタン、イソブタン (いずれも  $C_4H_{10}$ ) なども天然ガスや石油井ガス中に少量含まれ、合成原料としてまた燃料として広く用いられる。



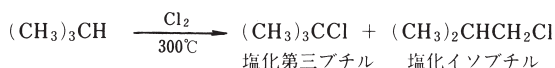
これらはいずれも常温でガスであるが、高位の**同族体** (homologue) も多数知られて

おり、直鎖アルカンでは  $C_5 \sim C_{17}$  のものは常温で無色液体、 $C_{18}$  以上は無色固体である。

### (1) アルカンの化学的性質

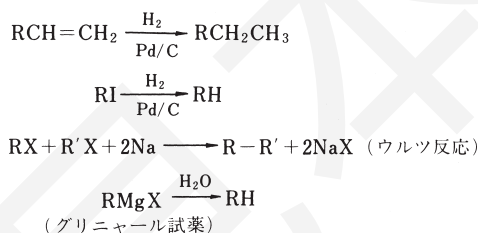
アルカンは一般に反応性に乏しく、酸やアルカリにおかされにくく、酸化、還元などの反応にも抵抗するが、特定の反応条件下では種々の誘導体を生成する。

例えばハロゲン化は光照射、加熱、触媒の存在などによって起こり、モノ置換体と共にジ、トリなどの多ハロゲン体も副生する。水素原子の置換のされやすさはメチン、メチレン、メチルの順になっており、イソブタンは  $300^\circ\text{C}$  で塩素化すると主生成物として塩化第三ブチルをあたえる。



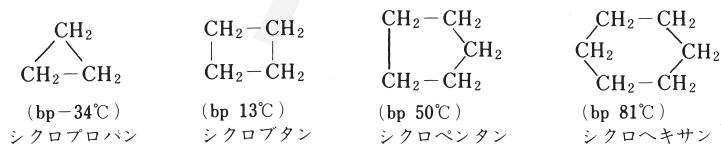
### (2) アルカンの一般合成法

アルカンは、不飽和炭化水素やヨウ化アルキルをパラジウムを触媒として水素で還元する方法（**接触還元**）、ハロゲン化アルキル（臭化物またはヨウ化物）にエーテル中で金属ナトリウムを作用させる**ウルツ（Wurtz）合成法**、**グリニャール（Grignard）試薬**（後述）に水を作用させる方法、その他の方法によって合成される。



## 4・1・2 シクロアルカン

簡単なシクロアルカンとして、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンが重要であり、シクロプロパンを除いて分子内の各炭素は同一平面上にはない。



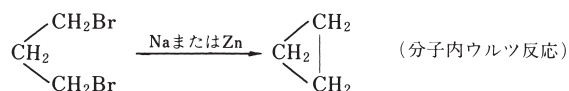
シクロヘキサンはいす型と舟型の2種類の立体配座を持つことが可能であるが、これらは早い速度で互いに転換しており、実際には立体障害の少ないいす型の方がずっと安定であって、常温で平衡混合物は専らいす型として存在する。

### (1) シクロアルカンの化学的性質

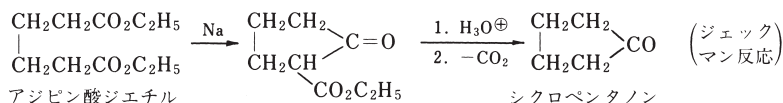
低位のシクロアルカンは環の開裂を起こしやすく、シクロプロパンは臭化水素や臭素によって開裂を受け、それぞれ臭化 *n*-プロピル、1,3-ジブロモプロパンを生成する。シクロペンタン以上の高位のシクロアルカンでは環開裂を起こさず、置換化合物が得られ、これらの化学的性質は前述のアルカンのそれに酷似している。

## (2) シクロアルカンおよびその誘導体の一般合成法

脂肪族環式化合物は、パラフィンの $\alpha, \omega$ -ジハロゲン誘導体の分子内ウルトツ反応による方法、ジカルボン酸エステルの分子内クライゼン (Claisen) 縮合を利用したジエックマン (Dieckmann) 反応による方法、共役ジエンと $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物とのディールス・アルダー (Diels-Alder) 反応その他によって合成される。また、芳香族化合物を接触還元すると比較的容易に六員環化合物が得られる。

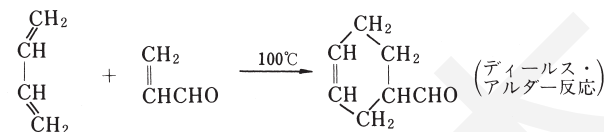


1,3-ジブロモプロパン



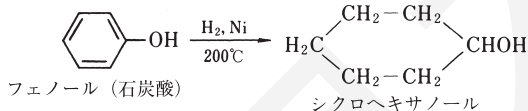
アジピン酸ジエチル

シクロペンタノン



1,3-ブタジエン アクロレイン

テトラヒドロベンズアルデヒド



フェノール (石炭酸)

