

香りがナビゲートする 有機化学

理学博士 長谷川 登志夫 著

コロナ社

はじめに

有機化学とは、有機化合物の性質について学ぶ学問である。高校の教科書の有機化学に相当する部分には、お酒などのアルコール飲料や消毒に使われているエタノール、お酢の成分である酢酸そしてガソリンに含まれているヘキサンなど、有機化合物が私たちの生活に身近なものとして登場している。そして、これらの有機化合物の種類やその性質、反応などについての記述がされている。しかし、無機化合物に比べてその取扱いの程度は低いように思われる。

無機イオンの定性分析は、化合物を混ぜることで色が変化したり、沈殿を生成したりと、化学の面白さを教えてくれる。それに引き換えて有機化合物の反応は地味である。特に、高校の教科書で扱われている有機化合物の反応は、ただ化合物の式の変化になっているように思えてしまう。

有機化合物は、地味な存在のまま、暗記するしかないのか。いや、劇的に変化したことを感じることの性質が、じつはある。それは、においである。においは有機化合物、特に教科書の基礎的な説明に取り上げられている有機化合物にとって、融点や沸点、水溶性や脂溶性といった性質と同じくらい、あるいはもっと明確な化合物の特徴である。しかし、残念なことに、あまり重要な性質として取り扱われていない。教科書に出てくるような有機分子は、独特のにおいを有するものが多い。例えば、エタノールは清々^{すがすが}しいにおいを有し、ヘキサンはガソリンのような油臭さをもっている。このようなにおいの特徴は、その分子構造と密接に関係している。エタノールは、ヒドロキシ基 OH をもつため、水によく溶け清々しいにおいを発する。一方、エタノールのヒドロキシ基がブチル基 C_4H_9 に変わったヘキサンは水にほとんど溶けない。つまり、脂溶

性となっている。そして、そのにおいは油臭である。アルコールから炭化水素への構造の変化が、清々しいにおいから油臭いにおいへの変化として現れているのである。また、エタノールを酸化することにより、酸っぱいにおいの酢酸へと変化する。このように、有機化合物の構造の変化はにおいの変化として現れる。いわば、人の嗅覚を用いて有機化合物の構造の分析をしているようなものである。

本書では、有機化学の性質や反応をできるだけにおいと関連付けることで、有機化合物を身近なものと感じてもらおうように考えた。有機化合物のにおいの特徴をナビゲーターとして有機化学の基礎的な事柄を1章から4章にわたって説明した。そして、最後の5章では、1章から4章までに学んだ有機化学の基礎事項と関連付けて、香料有機化学の実際について説明した。いわば、香りを通じての身近な有機化学という内容になっている。なお、5章は、1章から4章に先立って、初めに読んでも構わないと考えている。この5章で有機化学の魅力を感じ取ってもらってから、1章から4章の有機化学の基本を学ぶという使い方もできるかと思う。このように学んでいくことで、有機化学を私たちの生活と密接にかかわっている学問として理解できるようにと考えている。本書を通して有機化学を勉強した後には、においを嗅いだときに、有機分子の構造や性質が浮かんでくるようになることを期待している。

2016年8月

長谷川 登志夫

目 次

1 章 有機化学を構成する分子の構造を理解するための基礎概念

1.1 有機化学とは	1
1.2 原子の構造と化学結合	2
1.2.1 原子の構造	3
1.2.2 化学結合	6
1.3 共有結合 — 混成軌道 (sp^3, sp^2, sp), 単結合, 二重結合, 三重結合, σ 結合と π 結合 —	8
1.3.1 混成軌道 (sp^3, sp^2, sp)	8
1.3.2 単結合, 二重結合, 三重結合, σ 結合と π 結合	9
1.4 異性体, 立体配置と立体配座	13
1.4.1 異性体	13
1.4.2 分子の二次元構造と性質 (立体配置)	16
1.4.3 分子の三次元構造, 分子の鏡の世界 (鏡像異性体)	18
1.4.4 立体配座	22
1.5 有機化合物の命名法	25

2 章 有機化合物の構造とその性質との関連

2.1 官能基, 親水性と親油性	29
2.1.1 官能基	29

2.1.2 水に溶けるものと油に溶けるもの（親水性と親油性）	31
2.2 分子間相互作用 —— 分極した結合：沸点の違いを生じる原因 ——	35
2.3 分極した結合	36
2.3.1 極性分子 —— 極性をもつ結合 ——	36
2.3.2 非極性分子	38
2.3.3 水素結合を有する分子	40
2.4 共役と共鳴	42
2.5 芳香族化合物	43
2.6 酸と塩基	45
2.7 互変異性	48

