

第1章 序論

1. 1 この授業の内容

- 有機化学とは
  - 身の回りの有機化合物
- 有機化合物の分類
  - 炭素
  - 官能基
- 有機化合物の反応
  - 官能基の変換
  - 炭素－炭素結合の形成と切断
- 現代有機化学の理論
  - 有機電子論
  - フロンティア軌道論

1. 2 元素存在度

太陽系 H, He, O, C, Ne, N, Mg, Si, Fe  
90.99, 8.87, 0.078, 0.033, 0.011, 0.010, 0.004, 0.0033, 0.0029

地殻（表1）

生物（表2）

表1 地殻の元素存在度

|           |           |  |  |  |  |  |           |  |  |  |  |           |            |           |           |            |  |
|-----------|-----------|--|--|--|--|--|-----------|--|--|--|--|-----------|------------|-----------|-----------|------------|--|
| H<br>0.14 |           |  |  |  |  |  |           |  |  |  |  |           |            |           |           |            |  |
|           |           |  |  |  |  |  |           |  |  |  |  | C<br>0.02 | N<br>0.002 | O<br>46.4 |           |            |  |
| Na<br>2.4 | Mg<br>2.5 |  |  |  |  |  |           |  |  |  |  | Al<br>8.2 | Si<br>28.2 | P<br>0.11 | S<br>0.03 | Cl<br>0.01 |  |
| K<br>2.9  | Ca<br>4.2 |  |  |  |  |  | Fe<br>5.6 |  |  |  |  |           |            |           |           |            |  |

Taylor (1964), Mason (1966)

表2 生物における元素存在度

|                    |                    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                     |                    |                     |                    |  |  |
|--------------------|--------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--|--|
| H<br>6.60<br>5.54  |                    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                     |                    |                     |                    |  |  |
|                    |                    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | C<br>48.43<br>45.38 | N<br>12.85<br>3.30 | O<br>23.70<br>41.04 |                    |  |  |
| Na<br>0.65<br>0.16 | Mg<br>0.10<br>0.32 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                     | P<br>1.58<br>0.28  | S<br>1.60<br>0.44   | Cl<br>0.45<br>0.28 |  |  |
| K<br>0.55<br>0.91  | Ca<br>3.45<br>2.31 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                     |                    |                     |                    |  |  |

上段：動物（ヒト）；下段：植物（ウマゴヤシ） 江上著「生化学」（岩波全書, 1968）

### 1.3 有機化合物

炭素の酸化物や金属の炭酸塩などの少数の簡単なもの以外のすべての炭素化合物の総称  
(理化学辞典、岩波書店)

炭素 - 炭素結合、炭素 - 水素結合  
酸素、窒素、硫黄、ハロゲン、リン  
極めて多様な構造

炭素の特徴

- ・安定な炭素 - 炭素結合 (共有結合)

表3 結合エネルギー (kJ/mol)

|         |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C - C   | 341.4 | C - N | 290.0 | C - O | 341.0 | C - H | 413.4 |
| N - N   | 160.7 |       |       |       |       | N - H | 388.7 |
| O - O   | 146.0 |       |       |       |       | O - H | 461.6 |
| Si - Si | 177.8 |       |       |       |       |       |       |

ブラウン「初等化学結合論」

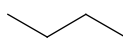
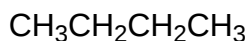
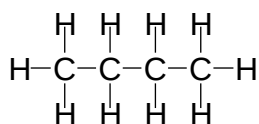
- ・原子価 4  
混成軌道 ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ )

### 1.4 構造式

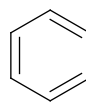
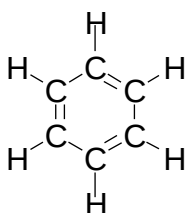
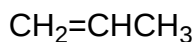
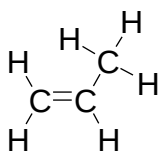
結合を棒で書く。

炭素 - 水素結合は省略する。

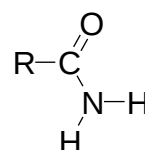
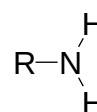
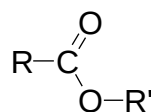
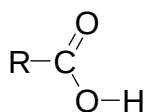
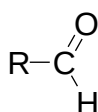
官能基の表記は特別のルールによる (簡略化のため)。



Me =  $\text{CH}_3$ -  
Et =  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -



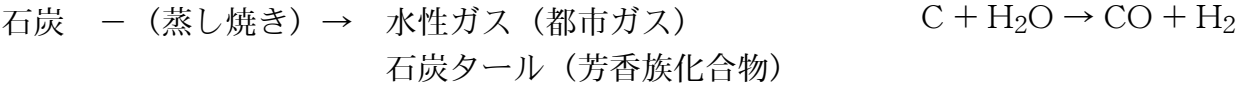
官能基



第2章 身の回りの有機化合物（1）

2. 1 地上の炭素資源－化石燃料

石炭（1950年代までの重要な炭素資源）



石炭液化

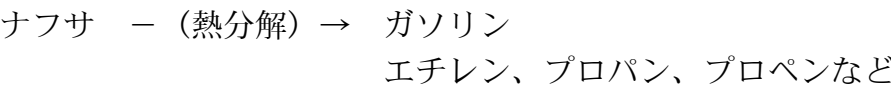
石油（現代の重要な炭素資源）

石油工業　石油（炭化水素の複雑な混合物）をおおまかに分ける

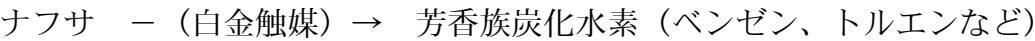
表1　原油の分留

| 留分          | 留出温度（℃）  | 炭素数     | 用途                  |
|-------------|----------|---------|---------------------|
| ガス（製油所ガス）   | 約30      | C1-C4   | 気体燃料、LPG            |
| ナフサ（粗製ガソリン） | 約40-200  | C4-C10  | 自動車、航空機燃料、石油化学工業の原料 |
| 灯油          | 約150-250 | C10-C14 | 家庭用ストーブ燃料           |
| 軽油          | 約200-350 | C14-C18 | ディーゼル燃料             |
| 残油          | 残留物      |         |                     |
| 重油          |          |         | ボイラー燃料              |
| 潤滑油         |          |         | 機械油                 |
| パラフィンろう     |          |         | ろうそく、パラフィン紙         |
| アスファルト      |          |         | 道路舗装                |

クラッキング



リフォーミング

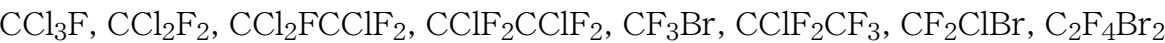


天然ガス

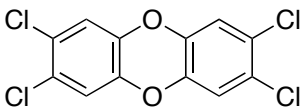
LNG（液化天然ガス）　メタン（C1）が主成分  
LPG（液化石油ガス）　プロパン、ブタン（C3, C4）が主成分  
メタン水和物（メタンハイドレート）　埋蔵量多い

