

右田俊彦 著

コンパクト有機化学

右田俊彦 著

コンパクト有機化学

丸善株式会社

著者の略歴

現職 群馬大学工学部応用化学科 教授、理学博士
昭和 26 年東京大学理学部化学科卒業、東京大学理学部助
手を経て、昭和 37 年群馬大学工学部に赴任、現在に至
る。

コンパクト 有機化学

定価 2,400 円

昭和 59 年 6 月 25 日 発行

©1984

著 作 者 ^{みぎ}右 ^た田 ^{とし}俊 ^{ひこ}彦

発 行 者 海 老 原 熊 雄

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目 3 番 10 号

印刷 日東紙工株式会社・製本 交通製本株式会社

3043-2919-7924

序 文

本書は、化学を専攻としない理科系の大学学部学生のための有機化学概論、あるいは化学を専攻する学生の初段階教育において、2単位程度で有機化学の全般的基礎を与えるためのコンパクトな教科書を目途として書かれたものであり、およそ次のような観点に立っている。

1. 結合論や反応論の説明は、物質の性質を大づかみに整理するのに必要な最小限度とした。近年の多くの教科書には、これらの概念が大幅に取り入れられているのが一般的である。しかしこのために、教科書が大部になり、初学者にとって必ずしも学習しやすい形でなくなり、化合物の性質を大まかに把握することが困難になっているように思われる。ここでは、化学反応の駆動力となる化合物の潜在的性能を説明するにとどめ、反応論の詳細はあえて割愛した。それらの学習は、有機化合物一般の初歩的認識が得られてから行ってもよいと考えたからである。

2. 有機化学は官能基の化学であり、官能基の存在と、そのおかれている化学的環境によって化合物の性質が支配されているという実体を会得させるため、官能基の性質を、飽和炭素に結合する場合と不飽和炭素に結合する場合に分類して取り上げ、両者間の比較に重点をおいた。

3. ある族の化合物群について、一般的製法、性質が列記されるのが通常の教科書の記述法であるが、製法は各原料の性質の認識が整った上での工夫であると考えられるので、一般的製法は各章では触れず、後章にまとめて表式した。保護基の利用など巧緻な事項は、より高度のことと考え、本書では扱っていない。

4. 各章で学習した内容と関連のある化合物や事項を章末に取り上げた。生活に関連の深い化合物や、日常によく聞くとと思われる事項をできるだけ取り上げたつもりである。

5. 化合物の性質から構造（立体構造を含めて）を推定することは、有機化学における最も伝統的かつ典型的思考である。その一端の例として、ブドウ糖の構造を（Fischer の仕事を含めて）取り上げた。

6. 化学的性質だけでなく、揮発性、水溶性、スペクトルなどの物理的性質も、物質の認識の側面であるので、これらについても簡単に触れた。

以上のように、本書は有機化学全般を 200 ページに解説した、いわば第一近似の有機化学であり、また読みやすくするために術語の英語付記も省略した。

初学者のための有機化学についての著者の意図するところは上述のようであるが、意図が各紙面にゆきとどいているかどうか心配である。種々のご批判、ご注意を心から歓迎したい。終りに、本書刊行にあたって丸善株式会社出版事業部の方々のご好意とご尽力に厚く感謝する次第である。

昭和 59 年 初夏

著 者

学生のための序

有機化学では物質を構造式で表わす。有機化学の学習は構造式に慣れることである。ある構造式を見て、その物質の性質を大ざっぱに予見できれば慣れたといつてよい。本書は構造式に慣れるための、着眼点と考え方を全編を通じて解説したつもりである。1章においては、構造式のもつ意味をよく理解した上で、官能基と呼ばれる構造式中の部分に着目し、それらのもつ機能について、大まかに理解してほしい。2章以降では官能基のもつ機能を具体的に示している。それらの多くは1章で学んだ概念から理解しうる。ある官能基をもつ種々の物質について、官能基の機能を自ら反応式を書いて確認してほしい。これには章末の問題が役に立つと思う。このようにして、およそ100種の有機化合物の式と名称と、数十種の反応にまず馴染んでほしい。その結果、“カメノコを見ると頭が痛くなる”人が少しでも減れば著者の目的の大半は達成されたことになる。

9章では有機化合物分子を立体的に眺めることを学習する。立体構造の違いによる物質の性質の差が天然を支配している驚異を感じとってくれば幸いである。10章では有機化合物をつくるのに、2～8章で学んだことが役に立つことを示した。その意味で、2～8章の総復習になる。最後の章で、有機化合物のスペクトルから、有機化合物の構造について、どのようなことがわかるかを簡単に解説した。

本書の各章は、それぞれの章にある事項の序説のようなものである。さらに詳しく勉強したい読者は、より大部の教科書、参考書を読んでほしい。本書はそれらを読むためのガイドブックである。

著 者

目 次

1 基 本 概 念	1
1.1 有機化合物を無機化合物と分けて学ぶ理由	1
1.2 有機化合物を表わす式	3
1.3 有機化合物にはどのようなものがあるか	7
1.4 官能基が化学的性質の担い手になるのはなぜか	10
C, H 以外の原子の存在(12) 多重結合の存在(15) 有	
機化合物の反応に関する記述(21) 物質の物理的性質と分	
子間力(24)	
1.5 有機化合物の名称	27
問 題	31
2 炭 化 水 素	33
2.1 飽和炭化水素	33
アルカン(33) シクロアルカン(36)	
2.2 二重結合をもつ炭化水素	38
アルケンおよびシクロアルケン(38) ジエン(45)	
2.3 三重結合をもつ炭化水素	46
2.4 芳香族炭化水素	48
2.5 共鳴という考え方	55
芳香族性(55) 1,4-付加(58)	
2.6 関 連 事 項	58
石油および油田ガス(58) 石 炭(60)	

	ビニル重合体(60) ゴム(61) テルペン(61)	
問 題		63
3 ハロゲンをもつ化合物		65
3.1 飽和炭素にハロゲンが結合している化合物		65
3.2 不飽和炭素にハロゲンが結合している化合物		70
3.3 Grignard 試薬の反応		71
3.4 関 連 事 項		73
	ハロゲン化物の用途(73) 有機フッ素化合物(73) 有機 ケイ素化合物とシリコン(74)	
問 題		76
4 水酸基をもつ化合物		77
4.1 飽和炭素に水酸基が結合している化合物(アルコール)		77
4.2 不飽和炭素に水酸基が結合している化合物		82
4.3 関 連 事 項		85
	エタノール(85) 多価アルコール(86) フェノール(87) 多価フェノール(89) SH 基をもつ化合物(89) ステロ イド(90)	
問 題		90
5 エーテル結合をもつ化合物		93
5.1 エーテル		93
5.2 関 連 事 項		96
	溶媒としてのエーテル(96) エチレンオキシド(97) —S— 結合をもつ化合物(98)	

問 題	99
6 アミノ基をもつ化合物	101
6.1 ア ミ ン	101
6.2 ジアゾニウム塩の反応	107
6.3 関 連 事 項	109
アミノ基以外の含窒素官能基をもつ化合物(109) 窒素を 含む複素環化合物(111) アルカロイド(111) 有色有機 化合物と染料(113)	
問 題	114
7 カルボニル基をもつ化合物	115
7.1 アルデヒドとケトンに共通な化学的性質	117
7.2 α -水素をもつカルボニル化合物に特有の反応	119
7.3 アルデヒドに特有の反応	121
7.4 関 連 事 項	122
有用なカルボニル化合物(122) カルボニル基をもつその 他の化合物(123)	
問 題	125
8 カルボキシル基をもつ化合物	127
8.1 カルボン酸	127
8.2 カルボン酸誘導体	131
酸塩化物(131) 酸無水物(132) エステル(133) ア ミド(135)	
8.3 関 連 事 項	136

油 脂(136)	ろ う(138)	セッケンと洗剤(138)	
ヒドロキシ酸とアミノ酸(140)	縮重合(144)		
問 題		145	
9 立 体 化 学		147	
9.1 立体異性体		147	
9.2 光学異性体		149	
旋光性(150)	立体配置の表わし方(151)	立体配置の命名法(153)	複数の不斉炭素をもつ化合物(155)
光学活性体を得る方法(157)	不斉炭素をもたない光学異性体(159)		
9.3 幾何異性体		160	
9.4 配座異性体(回転異性体)		162	
9.5 反応の立体化学		165	
トランス付加とシス付加(166)	不斉炭素上の置換反応(168)		
9.6 ブドウ糖(D-グルコース)の構造		169	
ブドウ糖の構造式(170)	ブドウ糖の立体配置(171)	糖の環状構造(175)	
9.7 関連事項		177	
光学異性体の D, L 表示(178)	炭水化物(179)	タンパク質(181)	核 酸(182)
問 題		185	
10 有機化合物の製法		187	
10.1 アルカンの製法		187	
10.2 アルケンの製法		188	

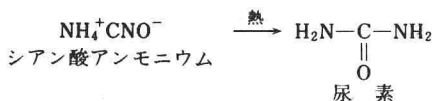
10.3	アルキンの製法	188
10.4	芳香族炭化水素の製法	189
10.5	ハロゲン化アルキルの製法	189
10.6	ハロゲン化アリールの製法	189
10.7	アルコールの製法	190
10.8	フェノールの製法	190
10.9	エーテルの製法	191
10.10	アミンの製法	191
10.11	アルデヒドの製法	192
10.12	ケトンの製法	192
10.13	カルボン酸の製法	192
10.14	カルボン酸誘導体の製法	193
問 題		193
11	有機化合物のスペクトル	195
11.1	電磁波とそのエネルギー	195
11.2	紫外および可視スペクトル(UV スペクトル)	196
11.3	赤外線スペクトル(IR スペクトル)	197
11.4	核磁気共鳴スペクトル(NMR スペクトル)	197
問 題		201
索 引		203

基 本 概 念

1.1 有機化合物を無機化合物と分けて学ぶ理由

今日われわれが有機化合物とよんでいる物質のうち、かなりの数の物質を有史以前から人類は、天然とくに動植物界から採り出して、生活の役に立てていた。砂糖や油脂、発酵アルコールや酢、色素、その他の薬物がその例である。Lavoisier が燃焼の本質を明らかにして以来 (1778 年)、これらの物質は、燃焼させることによって、比較的数少ない元素 (C, H, O, N など) から構成されていることがわかった。一方、これらの物質は生物やその残骸からしか得ることができなかったのもので、Berzelius によって有機化合物と名づけられ (1808 年)、これらの物質は塩類などを初めとする無機の、すなわち無生物由来の物質からはずり得ないと信じられていた。

1828 年、Wöhler が無機化合物であるシアン酸アンモニウムを熱して有機化合物である尿素をつくることに成功し、有機化合物と無機化合物を仕切っていた“生命力”という障壁は取り除かれた。



それにもかかわらず、今日なお有機化合物を無機化合物と区別して扱う化学が成立しているのは、有機化合物のもつ特性に基づいている。

有機化合物はその構成元素の種類が少ないにもかかわらず、きわめて多種多様でその数も多く(300~400万種)、組成は複雑なものが多い。また、有機化合物は比較的低い融点、沸点をもち、熱に対して弱い通性をもつ。さらに、有機化合物の化学反応は、しばしば緩慢であり、副反応を伴うことが多い。これらの特殊性は、有機化合物が炭素原子を含む分子性物質であることに起因する。

すべての物質は原子の集合体であり、その集合様式によって、金属結合性物質、イオン結合性物質、共有結合結晶物質および分子性物質に分類できる。前三者では、結晶に含まれるすべての原子が金属結合、イオン結合あるいは共有結合で集合しており、これらには分子の概念があてはまらない。これに対して分子性物質では、原子は共有結合によって分子を形成し、分子が弱い分子間力によって集合している。すなわち、この世にある物質を原子の集合様式によって分類し、そこで有機化合物の占める位置を示すと次のようになる。

物質	非分子性物質	金属結合性物質	金属	無機物質
		イオン結合性物質	食塩、その他無機の塩類	
		共有結合結晶物質	ダイヤモンド、石英	
	分子性物質		{ 水素、水、アンモニア、塩化水素 有機化合物	有機物質

有機化合物は分子性物質であるがゆえに、低い融点沸点をもち、分子の破壊を必要とするその反応は強い共有結合が切断されるため比較的遅く、また他の共有結合の切断を伴って副反応を引き起こしやすい。