3章 有機化合物の反応 —— 有機化合物の相互変換 ——

3.1 炭化水素構造からなる化合物（脂肪族炭化水素）の反応	51
3.1.1 飽和脂肪族炭化水素の反応	53
3.1.2 不飽和脂肪族炭化水素の反応	54
3.2 ハロゲンをもつ化合物（ハロゲン化炭化水素）の反応	60
3.2.1 ハロゲン化炭化水素の求核置換反応	60
3.2.2 ハロゲン化炭化水素の脱離反応	64
3.3 ヒドロキシ基をもつ化合物の反応	67
3.4 エーテル結合を有する化合物（エーテル）の反応	69
3.5 カルボニル基をもつ化合物（ケトン，アルデヒド，カルボン酸， カルボン酸誘導体）の反応	71
3.5.1 求核付加反応	71
3.5.2 カルボン酸の反応 —— エステル化 ——	72
3.5.3 アルドール反応	74
3.6 アミノ基（アミン）をもつ化合物の反応	76
3.7 芳香族化合物の反応 —— 芳香族求電子置換反応 ——	77

4章 生体を作っている有機分子と高分子化合物

4.1 脂 質	85
4.2 炭 水 化 物	88
4.3 タ ン パ ク 質	91
4.4 合成高分子化合物	96

5章 香りがナビゲートする有機化学

5.1 香りを感じる仕組み	98
5.2 天然の香気素材から香りの成分の抽出	107
5.3 天然香気抽出物の成分分析	108
5.4 さまざまな香り分子の合成	113

付 録

A. 用語のまとめ	115
B. においを有する天然有機化合物	120

参 考 文 献

参 考 文 献	124
---------	-----

1

有機化学を構成する分子の構造を 理解するための基礎概念

においをナビゲーターとして有機化学を学ぶ。そのためには、有機分子が存在しなくてはならない。有機分子が存在して、初めてにおいが生まれる。では、有機分子とはどんな形をしているのか。まず、どのようにして有機分子が作られるのかから学ぶことにする。

1.1 有機化学とは

化学は、分子の基本的な性質を調べるアプローチの仕方によって、いくつかに分類されている。分子レベルでどのような現象なのかを物理学の力で解き明かしていくのが物理化学である。また、どのようにして調べたらいいのかの分析の方法を考えるのが分析化学である。

一方、対象とする化合物による分類もある。対象とする化合物が有機化合物の場合の化学が有機化学であり、無機化合物であるのが無機化学である。有機化合物と無機化合物とはどう違うのか。つぎにその例を示す。

〈**有機化合物**〉：エタノール（お酒や消毒）、酢酸（酢）、ヘキサン（ガソリンの成分）

〈**無機化合物**〉：炭素原子（ダイヤモンド）、塩化ナトリウム（食塩の成分）、鉄（ビルの骨格素材）

無機化学を分子レベルで捉えることは、簡単にいえば元素の周期表の理解になる。つまり、周期表の100以上の元素を使ってさまざまな無機化合物が作られている。一方、有機化合物は、ほんの一握りの元素によって作られている。

特に、その分子の骨格におもに使われている元素は炭素と水素の2種類だけである。これに、酸素原子、窒素原子が加わることで、重要な有機分子のほとんどが作られている。

無機化合物に比べて圧倒的に少ない種類の原子しか使われていないにもかかわらず、多彩な性質をもった有機化合物が存在する。その多彩な性質のなかで、一番顕著に、そして容易に見ることができるのがおいである。本書では、おいという“案内人”を使って有機分子の性質を解き明かしていこうと思う。そのためには、まずは、有機分子がどのようにして作り上げられているのかの理屈を知ることが重要である。

