

『原点からの化学』 まえがき

学校で学ぶいろいろな科目について“わかる”というのはどのような状態をさすのでしょうか。ある人が“わかった”と言い、別の人人が“わからない”と言ったとしても、本当は後者の方方がよくわかっていることがあります。ですから、やはり、何らかのテストをして、わかりぐあいをはかることになります。結局、“わかる=問題が解ける”と一般にはなっています。そこで、“わかっている”人を選別したい入試では、わかっているかどうかを知るために、さまざまな問題がつくられます。そして、化学の場合、物質を対象とする学問ですから、問題の中にいろいろな物質が登場します。そこで、要領よく化学の点数を上げるために、よく入試に出る物質や反応について覚えればよいという考え方方が発生し、「入試に出る頻度順情報の覚え方」を基本に授業が展開されることもしばしばあります。

しかし、教育の目的が「真実を見る目、感動する豊かな心、そして生き抜く力を育てていくこと」にあるという教育の原点から考えて、また、化学のみずみずしい本当にすばらしい世界を伝えているかどうかという点から考えて、さらに、化学がわかるということは点数がよいということとは必ずしも一致しない（大学の化学の先生で自分の大学の入試問題で満点をとれる人はまれであると断言できます!!）という点から考えても、このような授業が、本来の化学教育からはずれていることは間違ひありません。

私は、予備校という、極端に言えば「点数を上げる方法をさっさと言え!!」という鋭い視線の集まる場で、「どうすれば化学の明らかにした物質の感動的な姿を伝えることと、点数を上げることとが矛盾なくつながって展開できるか」について悩み、工夫をこらしながら、教壇に立ってきました。そして、その過程で、『新理系の化学』（駿台文庫）という参考書を出しました。ただ、その本に対し、「よくわかった」という反響とともに、「ついていけない」という反響がつねに返っていました。そのとき、では、どこから話せばわかってくれるようになるのかと、次々とより基礎的な事項にさかのぼっていくと、中学の理科での化学にまでたどりつくこともしばしばありました。もちろん、もっと高いレベルのある点からわからなくなっている人もいました。そんなことから、化学のさまざまな分野について、できるだけ原点から説明していく、もう少しきめの細かい参考書も必要なのではないかと思うようになりました。そこで『原点からの化学』シリーズを刊行する決意をしたわけです。どこまで内容を豊かにできるか、シリーズがいつ完結するのかなどは筆者にもいまのところ予想がつきません。ただ、化学を学ぶ生徒にとって、また教えておられる先生方にとって、少しでも意味のあるものにするため力を尽くしたいと決意しています。

1991年春 石川正明

「有機化学」の序

有機化合物は、私たちにとって、本当に身近な物質です。私たちの体は、水と多くの有機化合物の集合体ですし、生きるために必要な食べ物も、デンプン、タンパク質、油脂等の有機化合物が主です。また、紙、ペン、定規…など日常に使っているものも、そのほとんどが有機化合物からできています。さらに、ハイテク素材、新薬…等の時代を切り拓いていく新しい素材の多くも有機化合物です。

このように、有機化合物は、私たちの生活に密接に関係して親しみやすいものです。にもかかわらず、こと“有機化学”に関しては「ややこしい、暗記ばかりだ、面白くない」というような生徒の声をよく耳にします。それは、たぶん、有機化合物の世界の事実をただ提示し、それを入試を目前にしてどう覚えるかという点に主眼を置いた形で授業が展開されていることが多いからではないでしょうか。確かに、教える時間も、また学ぶ時間も足りません。でも、時間不足は小、中、高、大学…のいつの段階のどの教科の学習についてもそうではないでしょうか。どの時期に何を学ぶにしろ、大切なのは、学んでいる一瞬一瞬に、学ぶ者自らが、学んでいる世界のイメージをふくらませ、かつ、論理的に思考を展開していることではないでしょうか。有機化学についても、時間の圧迫をはね返し、できる限り生徒自らの論理的思考力や、イメージ形成力をフルに使った学び方があるはずですし、教える側はそれをこそ工夫すべきではないでしょうか。私は、そのような考え方をもとに、具体的には、

1. ブロック遊び感覚で異性体の違いを区別できる系統的な方法を示す。
2. 結合の切れ方、でき方の規則をもとに有機反応を暗記から開放する。
3. 反応とは、原子の“別れ”と“出会い”的なドラマであるという立場から、有機反応を積極的に擬人法的に説明する。
4. 熱化学、速度、平衡など反応の理論を積極的に使って説明する。
5. 入試問題でキーになる問題を完璧に解く方法を提示する。