一方、有機化合物は分子性物質のなかで、炭素の化合物であるという特殊性をもっている。

有機化合物の多種多様性は、炭素原子が4価の共有原子価をもち、しかも炭素原子どうしがいくつも結合して連鎖を形成することができるためである。このようにしてみると、有機化合物を他の種類の物質と区別し、その挙動を炭素化合物以外の分子性化合物、たとえば水、アンモニア、ハロゲン化水素などと関連させて、把握しようとするのは理のあることといえよう。

有機化学の発展は、天然にあって生物の生存に重要な役割を果たしている有機化合物の探索と合成によって、また一方、石油、石炭を炭素資源とする巨大な化学産業によっても刺激されてきた。学問的には、きわめて多様な有機化合

物分子の構造の解明と、構造と物理的・化学的性質がどのような関係にあるのかを明らかにすることを中心に発展し、構造と性質の関連に関する理論的研究も進展した。1981年の福井謙一博士のノーベル賞受賞は、博士のこの理論分野における功績によるものである。応用面では、われわれの生活にとって必須の材料となっている合成繊維、合成ゴム、プラスチックの高分子有機化合物をはじめ、染料・医薬・農薬の製造開発にも有機化学は寄与している。

1.2 有機化合物を表わす式

化学では、物質を元素記号を用いた化学式で表わす。物質を式で表わすには、式と物質が1:1の対応をすることが必要である。この目的のために有機化学では通常、構造式または示性式が用いられる。ある未知の有機化合物の構造式を得るには、まずその実験式、ついで分子式を知らなくてはならない。

a. 実験式

ある量の有機化合物を完全燃焼させて、その炭素を二酸化炭素、水素を水に変え、生成した二酸化炭素と水の量をはかることによって、有機化合物中に含まれていた炭素および水素の重量パーセントを知ることができる（この有機化合物の元素分析法は1831年Liebigの発明によるものであり、これ以後、有機化合物の組成に関する認識は飛躍的に進歩した）。有機化合物が窒素、ハロゲン、硫黄などの原子を含むときも、それぞれ適当な方法によって、その重量パーセントを知りうる。酸素はその他の原子種の重量パーセントの和を100%から引いて求めることが多い。このようにして得た成分元素のパーセントを各元素の原子量で割ると、構成元素の原子数の比が整数比として求められる。この数比を添字としてつくった化学式を実験式という。

【例】 C, H, Oを含むある有機化合物の元素分析値がC=39.85%, H=6.85%とすると, C, Hの値よりO=53.30%が得られる。原子数比は

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{O} &= 39.85/12 : 6.85/1 : 53.30/16 = 3.32 : 6.85 : 3.33 \\ &= 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

であるので、実験式は CH_2O である。

実験式は有機化合物分子を形成している元素の原子数比を表わしているだけであり、同じ実験式をもつ化合物は無数に存在するので、物質と実験式とは1:1の対応をしない。

b. 分子式

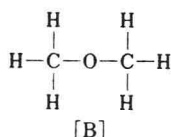
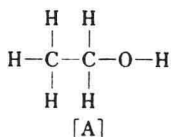
分子式は、化合物分子を構成する元素の原子数を表わす。したがって[実験式]_nとなるべきであり、実験式のわかった化合物の分子量をはかることによって求まる。分子量は、その化合物の蒸気密度をはかる方法、またある媒質に化合物を溶かしたときの融点降下度、沸点上昇度をはかることによって求めることができる。

実験式が CH_2O である物質の分子量が60であれば、分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ である。

有機化合物には異なる物質でありながら、同じ分子式をもつ場合がきわめて多い。したがって、分子式も物質と一般には1:1の対応をしないから、有機化合物を表わす式としてはやはり不適当である。同じ分子式をもつ異なる化合物を、互いに異性体であるという。異性体が存在するのは、分子を構成する元素の原子数は同じでも、これらの原子を結合させる組合せがいく通りかあるからである。

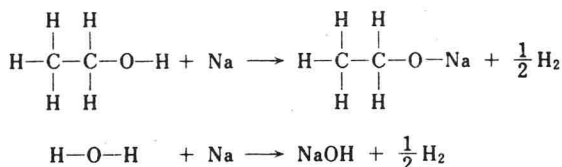
c. 構造式

構造式は、分子を構成する原子の種類と数のみならず、それらの結合関係をも表わす。すなわち、どの原子とどの原子が結合しているかを示している。炭素原子は4価、水素は1価、酸素は2価、そして窒素は3価の原子価をもつとして、分子式から可能なすべての結合関係を探ることができる。たとえば、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ の分子式に対して次の二つの構造式が書ける。



