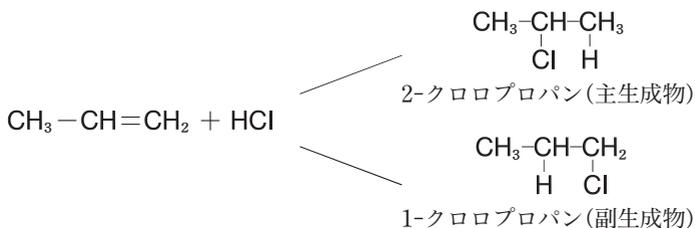


## 有機化学の学習を深める発展知識

## ■ マルコフニコフ則

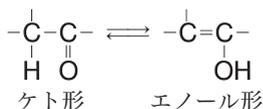
ハロゲン化水素  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) はアルケンの炭素-炭素二重結合に付加する。分子構造が炭素-炭素二重結合に対して、対称ではないアルケンに  $\text{HX}$  が付加する反応は、 $\text{H}$  が置換基のより少ない（水素原子のより多い）炭素原子に結合し、 $\text{X}$  が置換基のより多い炭素原子に結合した生成物が主生成物として得られる。この経験則をマルコフニコフ則という。

(例) プロペン  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$  と塩化水素  $\text{HCl}$  との反応



## ■ ケト-エノール互変異性

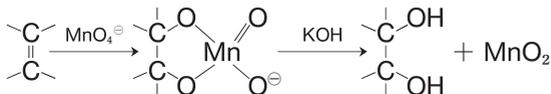
アセチレンの水和で生じたビニルアルコールは不安定で、直ちにアセトアルデヒドに異性化する。一般に、ビニルアルコールのように、二重結合にヒドロキシ基が結合した構造をエノール形といい、ヒドロキシ基のプロトンが二重結合炭素に移動して生成するカルボニル化合物と平衡関係にある。このカルボニル化合物をケト形といい、エノール形とケト形が互いに変化しあう異性化現象を、ケト-エノール互変異性という。



## ■ アルケンの酸化

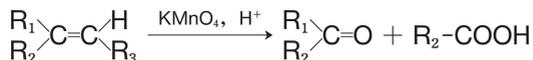
### ① 過マンガン酸カリウム $\text{KMnO}_4$ による酸化 (塩基性条件)

次の反応経路に示すように、環状の中間体を経て、2価アルコールと  $\text{MnO}_2$  が生成する。



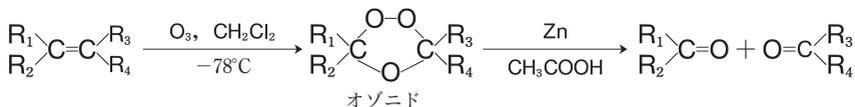
### ② 過マンガン酸カリウム $\text{KMnO}_4$ による酸化 (中性～酸性条件)

次のようにアルケンの炭素-炭素二重結合を開裂し、ケトンもしくはカルボン酸を与える。このとき、 $\text{R}_3 = \text{H}$  (末端アルケン) では、末端の炭素原子は二酸化炭素まで酸化される。



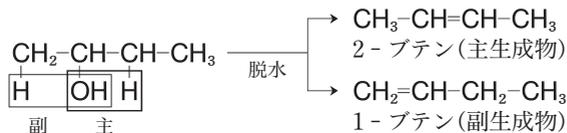
### ③ オゾン $\text{O}_3$ による酸化 (オゾン分解)

アルケンに低温でオゾンを作用させると、まず環状化合物 (オゾニド) が生成する。それを亜鉛-酢酸で還元する。この結果、二重結合が切断されて、2種の  $\text{>C=O}$  二重結合となった形のカルボニル化合物が生成する。



## ■ ザイツェフ則

アルコールの脱水反応で、アルケンが生成するとき、ヒドロキシ基が結合している炭素原子の隣の炭素原子に結合している水素原子において、おもに、数の少ない方が脱水に使われる。これを**ザイツェフ則**という。



## ■ ヨウ素価とけん化価

油脂の性質を示す尺度があると便利である。そのために用いられる尺度が、ヨウ素価とけん化価である。

### ① ヨウ素価

ヨウ素価はヨウ素数ともよばれ、100 g の油脂に吸収されるヨウ素の質量 (g 単位) の数値と定義される。油脂に含まれる不飽和脂肪酸の二重結合 1 個に対してヨウ素 1 分子が付加できるので、ヨウ素価と油脂 1 mol 中の二重結合の数には、次式の関係がある。

$$\text{油脂 1 mol 中の二重結合数} = \frac{\text{ヨウ素価}}{254} \times \frac{\text{油脂の平均分子量}}{100}$$

したがって、ヨウ素価が大きいほど不飽和度が高く、空气中に放置すると酸化されて固化しやすい。ヨウ素価が 130 以上の脂肪油を乾性油 (亜麻仁油、桐油など)、130~100 を半乾性油 (綿実油など)、100 以下を不乾性油 (オリーブ油など) とよぶ。

### ② けん化価

けん化価は、1 g の油脂をけん化するのに必要な水酸化カリウムの質量 (mg 単位) の数値と定義される。油脂がすべてトリグリセリドであるとすると、油脂 1 mol のけん化に 3 mol の水酸化カリウムが必要となるので、けん化価と油脂の平均分子量との間には、次式の関係がある。

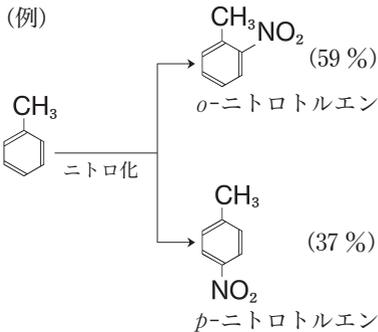
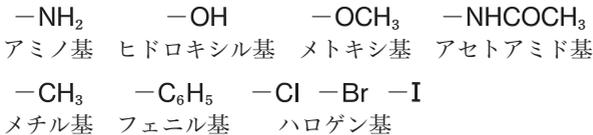
$$\text{油脂の平均分子量} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{\text{けん化価}}$$

したがって、けん化価が大きい油脂には低級脂肪酸が多く含まれ、けん化価が小さい油脂には高級脂肪酸が多く含まれることになる。

## ■ベンゼン環の置換基と配向性

ベンゼン環にすでに置換基がある化合物に対して、さらにニトロ基・スルホ基・ハロゲンなどを導入する場合、新しく導入される基の位置は既存の基によって支配される。新しく導入される基を、オルトまたはパラの位置に向ける性質をもつ既存の基を**オルトーパラ配向性置換基**といい、メタの位置に向ける性質をもつ基を**メタ配向性置換基**という。一般に、オルトーパラ配向性置換基がある場合の方が反応が ocorrênciaやすい。

### (オルトーパラ配向基)



### (メタ配向基)