のような点を考慮して予備校での通常の授業、講習会での授業を展開し、この教え方に、確かな手ごたえを感じてきました。本書は、このような考え方と体験を踏まえて書かれています。読み始めたとき、学校ではあまり習わない考え方方が出ていたりしてためらうことがあるかもしれません。そんなときには、繰り返し繰り返し読んでみて下さい。必ずわかるようになります。そうこうしていくうちに有機化学の世界がきっと君たちの頭に鮮明に形成され、その世界で自由自在に遊ぶことができるようになるでしょう。

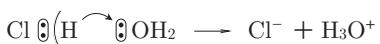
前回の課程の高校教科書では、混成軌道、反応機構など、本書で扱っている内容の一部が「参考」、「発展」という形ながら載せられるようになりました。さらに新課程の高校教科書では、エンタルピー、エントロピー、ギブズエネルギーが導入されました。今回の本書の改訂では、これらの新しい用語を全面的に使って、有機反応を説明しました。これで新課程にふさわしい内容になったと思います。本書は、約30年も前に、有機化学を高校生でも真に理解できる方法を示すことを目的に書き上げました。本物の力のみが通用する時代、本書を通じて有機化学を心からわかったと思える人が一人でも増えていくことを切に願っています。

●本書での表記法での注

有機反応を理解するには、共有結合を担う電子対の動きに注目することが大切です。大学で使われる“有機電子論”による表記法では、原子の動きを一切止め、電子対の動きのみを \curvearrowleft で表すようにされています。この表記法を使うと、例えば、HCl が水中で電離する反応は



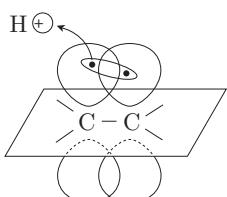
のように表されます。実際は HCl より H_2O に H^+ が渡されるのですから



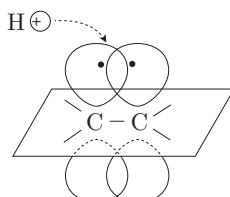
と表した方がずっとわかりやすいのです。

原子の動きをすべて封印し、電子対の動きだけで説明しようとする有機電子論による表記法は大学の教科書で徹底されていて、これが有機化学をわからないと思ったり、苦手とする学生が多くいる要因の一つとなっているのではないかと思われます。私は少なくとも大学の有機化学教育においてこの表記法の欠点に十分配慮した教え方がされることを望んでいます。

本書では、原子の動きと電子の動きのどちらに注目した方がわかりやすいかを考えて、わかりやすい方をとって説明します。ただ、皆さんのが将来大学で有機電子論による表記法と出会ったとき混乱しないように、電子対の動きと逆の原子 or イオンの動きを示すときは \curvearrowleft の矢印で示すことにします。



有機電子論による表記



H^+ が π 電子を“食べ”に来て
C に付加するイメージの図

CONTENTS

第1章 有機物の構造

① 有機物とは	2
① 分子の形と性質	4
① 原子中での電子配置	5
② 炭素原子の結合と分子の形	9
(1) 結合が生成する条件	9
(2) 原子価（結合手の数）	10
(3) 軌道の混成	11
(4) 結合角	12
③ 分子間に働く力と分子の性質	14
② 分子式と可能な構造（異性体）	23
① 異性体の分類	23
② 構造異性体	25
(1) 使えるユニットを確定する	25
(2) 炭素の並び方の違いを区別する	29
(3) (1)(2)をもとに、原子や結合の配列の違うものを考えてみる	30
③ 立体異性体-1- 幾何異性体	39
④ 立体異性体-2- 光学異性体	41
⑤ 有機化合物の命名法	44