シクロヘキサノール

### 有限なる資源～石油

19世紀後半、石炭から石油へエネルギー転換が進み、石油時代が到来した。石油は石炭に比べて単位重量あたりの発熱量が大きく、輸送や貯蔵も容易である。このため石油は社会の基盤を担う重要な資源となり、現在年間40億t近く生産されている。

石油は、地下に堆積した生物遺骸が数百万年を経て液体状の炭化水素に変化した化石燃料の一種である。地下資源としての石油は中東や北米など限られた地域に分布する。石油は事実上有限の資源であり、現在の消費量では今世紀後半までに枯渇すると言われる。石油代替エネルギーとして天然ガスの用途拡大やメタンハイドレートの資源開発などが進められているが、石油に代わるエネルギーはまだみつからない。

採掘した石油は、分留によって沸点の近い成分毎に分けられ、さらに精製して様々な石油製品が作られる。ガソリンは燃料に使われる石油製品の1つであり、沸点が30～200℃の炭化水素の混合物で、揮発性が高く着火しやすい。しかし自動車などのレシプロエンジンでは、着火しやすいガソリンを使うと安定したエンジンの回転が得られない(これをノッキングという)。そこでノッキングが起りにくいガソリンの性質をオクタン価～ガソリンに含まれるイソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)とn-ヘプタンとの混合量に占めるイソオクタンの割合～という指標で表す。日本ではオクタン価96以上のガソリンをレギュラー、98～100をハイオクとして販売している。オクタン価の高いガソリンは着火しにくい特性をもつが、燃焼によって得られる熱エネルギーはオクタン価に関わらず同じである。



## 6章 有機分析のしかた

自然界の分子をあつかう天然物化学では、物質の構造や機能について調べることが出発点となる。しかし、天然物の多くは混合物として存在しており、そのままでは構成成分の化学的性質について調べることができない。このため、混合物を分離し、目的の成分を精製する必要がある。この操作を**単離** (isolation) という。単離した物質に質量分析や各種分光分析を行うことで、その化学構造を決定できる。本章では、**有機分析化学**で一般に使用する (1) 分離・精製法、(2) 同定・構造決定法の基礎を概説する。

### 6・1 分離・精製

混合物から物質を分離する場合、物質の**相変換**を利用する方法か、2相間での物質分配の差を利用する方法がよく用いられる。相変換を利用する方法には、沈殿生成、蒸留、昇華、融解、結晶化などがある。この方法では、混合物が存在する相から目的の物質を含む相に変換することで分離・精製を行う。一方、物質分配の差を利用する方法には**溶媒抽出法**、**クロマトグラフィー**などがある。ここでは、この2つの方法について概説する。

#### 6・1・1 溶媒抽出法

化学物質はそれぞれの溶媒に対して固有の溶解度をもっている。溶媒への物質溶解は“like dissolves like”とよばれるように、極性の高い物質 (表 6-1) は極性の高い溶媒 (表 6-2) に、極性の低い物質は極性の低い溶媒にそれぞれ良く溶ける。液体または固体の混合物に溶媒を接触させ、その溶媒に溶けやすい物質を選択的に分離する方法を溶媒抽出法とよぶ。

溶媒抽出法では、水とヘキサンのような互いに混じり合わない二相系での物質分配 (溶解) の差を利用して混合物を分離することがよく行われる。この場合、水に溶けやすい物質は下層 (水層) へ、ヘキサンに溶けやすい物質は上層 (ヘキサン) へそれぞれ分配される。分液ロートを使うことで、平衡状態となった2つの層を分離することができる。混合物から同じような性質の物質を分離することを**分画**、分離した物質の一群を**画分** (fraction) とよぶ。混合物を水に分散させ、ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム…と極性の異なる溶媒の順に二相系をつくって溶媒抽出をおこなうと、構成成分を段階的に分画することができる。

水に溶けにくい有機化合物がイオン性置換基 ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  など) をもつ場合、pHによっては化合物が  $\text{H}^+$  を放出あるいは  $\text{H}^+$  と結合してイオン化し、水に溶けるようになる。溶媒抽出法では、水層に酸または塩基を加えることで、酸性または塩基性物質を塩

表 6-1 官能基の極性

官 能 基	極 性
炭化水素 R-H	低 ↓ 高
ハロゲン化合物 R-X	
エーテル R-O-R'	
エステル R-COO-R'	
ケトン R-CO-R'	
アルデヒド R-CHO	
アミド R-CON	
アミン R-NH <sub>2</sub>	
アルコール R-OH	
フェノール Ar-OH	
カルボン酸 R-COOH	高

表 6-2 溶媒の極性

溶 媒	極 性
ヘキサン	低 ↓ 高
シクロヘキサン	
四塩化炭素	
ベンゼン	
クロロホルム	
ジクロロメタル	
ジエチルエーテル	
酢酸エチル	
アセトン	
アセトニトリル	
エタノール	
メタノール	
水	
酢酸	

に変え、選択的に水層へ抽出することができる。図 6-1 では、低極性有機溶媒に溶解した試料に 3% の塩酸水溶液を加えると、塩基性物質が陽イオンとなって水層に分離される。有機層には酸性物質と中性物質が残る。この有機層に 3% の炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、強酸性物質が陰イオンとなって水層に分離される。有機層には弱酸性物質と中性物質が残る。この有機層に 3% の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、弱酸性物質が陰イオンとなって水層に分離される。中性物質は最後まで有機層に残る。

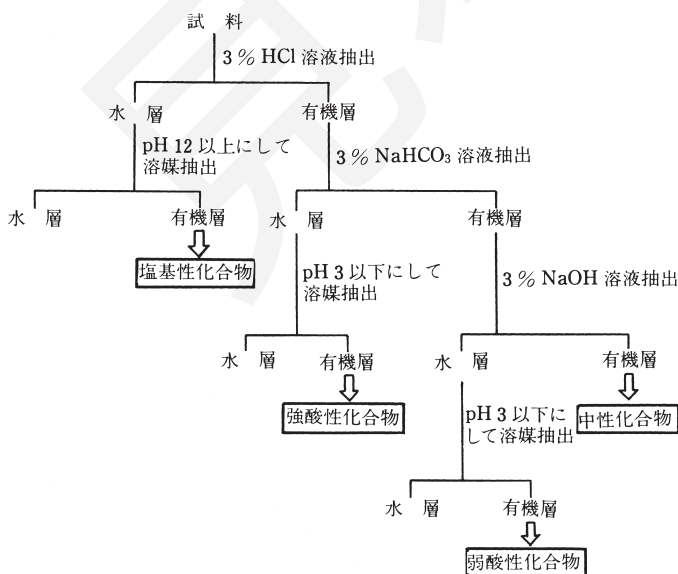


図 6-1 有機塩基、酸および中性化合物の分画

### 6・1・2 クロマトグラフィー (chromatography)

クロマトグラフィーとは、支持体に結合している**固定相**とその間隙を自由に動ける**移動相**からなる二相系に混合物をおき、各成分が両相へ分布するときの相互作用の差を利用し

て物質を分離する方法である。固定相支持体の形状によって、カラムクロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィーに分類される。移動相に気体を用いるものをガスクロマトグラフィー、液体を用いるものを液体クロマトグラフィーとよぶ。液体クロマトグラフィーのなかで、高速、高圧の移動相を用いて分離効率を高めたものを高速液体クロマトグラフィーとよぶ。

物質分離に利用する相互作用を**分離モード**という。この種類から、分配クロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィー、サイズ排除クロマトグラフィーなどに分類される。クロマトグラフィーを行う装置を**クロマトグラフ** (chromatograph)、分離結果をチャートに表したものを**クロマトグラム** (chromatogram) という。

### (1) カラムクロマトグラフィー (column chromatography, CC)

カラムクロマトグラフィーでは、円筒形のカラムに充填剤を充填し、有機溶媒、水、塩溶液や緩衝液などの液体を移動相に用いて、目的成分をその充填剤の分離モードにしたがって分離・溶出する方法である(図6-2)。

充填剤には、吸着モードを利用するアルミナ、シリカゲルなどの吸着剤(表6-3)や、分配モードを利用するオクタデシルシリル化(ODS)シリカゲル、イオン交換モードを利用するイオン交換樹脂、サイズ排除モードを利用する多孔性樹脂などが用いられる。分離モードにおいて、固定相の極性が移動相より高い場合を**順相**、固定相の極性が移動相より低い場合を**逆相**とそれぞれよぶ。順相ではシリカゲルを固定相、ヘキサンや酢酸エチルを移動相に用い、脂溶性物質の分離を行う。逆相ではODSシリカゲルを固定相、水やアセトニトリル、メタノールを移動相に用い、水溶性物質の分離を行う。

試料はカラム上部の充填剤に含浸させ、上から移動相を流下させて試料の展開、分離を行う。移動相の組成を変えないで溶出する方法を

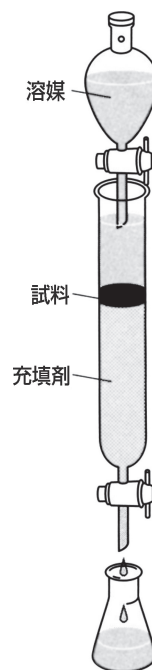


図6-2 カラムクロマトグラフィー

表6-3 吸着剤の吸着力

吸 着 剤	吸着力
セルロース	↓ 小         大
デンプン	
リン酸カルシウム	
炭酸カルシウム	
シリカゲル	
フロリジル	
アルミナ	
活性炭	
活性マグネシウム	