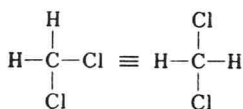
実際、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ を分子式とする化合物は2種類(エタノールとジメチルエーテル)存在する。どちらの化合物にどちらの構造式を与えるかは、それらの化合

物の性質から判断しうる。後に述べるように、化合物の性質は含まれる結合の種類によって左右されるからである。エタノールに金属ナトリウムを加えると、速やかに水素が発生し、ナトリウムエチラート $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ が生ずる。一方、ジメチルエーテルはナトリウムと反応しない。この事実から、エタノールの構造式は A であろうと推察しうる。金属ナトリウムは、 $\text{O}-\text{H}$ 結合しかもたない水 ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) と激しく反応して水素を発生し、水酸化ナトリウムを与える。エタノールが金属ナトリウムに対して似た反応を起こしたことは、エタノールが水と同様に、 $\text{O}-\text{H}$ 結合をもつこと、したがって構造式は A であることを示唆する。



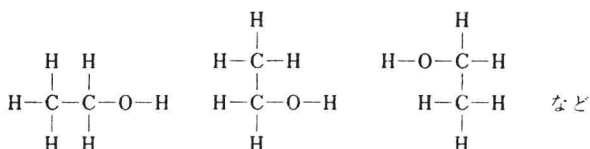
ナトリウムと反応しないジメチルエーテルには、 $\text{O}-\text{H}$ 結合をもたない構造式 B を与えるのが合理的である。このほかにも、両化合物の構造式を支持する種々の物理的・化学的性質が観察されるが、それらは後の 4, 5 および 11 章で学ぶであろう。有機化学の大事な仕事は、分子に含まれる結合の種類と物質の物理的・化学的性質の関連を明らかにすることであるといっても過言ではない。

このようにして導かれた構造式は、たいていの有機化合物とほぼ 1:1 の対応をする。そこで、有機化学では物質を表わすのに、一般には構造式を用いる。先にも述べたように、構造式は分子中の原子の結合関係を表わす。しかし、構造式は分子中の原子の空間的配列を表わすものではないことに注意しよう。たとえば、分子式 CH_2Cl_2 のジクロロメタンの構造式は下の 2 式のいずれで表わしてもよい。



もし構造式が分子中の原子の空間配列を表わしているとすれば、この 2 式で

は塩素原子の相対位置が異なるので同一の式とはいえない。しかし、構造式はそのような空間的配列を表わすのではなく、結合関係だけを表わすのであるから、2式のもつ意味はともに“炭素原子は2個の水素原子と2個の塩素原子とに結合している”ことのみであり、この点では両式は同一視される。この例からわかるように、構造式においては同一の炭素原子に結合する原子または原子団の位置はどのように取り替えてもよい。上述のエタノールの構造式は次式のどれで表わしてもよいことになる。



このように、結合関係を式で表わす方式は、1858年 Kekulé や Couper によって提唱され、それ以来、有機化合物の構造と性質の関連についての認識は急速に進歩した。

これまで示した構造式では、原子を結ぶ結合を価標で示してあるが、より複雑な化合物を表式するためには、これでは煩雑である。結合関係が明らかにわかる程度に価標を省略しても、構造式としての役目は果たしうる。たとえば、エタノールは $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ 、ジメチルエーテルは $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ と書くことができる。このように簡潔化した構造式を示性式とよぶことがあるが、とくにこれらを区別せず示性式を含めて構造式とよぶことが多い。ただし、分子中に二重結合や三重結合がある場合は、これらの結合は示性式においても省略しないで書く。たとえば、プロピレンの示性式は $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ である。

また、有機化合物の炭素原子連鎖の骨格を強調するために、化学記号を用いずに、炭素—炭素の結合線だけで物質を表わすことがある。この表示法はとくに環状骨格をもつ有機化合物を表わすのに便利である。たとえば、シクロヘキサンやベンゼンは次のような六角形で表わすのがふつうである。この場合、各頂点は炭素原子と、それに結合している水素原子を表わしている。