第2章 有機物の反応

① 反応をとらえる視点	54
① 反応名をつけて反応を整理してみる	55

② 反応の理論を使って反応結果を理解する	57
(1) 構造の安定性をエネルギーから考えてみる／	57
(2) 速度の違いから考える／	60
(3) 酸の電離定数を使って考えてみる／	61
③ 結合を媒介する電子の動きを追ってみる	65
(1) 結合の切れ方／	66
(2) 結合生成のための迫り方／	67
(3) 反応性の高い粒子や結合／	68
① 鎮状炭化水素	70
① アルカン (C_nH_{2n+2} : メタン系炭化水素)	70
(1) 熱分解反応 (クラッキング)／	71
(2) O_2 による酸化反応／	72
(3) Cl_2 による置換 (酸化) 反応／	73
② アルケン (C_nH_{2n} : エチレン系炭化水素)	75
(1) 求電子付加反応／	75
(2) ラジカル付加／	79
③ アルキン (C_nH_{2n-2} : アセチレン系炭化水素)	85
(1) 付加反応／	85
(2) $H-C\equiv C-$ の H の反応／	88
④ (共役) アルカジエン (C_nH_{2n-2})	90
② 鎮状 (C, H, O) 化合物	91
① アルコール (C_nH_mOH)	91
(1) アルコール中での反応 (電離反応)／	92
(2) 強還元剤である Na との反応／	92
(3) 強酸化剤との反応／	93
(4) 強酸との反応／	96
(5) 求核置換反応／	98
② カルボニル ($O=C\swarrow$)	101
(1) $\swarrow C=O + \overset{\oplus}{X} - H$ ／	102

- (2) $\text{H} \diagup \text{C}=\text{O} + \text{酸化剤} / 103$
- (3) $\text{HO} \diagup \text{C}=\text{O} + \text{H} - \text{O} - \text{C} \diagdown + \text{強酸} / 104$
- (4) $-\text{C} \diagup \text{O} + \text{強熱} / 108$
- (5) カルボニル化合物 + $\text{OH}^- / 109$

③ を持つ化合物 118

① ベンゼン環の破壊反応 122

② 置換反応 123

- (1) 求電子置換反応-I / 124
- (2) 求電子置換反応-II / 129
- (3) 求核置換反応 / 133

③ 置換基の“改造”反応 136

- (1) -OH / 137
- (2) -NH₂ / 139
- (3) -N~ の ①-⑧ 反応 / 141
- (4) -C / 146
- (5) -C~ の ①-⑧ 反応 / 148
- (6) -X の分離 / 150

第3章 有機化学の応用

① 有機物質Xの構造決定 156

① 構造決定までの基本操作 156

- (1) 構成元素の決定 / 157
- (2) 組成式の決定 / 158
- (3) 分子式の決定 / 160
- (4) 異性体の決定 / 161
- (5) 構造の決定 / 161

② 異性体を区別する情報	162
(1) 官能基の違い／	162
(2) 位置の違い／	163
③ ハイレベルX決定問題の解法	170
② 生命と関係する有機物	181
① 生命と関係する有機物の学び方	181
① 糖類（炭水化物）	183
(1) 構造／	183
(2) 性質／	192
② タンパク質	198
(1) α -アミノ酸／	198
(2) タンパク質／	204
③ 脂質	209
(1) グリセリン／	209
(2) 直長鎖脂肪酸／	210
(3) 油脂／	211
(4) リン脂質／	213
④ 核酸	215
(1) 構造／	215
(2) 機能（役割）／	222
⑤ 生体内の反応、医薬品、肥料	228
(1) 酵素反応／	228
(2) 代謝／	231
(3) 医薬品／	233
(4) 肥料／	236
③ 高分子化合物の利用	238
① 高分子の合成	238
(1) 付加重合／	239
(2) 縮合重合／	244
(3) 開環重合／	247
② 高分子の物性と用途	248

- (1) 繊維／248
- (2) 硬い樹脂／253
- (3) 成型加工の自由な樹脂／254
- (4) 透明度のよい樹脂／254
- (5) 弾性体（ゴム）／255
- (6) イオン交換性／257