1.2 原子の構造と化学結合

エタノール C_2H_5OH は、最もなじみの深い有機分子の一つである。その分子構造を図1.1に示す。

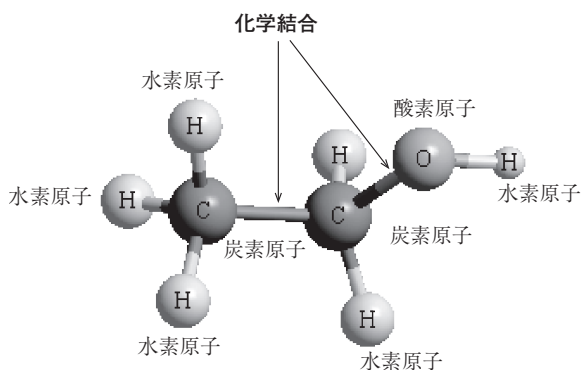


図1.1 エタノールの分子構造

エタノールの分子は、炭素原子2個、水素原子6個、そして酸素原子1個から構成されている。そして、炭素原子の一つは三つの水素原子と一つの炭素原子と結び付き、もう一つの炭素は二つの水素原子と一つの炭素原子と一つの酸素原子と結び付いている。つまり、どちらの炭素原子も四つの原子と結び付き

ている。

図 1.1 で原子と原子を結び付けている棒状に描かれているもの、これが**化学結合** (chemical bond) である。ところで、炭素原子の化学結合の数は 4 本であるが、酸素原子は 2 本、水素原子は 1 本である。なぜ、このような違いがあるのか、そもそも化学結合とは何か。それを知るためには、まず、原子の構造とそこからどのようにして分子が作られているかを知る必要がある。

1.2.1 原子の構造

原子の性質の基本は**周期表** (periodic table) である。ロシアのドミトリ・メンデレーエフ (1834 ~ 1907 年) が 1869 年に発見したものである。ここでは、有機化合物の分子の理解に必要な第 3 周期までを**表 1.1** に示す。

表 1.1 原子の周期表の第 3 周期までの原子とその構造

周期	原子番号	元素記号	元素名	陽子の数	電子の数	族の名前
1	1	H	水素	1	1	第 1 族
1	2	He	ヘリウム	2	2	第 18 族
2	3	Li	リチウム	3	3	第 1 族
2	4	Be	ベリリウム	4	4	第 2 族
2	5	B	ホウ素	5	5	第 13 族
2	6	C	炭素	6	6	第 14 族
2	7	N	窒素	7	7	第 15 族
2	8	O	酸素	8	8	第 16 族
2	9	F	フッ素	9	9	第 17 族
2	10	Ne	ネオン	10	10	第 18 族
3	11	Na	ナトリウム	11	11	第 1 族
3	12	Mg	マグネシウム	12	12	第 2 族
3	13	Al	アルミニウム	13	13	第 13 族
3	14	Si	ケイ素	14	14	第 14 族
3	15	P	リン	15	15	第 15 族
3	16	S	硫黄	16	16	第 16 族
3	17	Cl	塩素	17	17	第 17 族
3	18	Ar	アルゴン	18	18	第 18 族

4 1. 有機化学を構成する分子の構造を理解するための基礎概念

ここからの話を理解するうえで、化学結合は電子によって作られるということを入念に入れておくことが重要である。化学結合の理解をにぎる元素は、他の原子と結合して分子を作らないヘリウムやネオンなどの第18族の元素（不活性ガス）である。その電子配置は2, 10, 18と8個ずつ増える。

電子は原子核からある一定の距離のある特定の空間に存在している。その存在している空間を軌道（オービタル, orbital）という。オービタルは以下の二つの要素, エネルギーと形で規定されている。

- ① **軌道のエネルギー** 電子が入ることのできる原子の軌道のエネルギーは、連続的ではなく一定のエネルギーのものがいくつかある不連続なもので、一番低いエネルギーの状態からK殻, L殻, M殻と呼ぶ。
- ② **軌道の形** 有機化合物の結合に使われている軌道の形にはs軌道とp軌道の二つがある。図1.2に示すようにs軌道は、原子核を中心に球状に広がった形をしており、p軌道は、 x , y , z の三つの方向に広がった形をしている。

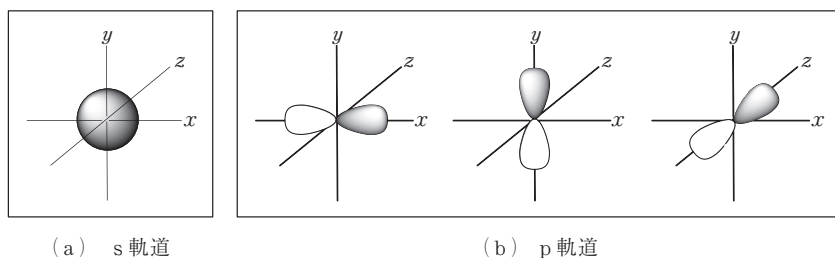


図1.2 s軌道とp軌道の形と広がり

エネルギーと形という二つの要素を併せもったs軌道とp軌道が原子に存在する。エネルギーの一番低いK殻にはs軌道しかなく、1s（1はK殻のことを意味する）と表現する。そのつぎのエネルギーのL殻には2s, 2p（2はL殻のことを意味する）の2種類がある。2sに比べて2pのほうが少しだけエネルギーが高い。また、2p軌道には方向性の違う三つの軌道がある。したがってL殻には、2s, 2p_x, 2p_y, 2p_zの4種類の軌道が存在する。同じようにM殻に

