

不飽和度

哲猫

2007年8月5日

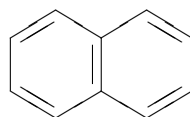
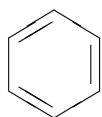
不飽和度 (N で表すことにする) とは、アルカンのように二重結合 (不飽和結合) を持たないものを 0 であるとし、アルケンのように二重結合を 1 つもつものやシクロアルカンのように環を 1 つ持つものを 1 であると定義し、二重結合や環が 1 つ増えるごとに N も 1 つずつ増えるように定義したものである。例えば、ヘキサンは $N=0$ 、ヘキセンとシクロヘキサンは $N=1$ 、ヘキシンの (三重結合を 1 つ持つ鎖状炭化水素) とヘキサジエン (二重結合を 2 つ持つ鎖状炭化水素) 及びシクロヘキセンは $N=2$ となる。

ある炭化水素 C_xH_y の不飽和度 N は、次の式で求めることができる。

$$N = \frac{(2x + 2) - y}{2} \quad (1)$$

つまり、 y が $2x + 2$ であれば、この炭化水素はアルカンであり、 $N=0$ となる。もし、二重結合または環が 1 つ含まれていると、アルカンに対して水素原子は 2 つ少なくなり、 $y=2x - 2$ となる筈であり、(1) 式より確かに $N=1$ となる。

不飽和度は脂肪族炭化水素のみならず芳香族炭化水素はもとより一般の有機化合物に拡張して考えることができる。例えば、ベンゼンは分子式が C_6H_6 であるので、その不飽和度 N は (1) 式より、4 となるが、これはベンゼンをケクレの式で表示する場合に分かるように、ベンゼンには、形式的ではあるが二重結合が 3 つあり、環が 1 つあるので、 $N=4$ となる。同様にナフタレン $C_{10}H_8$ の不飽和度は、(1) 式より 7 となるが、これは二重結合 5 つと環 2 つ分である。



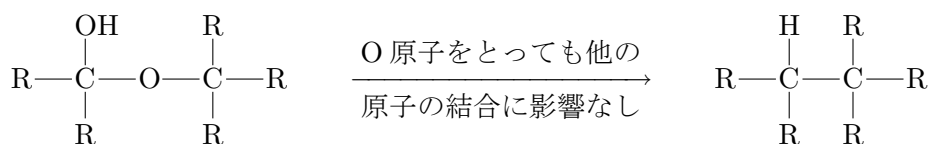
その分子の不飽和度を調べることで、分子構造の決定の手がかりになる場合があるので、不飽和度というのは構造式を推測する場合に便利になる指標となる。それでは、分子式と不飽和度の関係について調べていくことにする。

ハロゲン化物に関しては、水素原子がハロゲン原子で置換されたものがハロゲン化物であるので、ハロゲン化物の不飽和度は単純に求まる。例えば、分子式が $C_xH_yCl_z$ で示されるハロゲン化物の場合は、ハロゲン原子を全て水素原子で置き換えて、 C_xH_{y+z} とし、

$$N = \frac{(2x + 2) - (y + z)}{2} \quad (2)$$

で不飽和度 N は求めることができる。

酸化物に関しては、酸素原子の原子価が 2 であるから、次に示すように、分子中に酸素原子がいく含まれても、その分子の不飽和度には影響しないことになる。



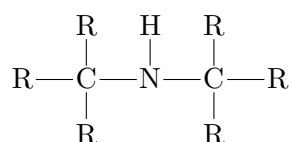
よって、分子式が $C_xH_yO_z$ で示される酸化物の不飽和度 N は

$$N = \frac{(2x + 2) - y}{2} \quad (3)$$

となる。

因みに、無水マレイン酸の分子式は $C_4H_2O_3$ であるから、不飽和度は (3) 式より、 $\frac{10 - 2}{2} = 4$ である。無水マレイン酸には、 $C=C$ 結合が 1 つ・ $C=O$ 結合が 2 つ・環が 1 つ含まれているので、不飽和度は 4 であるから、式を使って求めた不飽和度と一致する。

分子中に窒素原子が含まれる場合は、次に示すように、分子中に窒素原子が 1 つ含まれると、水素原子が 1 つ増える勘定になるので

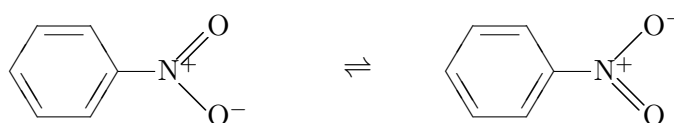


分子式から窒素原子と同数の水素原子を除いて考えれば良いことになる。例えば、分子式が $C_xH_yN_z$ で示される化合物の不飽和度 N は

$$N = \frac{(2x + 2) - (y - 1)}{2} \quad (4)$$

となる。

因みに、アニリン ($C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_7N$) の不飽和度は、(4) 式より、 $N=4$ となるが、これはベンゼン環だけの分である。では、ニトロベンゼン ($C_6H_5NO_2$) の不飽和度はどうなるかであるが、先ず酸素原子は不飽和度に関係しないので、 C_6H_5N とし、これに (4) 式を当て嵌めて計算すると、 $N=5$ となる。ニトロベンゼンでは、ベンゼン環の分で不飽和度が 4 となるので、残りの不飽和度 1 の分がニトロ基 ($-NO_2$) にあることになる。ニトロベンゼンの構造式は、次に示すような共鳴構造式で書くことができ、ニトロ基には二重結合が形式的に 1 つ含まれることになるので、計算上の不飽和度と実際の形は一致することになる。



分子式が $C_6H_5NO_3$ で示される芳香族化合物があり、この物質 **X** は酸性物質であった、という場合、物質 **X** をどう推測できるかを考えてみたい。この分子の不飽和度は 5 である。この内、ベンゼン環の分が 4 であるから、ベンゼン環以外に二重結合が 1 つあることを示している。炭素数から考えると、二重結合を持つことからニトロ基があると推測でき、酸性であることからヒドロキシ基がベンゼン環に付いていることも分かる。従って、**X** は (o,m,p)- $O_2N-C_6H_4-OH$ であることが分かる。尚、3 つのいずれかであるかは、この情報だけではそれを特定することはできない。