④ 有機化学の実験 266

① とかす, まぜる, くわえる 267

- (1) 固体を溶かす／267
- (2) 液体を混ぜる／267
- (3) 液体を少しづつ加える／267

② つくる 268

- (1) 濃度を調節する／268
- (2) 内圧を大気圧に調節する／268

③ わける 269

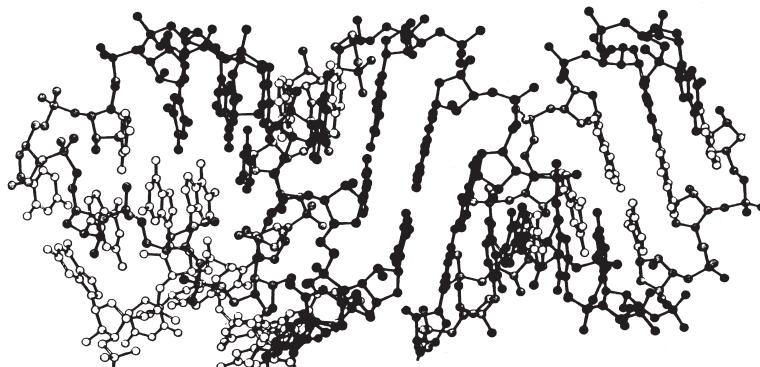
- (1) 大きさの違いを使う／269
- (2) 分子間力の違いを使う／269
- (3) 溶解性の違いを使う／270
- (4) 移動性の違いを使う／271
- (5) 吸着剤を加える／272

④ しらべる 273

- (1) 元素分析する／273
- (2) 検出する／274

0

有機物とは



1828年ウェーラーは

シアノ酸
アンモニウム ⇌無機物
人工→↓
尿素 ⇌有機物

の反応が起こることを示しました。

*原子価とも言われます。

有機物とは、1800年代のはじめの頃は、生物という有機体から得られる物質を指していました。そして、これらの物質は生命力を借りなければ生成することはない信じられていました。ところが、尿素という生物由来の物質が人工的に合成されるとともに、このような定義が無意味になりました。現在では、有機物とは炭素を含む物質のことを指しています。

今日までに知られている有機物は数千万あります。その数は増加の一途です。そして、そのほとんどは、上図のような、一見しただけではとても理解できそうにない複雑な構造をしています。しかし、このような複雑な構造を持つ有機物でも、原子レベルで見ると、C, H, O, Nなどの少数の原子が、それぞれ結合手*が4本、1本、2本、3本で連なっているだけです。しかも、

$$\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C - \dots \end{array}$$
等の炭素鎖に-OH, -NH₂, -COOH等と表されるグループ(官能基)がいろいろな配列で次々と連なっているにすぎないことがわかります。そこで、まずは、これらの元素、グループの一口紹介をしておきましょう。

主な構成元素

	頻度	周期	族	原子価	電気陰性度*
C	◎	2	14	4	2.6
H	◎	1	1	1	2.2
O	○	2	16	2	3.4
N	△	2	15	3	3.0
S	まれ	3	16	2	2.6
Cl	まれ	3	17	1	3.2

*共有電子対を引き寄せて、負に帯電しようとする勢い。左の値はポーリングによる値です。

主な構成グループ(官能基など)

グループ	名称	特“技”	グループ	名称	特“技”
$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$	アルカン	丈夫で長もち	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -N & -O \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	ニトロ	黄色、多いと爆発
$\begin{array}{c} >C=C< \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	アルケン	付加	$\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ -N & - \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	アミン	塩基性、縮合
$-C\equiv C-$	アルキン	付加	$\begin{array}{c} + \\ -N \equiv N \end{array}$	ジアゾニウム	カップリング
C_6H_6	ベンゼン環	置換、丈夫	$-N=N-$	アゾ	発色
$\begin{array}{c} \\ -C-O-H \\ \end{array}$	アルコール	脱水、縮合	$\begin{array}{c} H \quad O \\ \diagup \quad \diagdown \\ -N & -C- \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	アミド	加水分解
$\begin{array}{c} & \\ -C & -O-C- \\ & \end{array}$	エーテル	なし	$-S-H$	チオール	悪臭
$\begin{array}{c} >C=O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	カルボニル	付加、縮合	$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \quad \downarrow \\ -S-O-H \\ \downarrow \quad \uparrow \end{array}$	スルホン酸	強酸性
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ >C=O \end{array}$	アルデヒド	還元性			
$\begin{array}{c} H-O \\ \diagup \quad \diagdown \\ >C=O \end{array}$	カルボン酸	酸性、縮合			
$\begin{array}{c} \\ -C-O \\ \\ >C=O \end{array}$	エステル	加水分解			

有機物の性質は、結局、官能基の違いとその配列の違いによります。そして、この違いが本当にわかるようになるためには、

原子 → 結合 → 構造 → 構造変化

の順にミクロからマクロへ、構造から変化へと理解を積み上げて行くしかありません。それは、遠まわりのように見えますが、事実上無限に存在する有機物の世界を理解するための唯一の道なのです。