は、 $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ の4種類の軌道が存在する（厳密にはM殻には、d軌道と呼ばれる軌道があるが、通常有機分子には関与していないので、ここでは省略する）。

エネルギーの低い軌道から順に以下の①と②のルールに従って電子が入って原子が作られる。この規則のもとでの各原子の電子配置を表1.2に示す。

表 1.2 原子の周期表の第3周期までの原子と電子配置

原子番号	元素記号	オービタル									
		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	3p _x	3p _y	3p _z	
1	H	1									
2	He	2									
3	Li	2	1								
4	Be	2	2								
5	B	2	2	1							
6	C	2	2	1	1						
7	N	2	2	1	1	1					
8	O	2	2	2	1	1					
9	F	2	2	2	2	1					
10	Ne	2	2	2	2	2					
11	Na	2	2	2	2	2	1				
12	Mg	2	2	2	2	2	2				
13	Al	2	2	2	2	2	2	1			
14	Si	2	2	2	2	2	2	1	1		
15	P	2	2	2	2	2	2	1	1	1	
16	S	2	2	2	2	2	2	2	1	1	
17	Cl	2	2	2	2	2	2	2	2	1	
18	Ar	2	2	2	2	2	2	2	2	2	

① **パウリの排他原理** (Pauli exclusion principle) 同一原子内では、どの二つの電子も、そのすべての量子数が等しい値をとることができない。電子には2種類のスピン（電子スピンともいう）があるため、1種類の軌道に電子は二つのペアで入る。

② **フントの規則** (Hund's rules) p軌道にはエネルギーの同じ3種類の軌道がある。このときにはいきなりペアを組んで入ることはなく、まず一つ

索 引

【あ】	
青葉アルコール	17
アセタール	72
圧搾法	107
アネトール	114
アミノ酸	91
アミン	76
アルカン	52
アルキル基	56
アルキン	52
アルケン	52
アルコール	67
アルドール	75
アルドール反応	71, 74
アレニウスの酸・塩基	48
アンチ形	24
【い】	
イオン結合	6, 115
いす形	24
異性体	13, 115
【う】	
ウィリアムソンエーテル 合成法	69
【え】	
栄養素	83
エステル化	72
エタノール	14, 68, 100
エタン	14
エーテル	69
エノラートアニオン	75
エノール化	75
塩 基	47

【お】	
オービタル	4, 116
オルトパラ配向性	81
【か】	
化学結合	3, 116
化学シフト	109
核磁気共鳴分光法	109
重なり形	23
ガスクロマトグラフィー	109
活性化エネルギー	63
カルボカチオン中間体	57
カルボニル化合物	71
カルボン酸	72
還元糖	90
官能基	29, 116
【き】	
幾何異性体	16, 116
基 質	60
軌 道	4, 116
求核攻撃	60
求核剤	60
求核試薬	60
求核置換反応	61
求電子試薬	61
求電子剤	60
共 役	43, 116
共役塩基	47
共役酸	47
共重合高分子	97
鏡像異性体	18, 116
共 鳴	43
共鳴構造	43
共鳴混成体	43
共有結合	6, 117
極 性	36, 117

極性分子	35, 117
【く】	
グリシン	91
グリセリド	86
クーロン力	36
【け】	
ケト-エノール互変異性	49, 117
ゲラニオール	87, 98, 102
限界構造式	43
原子価電子	6, 117
【こ】	
光学異性体	19
合成高分子化合物 (ポリマー)	83, 96
酵 素	84
構造異性体	13
高分子化合物	83
ゴーシュ形	24
コポリマー	97
【さ】	
最外殻電子	6, 117
酢酸エチルエステル	74
酸	47
酸解離定数	46
三重結合	10
三大栄養素	83
【し】	
ジエチルエーテル	14, 68
脂 質	85
シ ス	16
シス-3-ヘキセノール	102
シストランス異性体	16