2. 2 環境問題

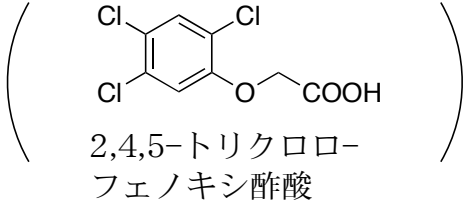
フロンガス（発泡剤、冷媒、洗浄剤、消火剤）－オゾンホール



ダイオキシン（内分泌系攪乱物質）



除草剤の不純物  
塩素を含む廃棄物の焼却



炭酸ガス

## 2. 3 合成高分子化合物の系統図

高等学校 化学II 改訂版（啓林館）により

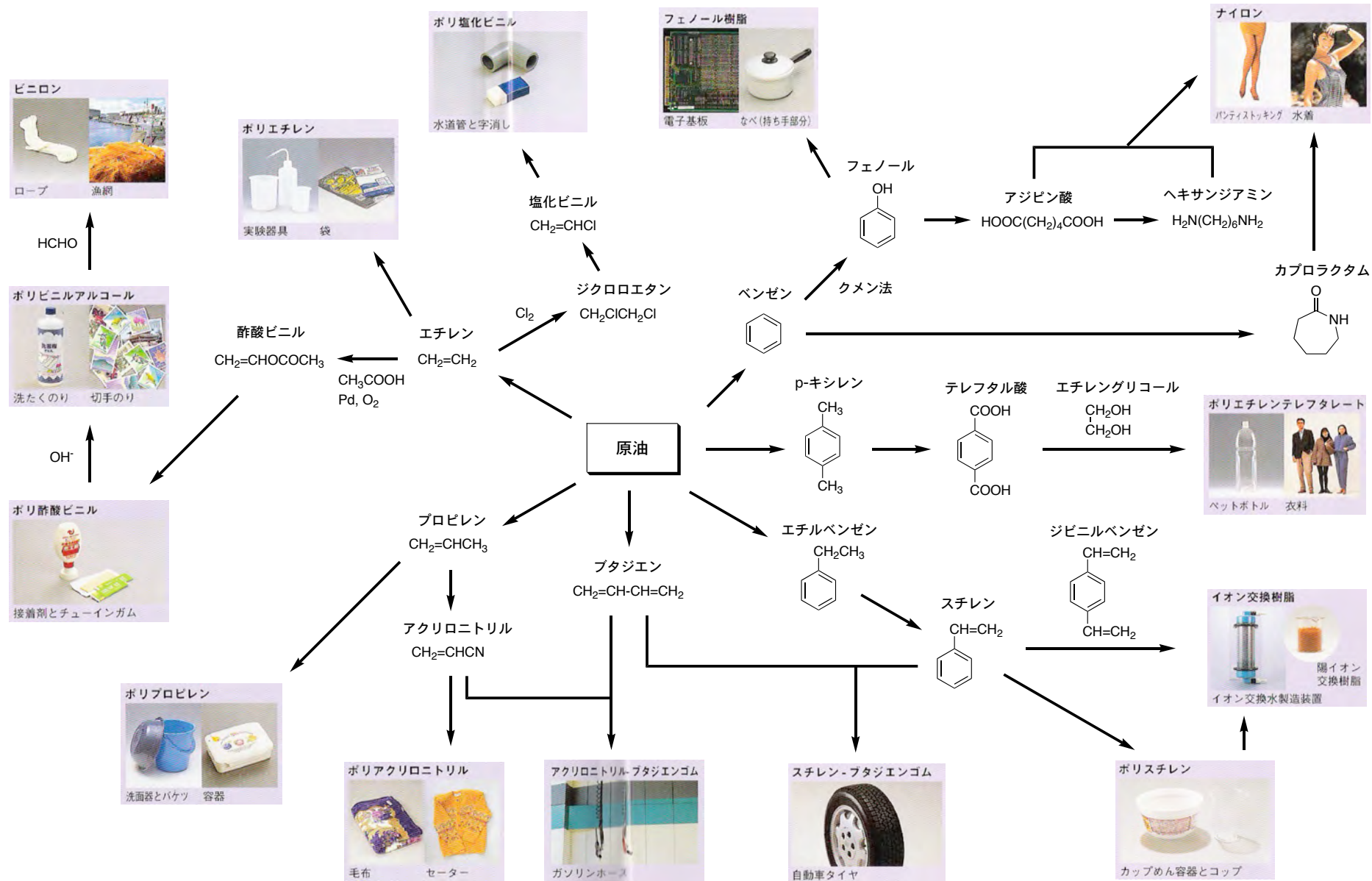


図2 生体内での物質の変化に關与する有機化合物

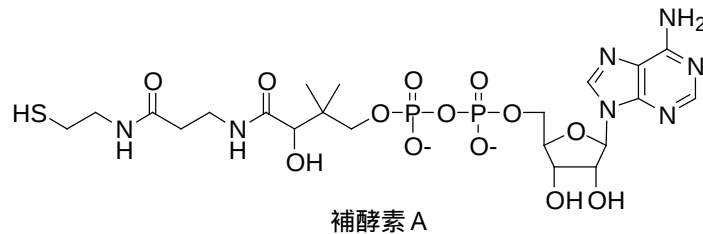


図2 ( 続き ) 生体内での物質の変化に関する有機化合物

### 3 . 2 代謝産物

代謝：生体内での物質の変化（合成と分解）＝（有機）化学反応

生細胞がエネルギーを生み出す反応（第1次代謝）

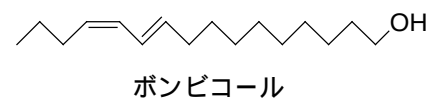
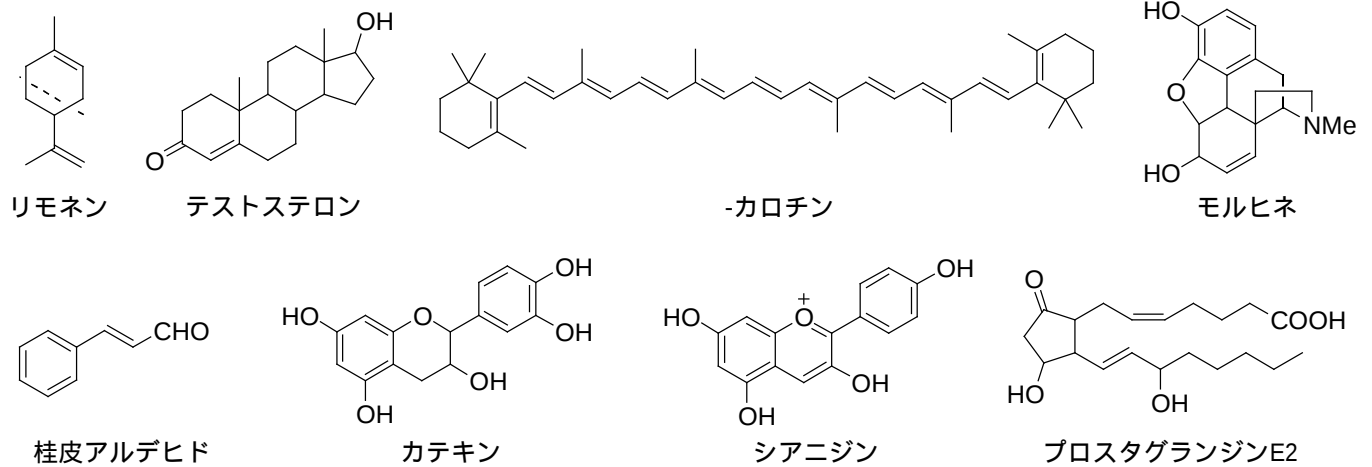
|         |      |            |
|---------|------|------------|
| 第1次代謝産物 | アミノ酸 | タンパク質      |
|         | 脂肪酸  | 脂肪         |
|         | 糖    | デンプン、セルロース |
|         | 核酸   | DNA、RNA    |

#### 第2次代謝産物

機能による分類      ホルモン、フェロモン、アレロケミックス

構造による分類      テルペノイド   スteroid   カロチノイド  
（生合成）            アルカロイド

フェノール類   フェニルプロパノイド   フラボノイド   カテキン  
脂肪酸代謝物（エイコサノイドなど）

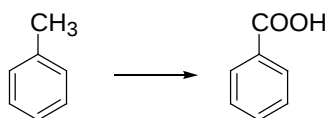


### 3 . 3 分解と排泄

#### リサイクル

不用物質、有毒物質の解毒

酸化反応などを利用し、水溶性物質にしてから排泄する。



第 4 章 有機化合物の構造と特徴 ( 1 )

4 . 1 物質の三態 ( 気体、液体、固体 )

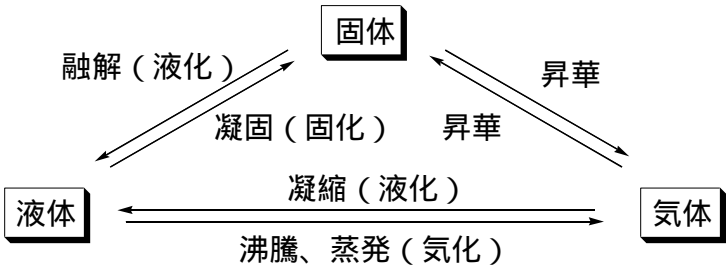


表 1 典型的な有機化合物の物理的性質 ( 25 )

|                                                                  | 分子量   | 融点<br>( ) | 沸点<br>( ) | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 誘電率<br>( ) | 双極子モー<br>メント( ) | 溶解度<br>(H <sub>2</sub> O, %) | 燃焼熱<br>(kJ/mol) | 引火点<br>( ) | 発火点<br>( ) |
|------------------------------------------------------------------|-------|-----------|-----------|----------------------------|------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------|------------|
| H <sub>2</sub> O                                                 | 18.0  | 0         | 100       | 1.00                       | 78.4       | 1.8             | -                            | -               | -          | -          |
| CH <sub>3</sub> COOH                                             | 60.1  | 17        | 118       | 1.04                       | 6.2        | 1.7             |                              | 874             | 40         | 463        |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH                               | 46.1  | -114      | 78        | 0.78                       | 24.2       | 1.7             |                              | 1367            | 8          | 363        |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                                | 58.1  | -95       | 56        | 0.78                       | 20.6       | 2.7             |                              | 1790            | -17        | 465        |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>  | 59.1  | -83       | 47        | 0.71                       | 5.1        | 1.3             |                              |                 |            |            |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 74.1  | -116      | 34        | 0.71                       | 4.3        | 1.2             | 6                            | 2726            | -40        | 160        |
| CHCl <sub>3</sub>                                                | 119.4 | -64       | 61        | 1.48                       | 4.8        | 1.2             | 0.8                          | 402             | -          | 402        |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                    | 78.1  | 5         | 80        | 0.87                       | 2.3        | 0.0             | 0.2                          | 3268            | -11        | 498        |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>  | 86.2  | -95       | 69        | 0.65                       | 1.9        | 0.1             | 0.001                        | 4163            | -23        |            |

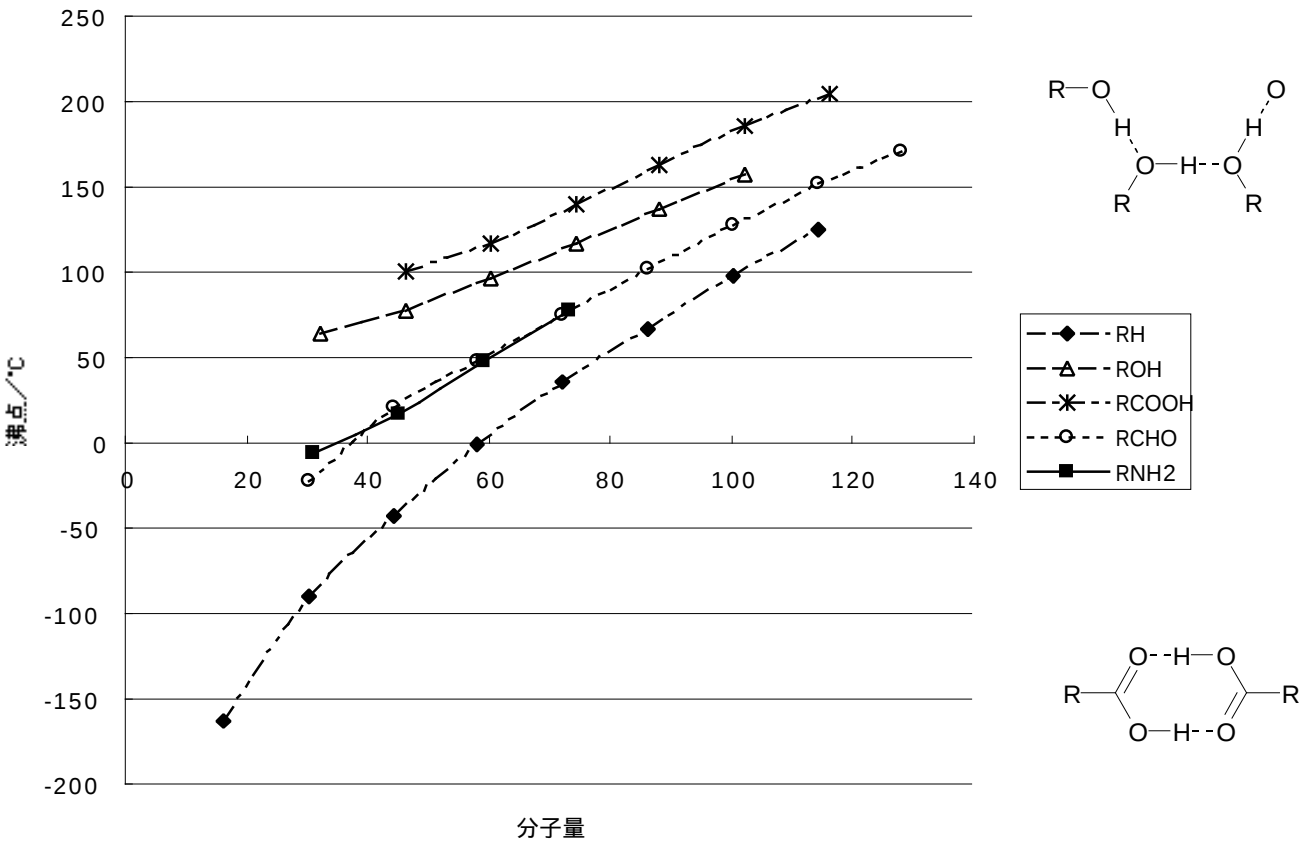


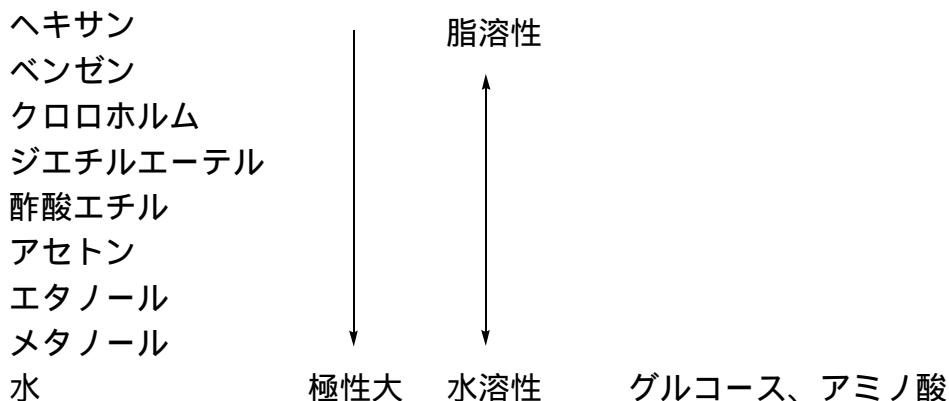
図 1 有機化合物の分子量と沸点

## 4.2 有機化合物の精製法

蒸留、減圧蒸留 : 沸点と圧力の関係  
 再結晶 : 溶解度と温度の関係、飽和溶液、融点  
 昇華  
 クロマトグラフィー : シリカゲル、アルミナ、セルロースなど

## 4.3 有機溶媒

脂溶性化合物を溶解する。一般には有機化合物は有機溶媒に溶けやすい。



有機化合物の極性

炭素と水素の電気陰性度が近いことに注目

表2 電気陰性度

|           |           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
|-----------|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| H<br>2.2  |           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
| Li<br>1.0 | Be<br>1.5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |           | B<br>2.0  | C<br>2.5  | N<br>3.1  | O<br>3.5  | F<br>4.1  |           |  |  |  |
| Na<br>0.9 | Mg<br>1.2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |           | Al<br>1.5 | Si<br>1.7 | P<br>2.1  | S<br>2.4  | Cl<br>2.8 |           |  |  |  |
| K<br>0.8  | Ca<br>1.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Cu<br>1.9 | Zn<br>1.6 | Ga<br>1.8 | Ge<br>2.0 | As<br>2.2 | Se<br>2.5 | Br<br>2.7 |  |  |  |
|           |           |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ag<br>1.9 | Cd<br>1.7 | In<br>1.7 | Sn<br>1.7 | Sb<br>1.8 | Te<br>2.0 | I<br>2.2  |  |  |  |

## 4.4 燃焼



|                                                 |          |                                                                                            |
|-------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| CH <sub>4</sub>                                 | -890     | $\left[ \begin{array}{l} 890/4 = 223 \\ 1560/7 = 223 \\ 2220/10 = 222 \end{array} \right]$ |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                 | -1560    |                                                                                            |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | -2220    |                                                                                            |
|                                                 | (kJ/mol) |                                                                                            |

## 第5章 有機化合物の構造と特徴 (2)

### 5.1 混成軌道と結合

C  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

N  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$

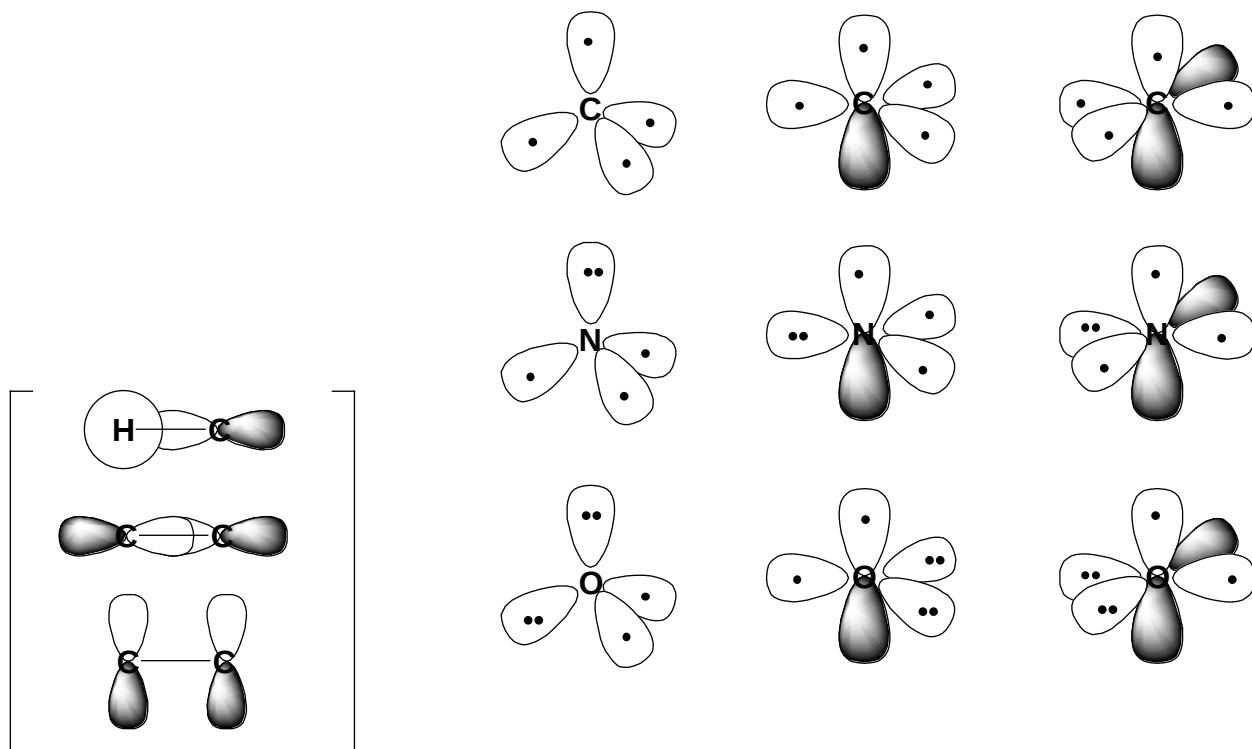
O  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$

分子中では安定な結合を作るために混成軌道を作る。

4  $\diamond$   $sp^3$

3  $\diamond$   $sp^2, p$

2  $\diamond$   $sp, 2 \diamond p$



#### 共有結合

結合：混成軌道の直線的重なり。結合は強く、変化しにくい。

結合：p軌道の側面の重なり、結合は弱く、変化しやすい。

$n$ 電子対：共有結合に関与していない電子対。配位結合などに関与する。（孤立電子対）

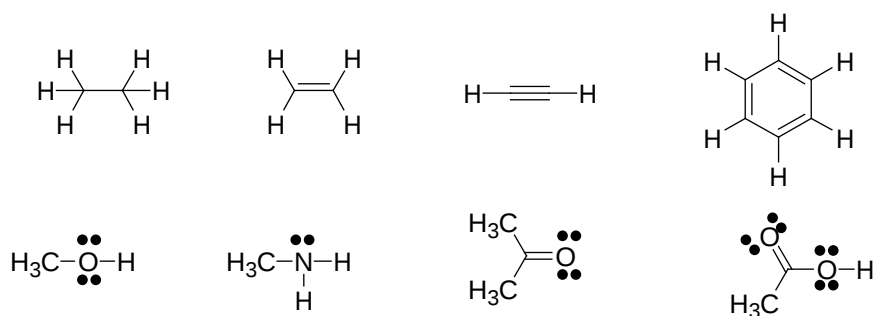


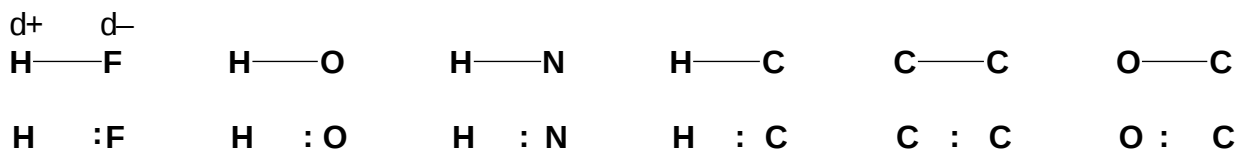
表1 有機化合物の結合の種類と結合距離（平均値、単位  $= 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$ ）

| 種類   | C - C | C = C | C $\equiv$ C | C - N | C = N | C $\equiv$ N | C - O | C = O |
|------|-------|-------|--------------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| 結合距離 | 1.54  | 1.34  | 1.20         | 1.47  | 1.28  | 1.16         | 1.43  | 1.20  |
|      | C - H |       |              | N - H |       |              | O - H |       |
|      | 1.10  |       |              | 1.00  |       |              | 0.96  |       |

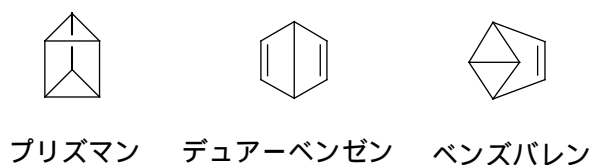
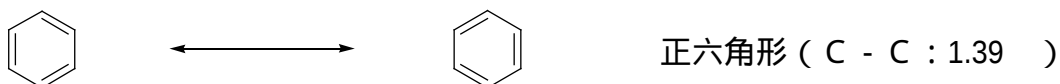
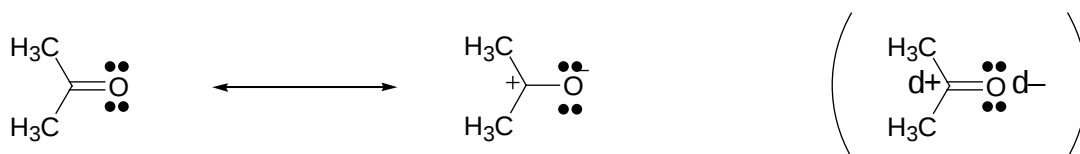
## 5.2 結合の性質

分極 - 電気陰性度による

結合：結合電子が電気陰性度が大きい原子に引き寄せられる。



結合： 電子が電気陰性度の大きいほうに移動する（共鳴）。



共鳴：真の電子構造をいくつかの極限的な電子構造で表現する手段

## 極限的な電子構造の書き方

( 1 ) 原子の位置は変えない

(2) 電気陰性度を考慮して電子対を移動させる

共鳴構造式がたくさん書ける化合物      共鳴安定化が大きい

共役（きょうやく）

電子対（あるいはn電子対）が 結合を介して一個おきに並んでいる系

ベンゼン（芳香族： $4n+2$ 電子系）



## 第6章 有機化合物の反応 ( 1 )

### 6 . 1 酸と塩基

#### 1 ) 定義

アレニウス ( Arrhenius )

ブレンステッド ( Brensted )

ルイス ( Lewis )

酸

H<sup>+</sup>を出すもの

H<sup>+</sup>を与えるもの

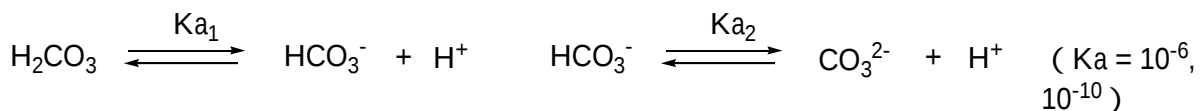
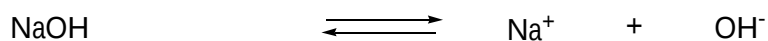
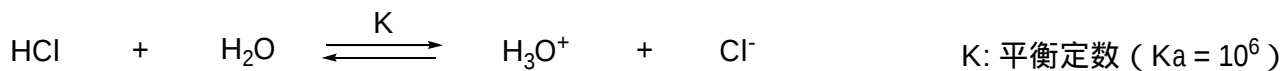
電子対を受け取るもの

塩基

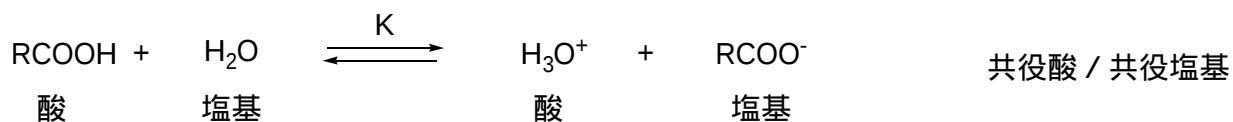
OH<sup>-</sup>を出すもの ( 水溶液 )

H<sup>+</sup>を受け取るもの

電子対を与えるもの ( 一般化 )



#### 2 ) Ka



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad ( [\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ M} )$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = K [\text{H}_2\text{O}] \quad K_a: \text{酸解離定数}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

pKa: 酸の強さを示す

#### 3 ) 有機化合物の酸性度

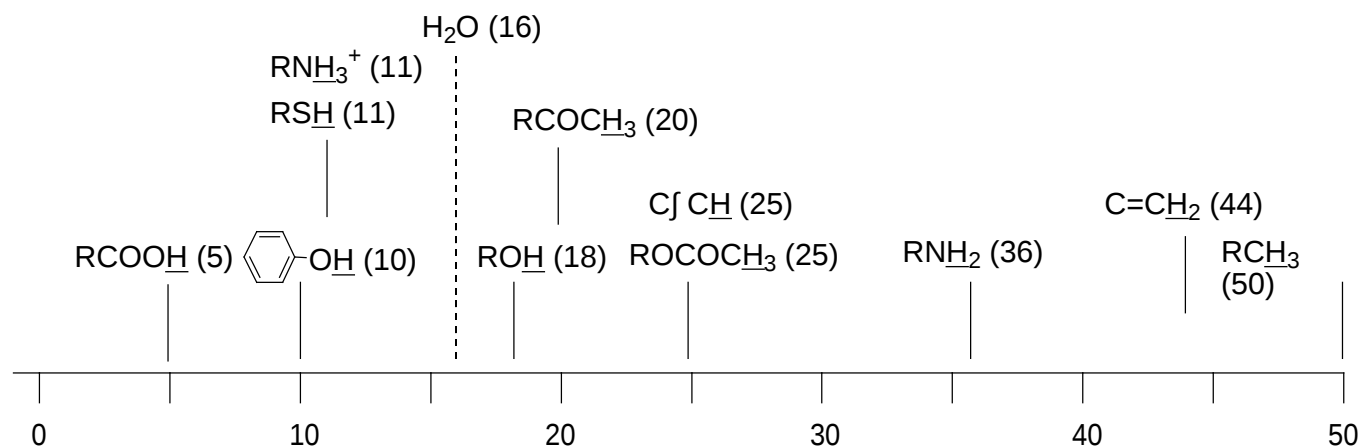
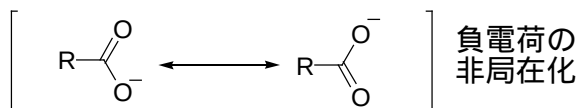
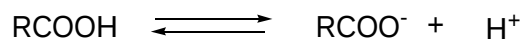
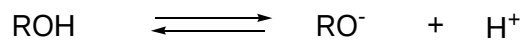


図1 代表的な有機化合物のpKa値

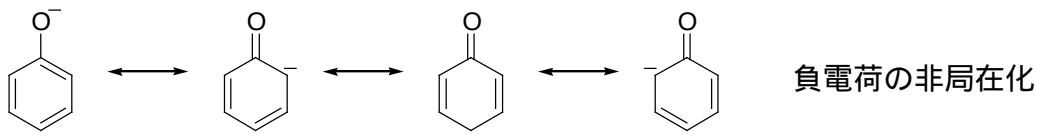
## 6.2 酸性度を決める要因

$H^+$ を放出した陰イオン（共役塩基）の安定性

### 1) カルボン酸とアルコール



### 2) フェノール



### 3) 置換基の誘起効果（I効果）

$H_2O$  (pKa = 16) と  $CH_3OH$  (pKa = 17)

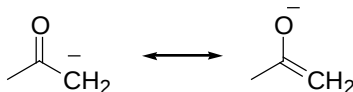
$CH_3COOH$  (pKa = 5) と  $CH_2ClCOOH$  (pKa = 3)

メチル基：電子供与基

クロロ基：電子吸引基

### 4) カルボニル基（ケトン、アルデヒド、エステルなど）

アセトン (pKa = 20)



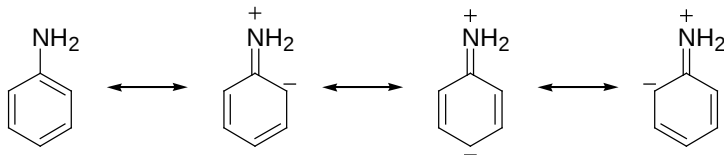
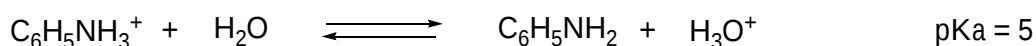
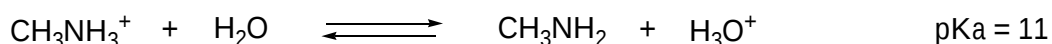
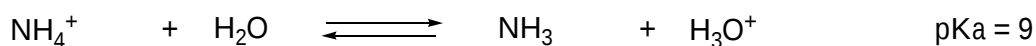
### 5) 混成軌道

エタン (pKa = 50)、エチレン (pKa = 44)、アセチレン (pKa = 25)

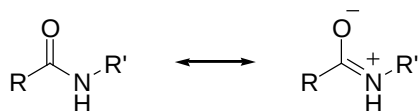
## 6.3 有機化合物の塩基性

$H^+$ と結合した陽イオン（共役酸）の安定性

### 1) アミンの塩基性（アンモニウムの酸性）



### 2) アミドは塩基性を示さない。



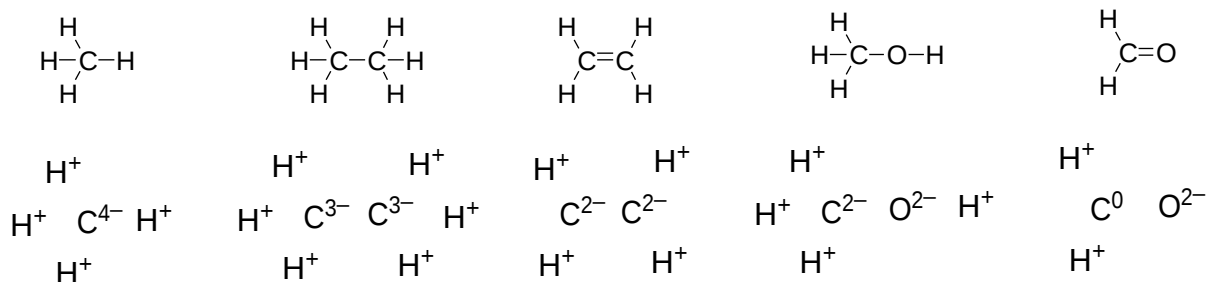
## 第7章 有機化合物の反応（2）

### 7.1 酸化と還元

#### 1) 酸化数

分子などの原子団が持つ電子を一定の方法で各成分原子に割り当てるとき、その原子が持つ電荷。

共有結合電子対は電気陰性度が高い方の原子にその電子対の全部を割り当てる。  
同種の原子からなる共有結合電子対は等分する。



#### 2) 定義

酸化剤：電子を奪うもの

還元剤：電子を与えるもの

#### 3) 有機化学での酸化と還元

酸化反応

酸素化反応、ハロゲン化反応：ヘテロ原子を獲得する

脱水素反応：水素を失う

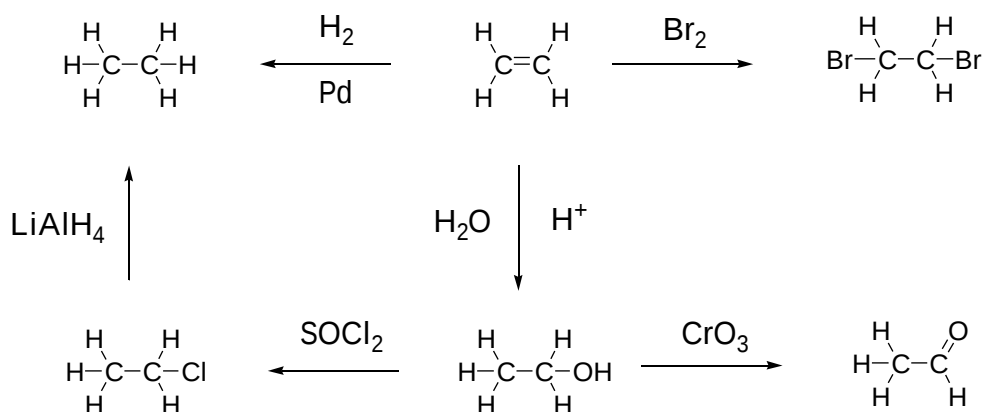
還元反応

接触還元（水素化反応）：水素を獲得する

脱酸素反応、脱ハロゲン化反応：ヘテロ原子を失う

反応の前後で構造が変化した炭素に注目し、結合しているヘテロ原子の数を数える。  
結合している水素の数を数える。

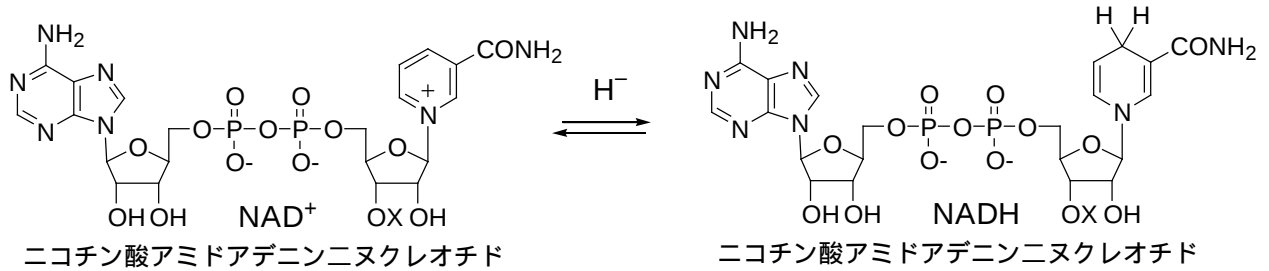
2重結合へのH-OH（H-X）の付加は酸化反応でも還元反応でもない。



## 7. 2 生体内での酸化と還元

### 1) NADH (NADPH) と $\text{NAD}^+$ ( $\text{NADP}^+$ )

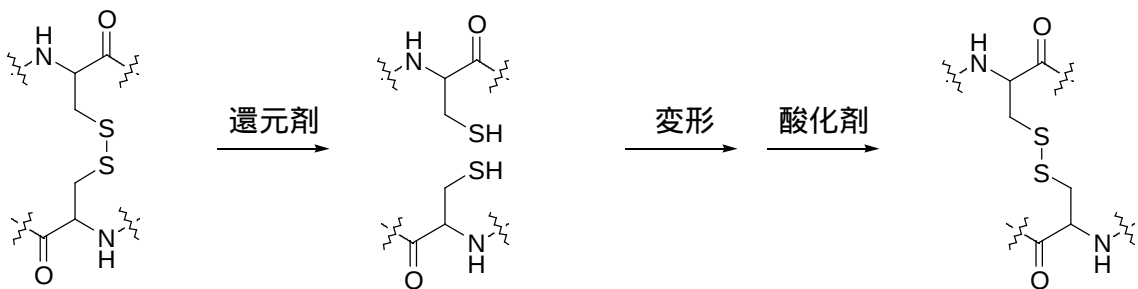
ヒドリド ( $\text{H}^-$ ) イオン



### 2) S - S (ジスルフィド) 結合

タンパク質の高次構造のために極めて重要

パーマネント (毛髪中のタンパク質にはシステイン、シスチンが豊富)

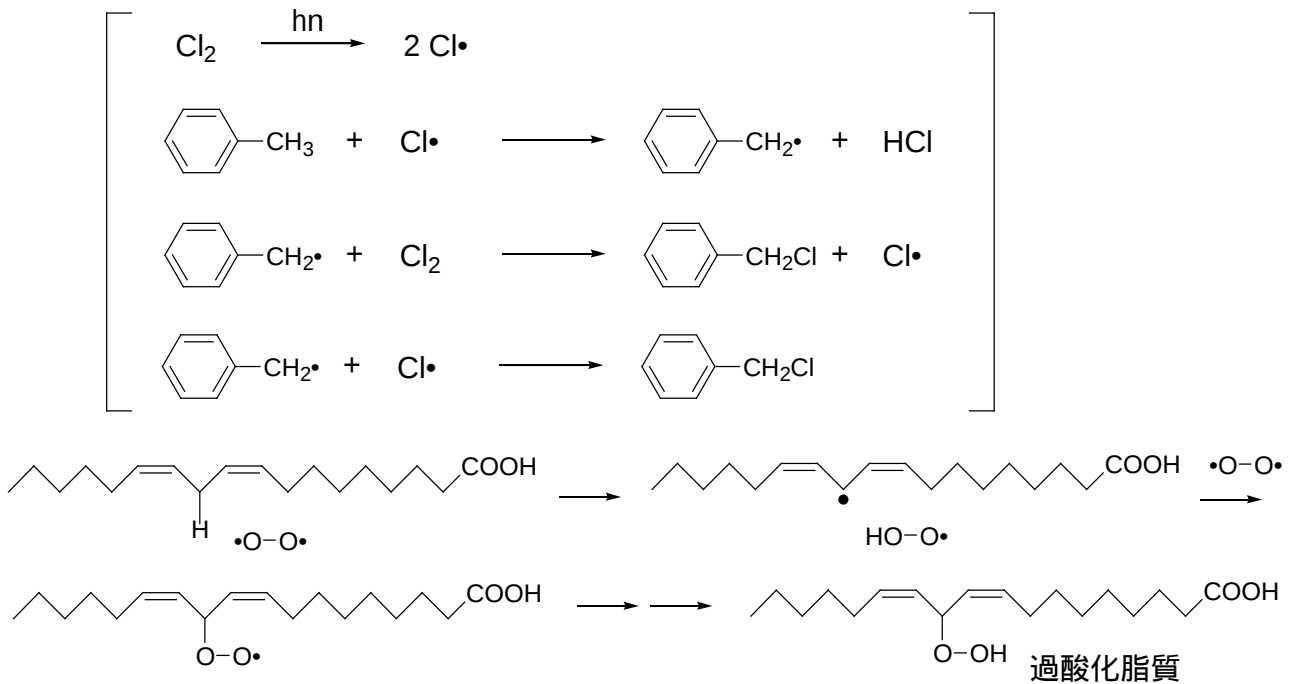


### 2) 酸素酸化反応

ラジカル (遊離基)  $\text{R} \cdot$

非常に反応性が高い

連鎖反応 (Chain reaction)

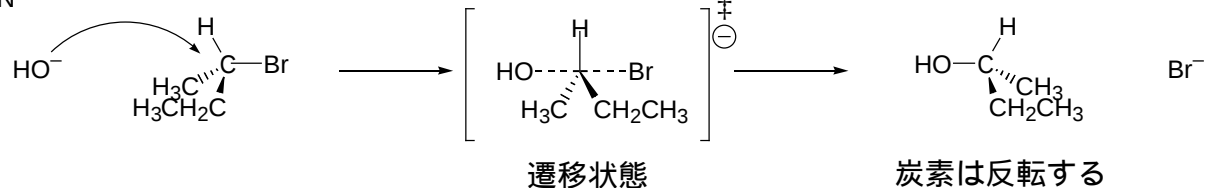


## 第8章 有機化合物の反応 (3)

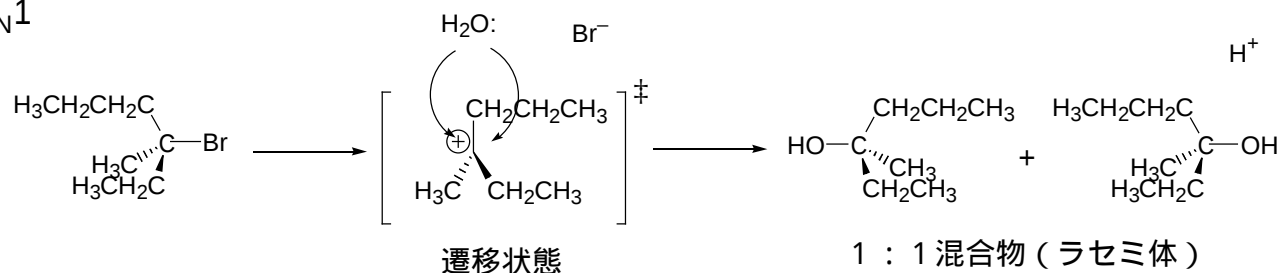
### 8.1 アルカン類 (ハロゲン化アルキル) の反応

#### 1) 求核置換反応

$S_N2$



$S_N1$

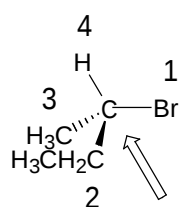


#### 2) 不斉炭素原子：光学活性化合物：キラル分子

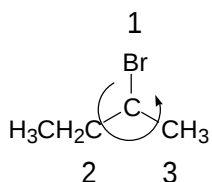
鏡像体 (対掌体)：右手と左手の関係。同じだけれども重ならない。

1. 不斉炭素に結合している原子の原子番号：Br > C > H

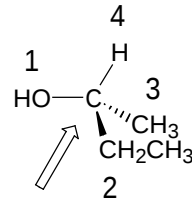
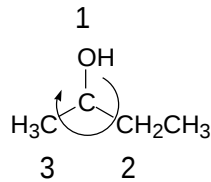
2. 一つ離れた原子の原子番号：C (Et) > H (Me)



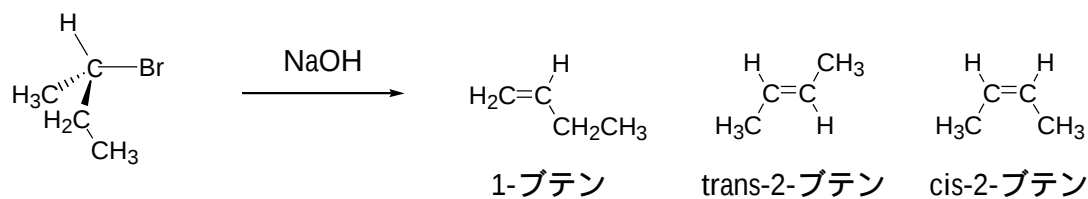
左回り：S



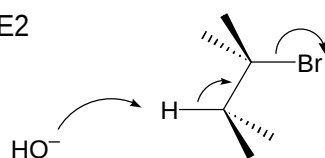
右回り：R



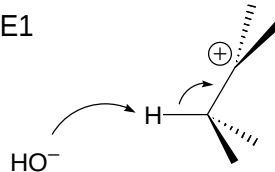
#### 3) 脱離反応



E2

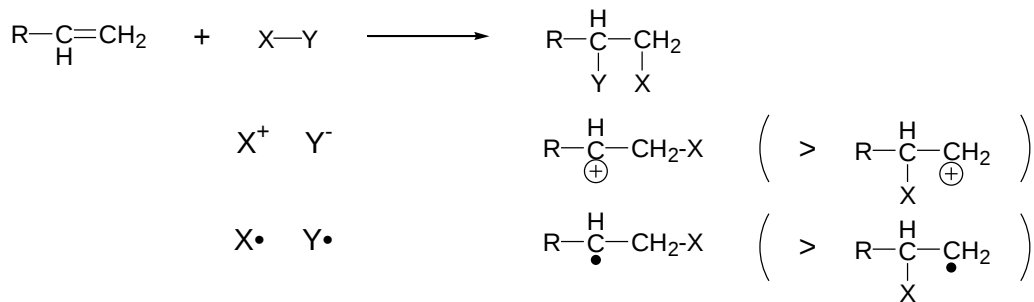


E1



## 8.2 アルケン類の反応： 結合の反応

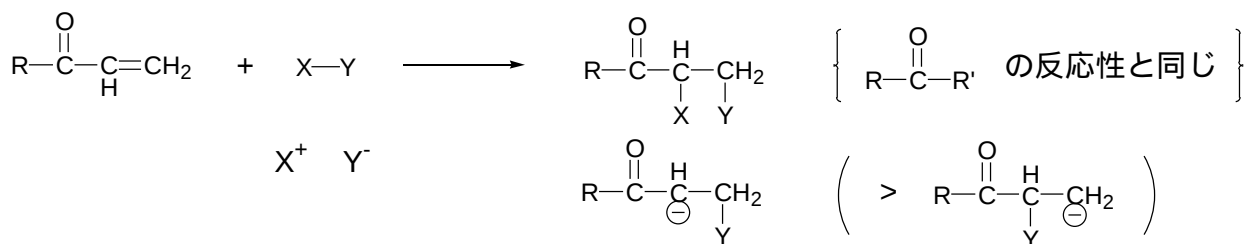
### 1) 付加反応



陽イオン（あるいはラジカル）と 電子が反応する。

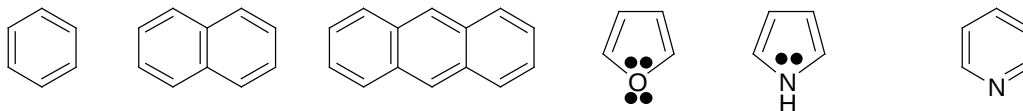
中間体の安定性で付加する方向が決まる。

（一般に陽イオンやラジカルは置換基が多い方が安定）



### 2) 芳香族性

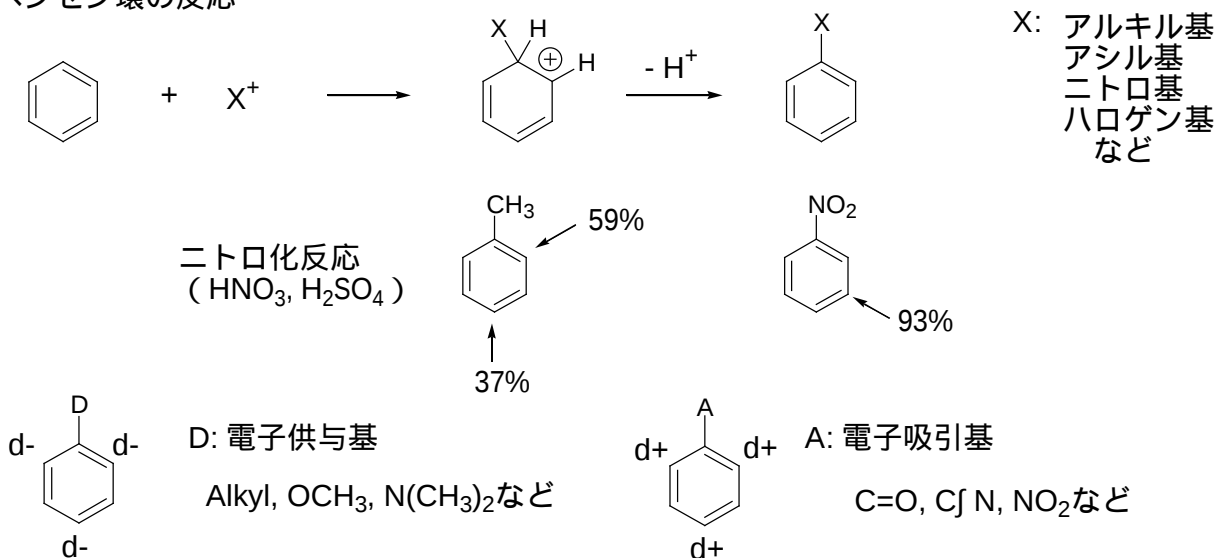
ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなど、フラン、ピロールなど、ピリジンなど



電子の非局在化による安定化（共鳴構造）  
芳香族性：6 個の 電子による環状共役系

$$4n + 2$$

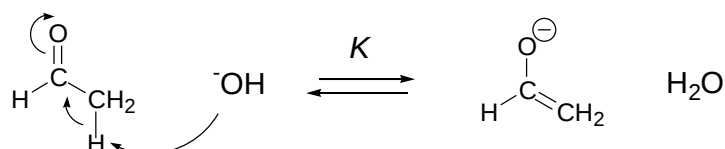
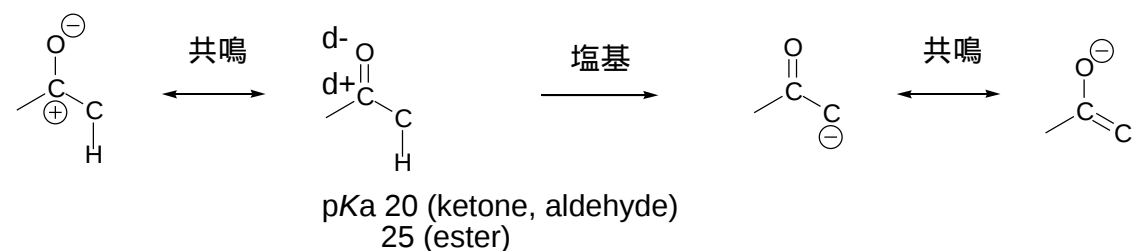
### 3) ベンゼン環の反応



## 第9章 有機化合物の反応 (4)

### 9.1 ケトン・アルデヒド (カルボニル基) の反応

#### 1) カルボニル基の反応性

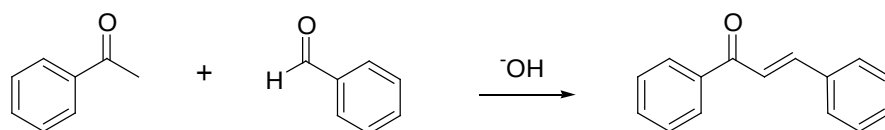
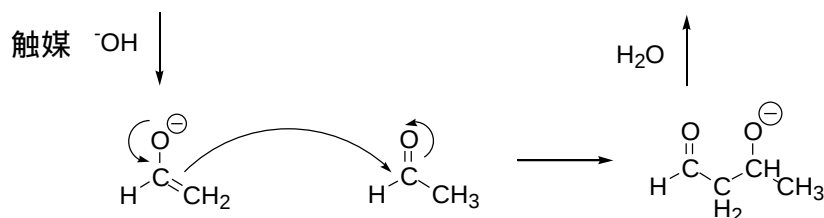
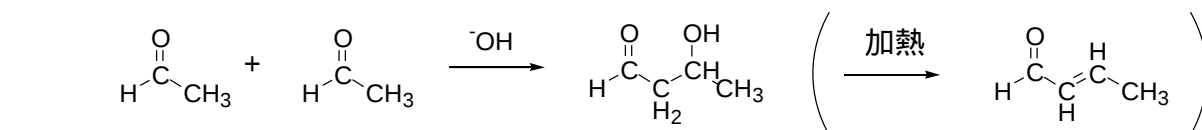


$$K = \frac{[\text{エノラート}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{アルデヒド}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{エノラート}][\text{H}^+]}{[\text{アルデヒド}]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = K_a(\text{アルデヒド}) / K_a(\text{H}_2\text{O})$$

#### 2) アルドール (aldol) 縮合

アセトアルデヒドに塩基 ( $\text{OH}^-$ ) を反応させるとアルドールが生成する。

aldol = aldehyde + alcohol



アセトフェノン

ベンズアルデヒド

カルコン

#### 反応機構の考え方 (有機電子論)

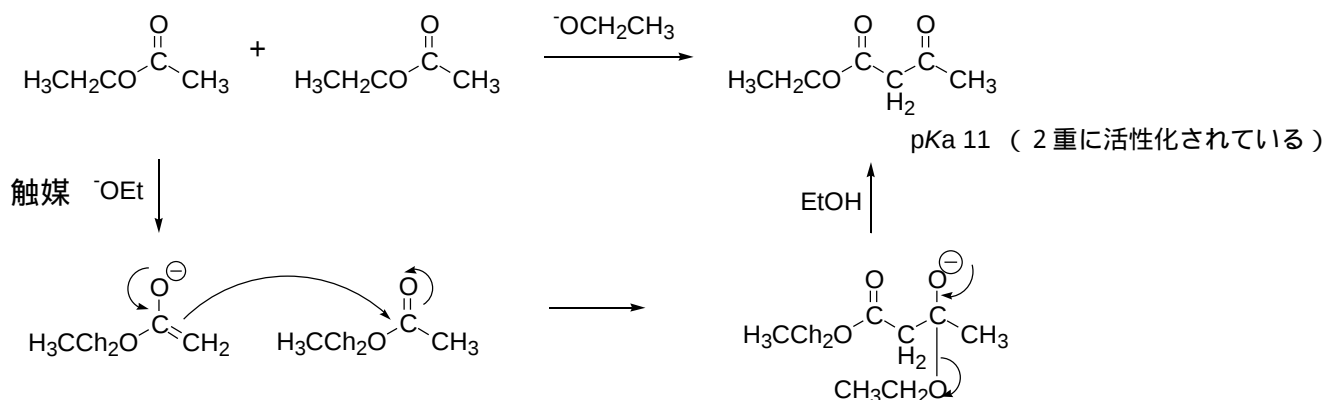
酸または塩基が関与する反応：物質と酸あるいは塩基が反応することから始まる。

酸： 塩基性の部分と反応する (孤立電子対、陰イオン部分)

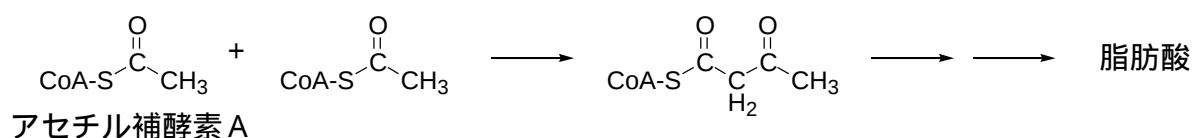
塩基： 酸性の部分と反応する (酸性プロトン、陽イオン部分)

### 3) クライゼン (Claisen) 縮合：人名反応

酢酸エチルに塩基 ( $^-\text{OEt}$ ) を反応させるとアセト酢酸エチルが生成する。

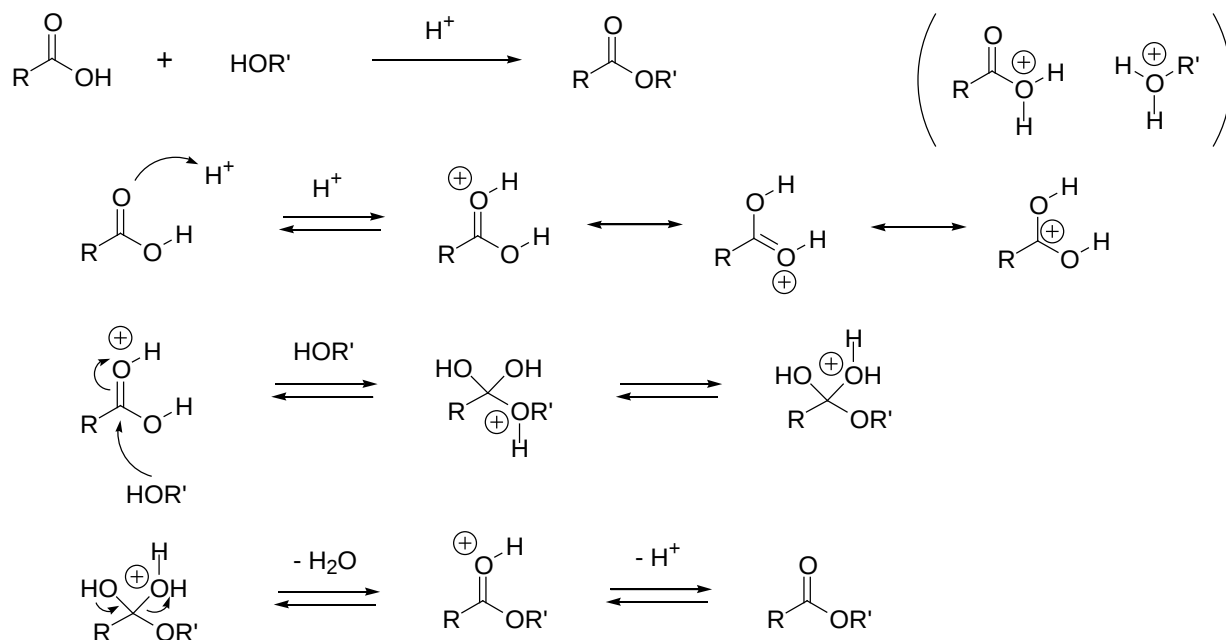


生体内での類似反応



### 4) Fischerエステル化反応

カルボン酸とアルコールを酸とともに加熱するとエステルが生成する。



エステルを水酸化ナトリウム水溶液と加熱すると、加水分解される。