質量分析法	109	天然化合物	83	フリーデル-クラフツ	
脂肪酸	85			アシル化	78
脂肪族炭化水素	51	【と】		フリーデル-クラフツ	
自由回転	22	トランス	16	アルキル化	78
臭化水素	55	トリアシルグリセリロール		プレンステッド・ローリー	
周期表	3, 117		86	の酸・塩基定義	47, 119
触媒	84	トリオース (三炭糖)	88	プロパン	14
シン形	24			ブロム化	78
親水性	32, 117	【に】		プロモニウム中間体	58
親油性	32	におい受容体	99	分枝アルカン	15
		二重結合	10	分子間相互作用	35, 119
【す】		二糖類	89	分子間力	35
水蒸気蒸留法	107	ニトロ化	78	フントの規則	5, 119
水素結合	40, 117	二面角	22		
スクロース	90	ニューマン投影式	22	【へ】	
スルホン化	78			平衡状態	45
		【ね】		ヘッドスペース	108
【せ】		ねじれ形	23	ペプチド結合	95
静電引力	36, 118	ネロール	102	ヘミアセタール	72
赤外分光法	109			【ほ】	
遷移状態	63	【は】		芳香族化	79
		配向性	80	芳香族化合物	44
【そ】		配座異性体	22	芳香族求電子置換反応	77
双性イオン	92	パウリの排他原理	5, 118	芳香族性	44, 119
側鎖	93	バナナ結合	25	芳香族炭化水素	51
疎水性	33	反転	64	飽和脂肪酸	85
		反応機構	55	飽和脂肪族炭化水素	52
【た】		【ひ】		保持時間	112
脱離反応	65	非共有電子対	7, 119	ホモポリマー	97
多糖類	90	歪み	25	ポリマー	96
単結合	10	必須アミノ酸	92		
炭水化物 (糖質)	88	ピラノース	90	【む】	
単糖	89			無機化合物	1
タンパク質	91	【ふ】		無極性分子	36
単量体 (モノマー)	96	ファンデルワールス半径	39, 119	【め】	
【ち】				メタ配向性	81
置換反応	61	ファンデルワールス力	36	メントール	98, 103
超共役	57, 118	フィッシャー投影式	89		
直鎖アルカン	15	不活性ガス	4	【も】	
		付加反応	54	モノテルペン	87
【て】		不斉炭素原子	18, 119		
テルペン類	86	舟形	24	【ゆ】	
電気陰性度	37, 118	不飽和脂肪酸	85	有機化合物	1
電子吸引力	80	不飽和脂肪族炭化水素	52	誘起効果	56, 119
電子供与性	80	フラノース	90		

有機溶剤抽出法	107		
【ら】		【数字】	
ラセミ体	63	1 分子求核置換反応	61
		1 分子脱離	65
		2 分子求核置換反応	61
		2 分子脱離	65
【り】		【欧文】	
立体異性体	13	E, Z 命名法	16, 115
立体配座	22, 120	IR	109
立体配置	23	IUPAC 命名法	26
リナロール	98	MS	109
リモネン	87, 98, 104	NMR	109
【る】		p 軌道	4
ルイス構造式	6, 120	R, S 命名法	19, 115
ルイスの酸・塩基	47, 120	R 配置	19
		sp 混成軌道	12
		sp ² 混成軌道	12
		sp ³ 混成軌道	9, 116
		s 軌道	4
		S 配置	19
		α-アミノ酸	91
		α-サンタロール	113
		α-ピネン	98
		β-ピネン	98
		π 結合	11, 118
		π 電子	11
		σ 結合	10, 117
		σ 電子	10

— 著者略歴 —

1981年 埼玉大学理学部化学科卒業
1983年 東京大学大学院理学系研究科修士課程修了（有機化学専攻）
1983年 埼玉大学教務職員
1989年 理学博士（東京大学）
1995年 埼玉大学助手
1999年 埼玉大学助教授
2006年 埼玉大学准教授
現在に至る

香りがナビゲートする有機化学

Organic Chemistry Navigated by Fragrance © Toshio Hasegawa 2016

2016年10月28日 初版第1刷発行



検印省略

著者 はせがわ としお
長谷川 登志夫
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 萩原印刷株式会社

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 コロナ社

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話 (03) 3941-3131 (代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06638-8 (中原) (製本：愛千製本所)

Printed in Japan



本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられております。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします