

非局在化電子を持つ化合物

(復習) カルボカチオンの安定化

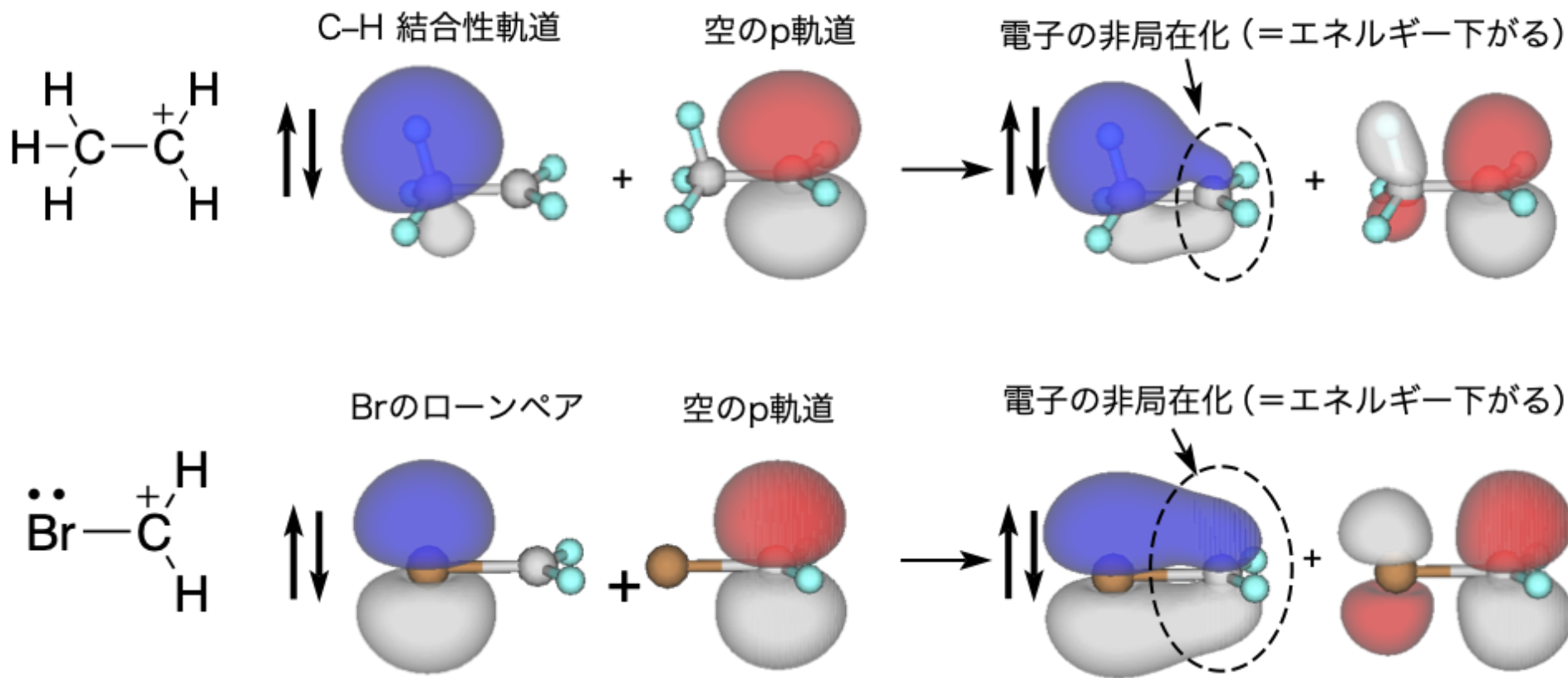
ギ酸アニオンの構造

ベンゼンの構造

分子軌道を用いた非局在化電子の表現

共鳴寄与体と共鳴混成体

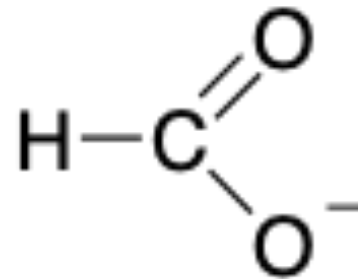
非局在化によるカルボカチオンの安定化（復習）



今回は「 π 電子・ローンペアの非局在化」を議論する

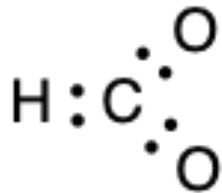
ギ酸アニオンの構造

ギ酸アニオン
(ギ酸の共役塩基)

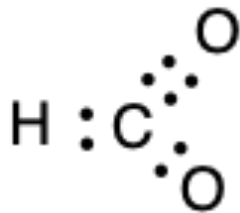


電子配置を書いてみる

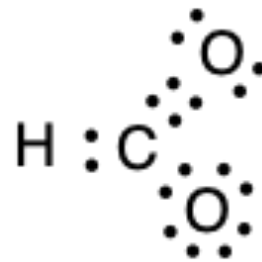
価電子：H 1個、C 4個、O 6個×2、負電荷のため +1 → 18 個



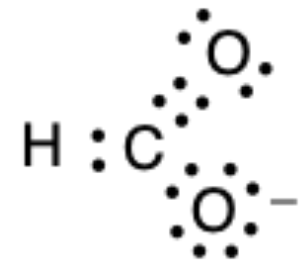
分子の形を作る
(電子 6 個)



C をオクテットにする
(電子 8 個)

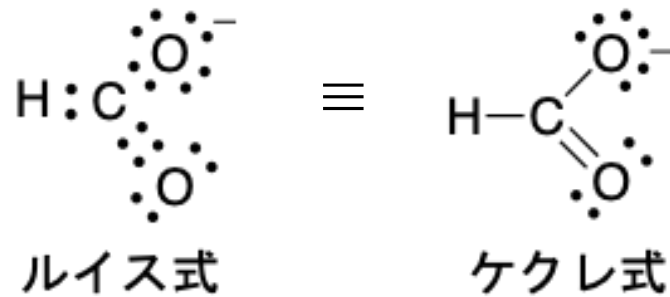
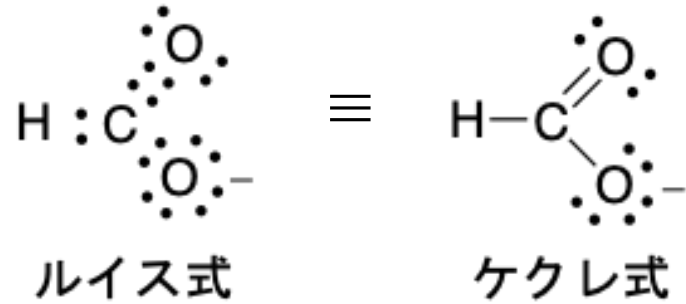


O をオクテットにする
(電子 18 個)



形式電荷を
つける

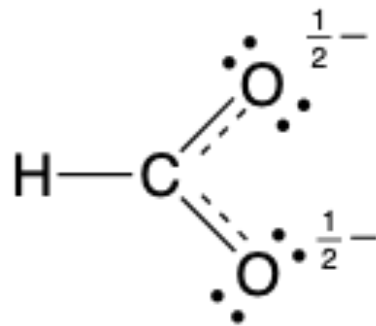
ギ酸アニオンの構造



どちらの C-O が二重結合か
区別すべきなの？

↓
そうではない

(実験では、2本の C-O 結合の
長さに差はない)



← これが現実に近い？

本当はどうなっているか、それをどう書くか：後述

ベンゼンの構造

ベンゼン：ファラデーが 1825 年に発見

元素分析から $C:H = 1:1$

蒸気の密度から分子量は 80 付近

→ 分子式は C_6H_6

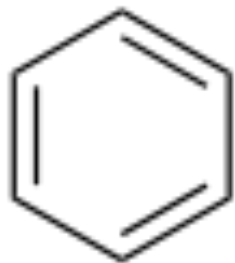
M. Faraday, *Phil. Trans. Royal Soc. London*, **1825**, 115, 440-466



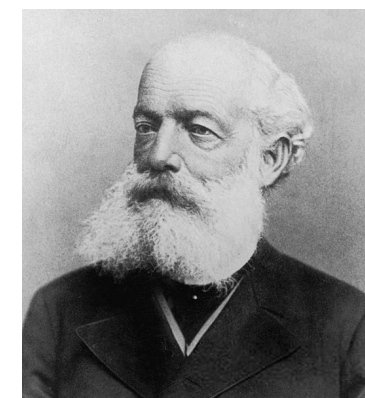
M. Faraday
(1791-1867)

Portrait: public domain

六員環構造をケクレが提唱 (1872)



A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1872**, 162, 77-124.

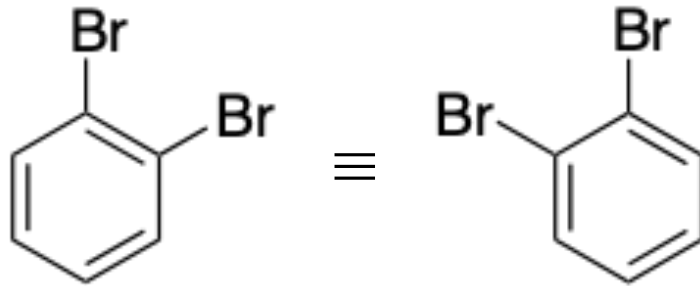


Friedrich A. Kekulé
(1875-1946)

Photo: public domain

ベンゼンの構造

しかし、二重結合と単結合は区別できない



1,2-ジブロモベンゼンは
一種類だけ



← これが現実の姿？

本当はどうなっているか、それをどう書くか：後述

分子軌道を用いた非局在化電子の表現

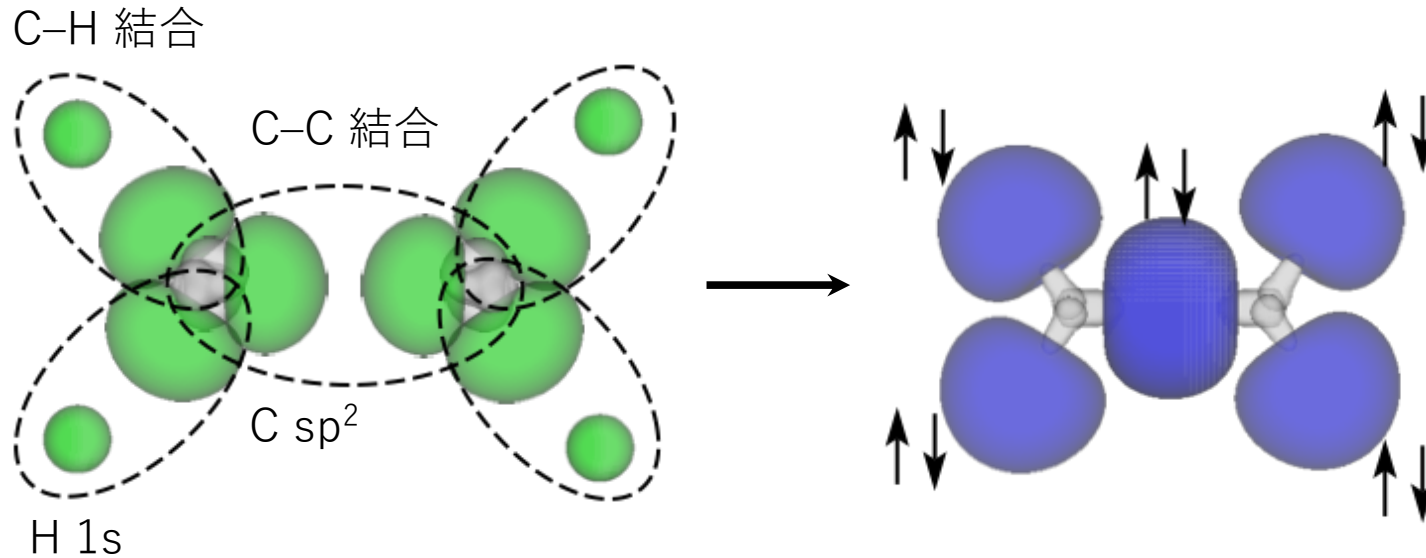
ベンゼン

ギ酸アニオン

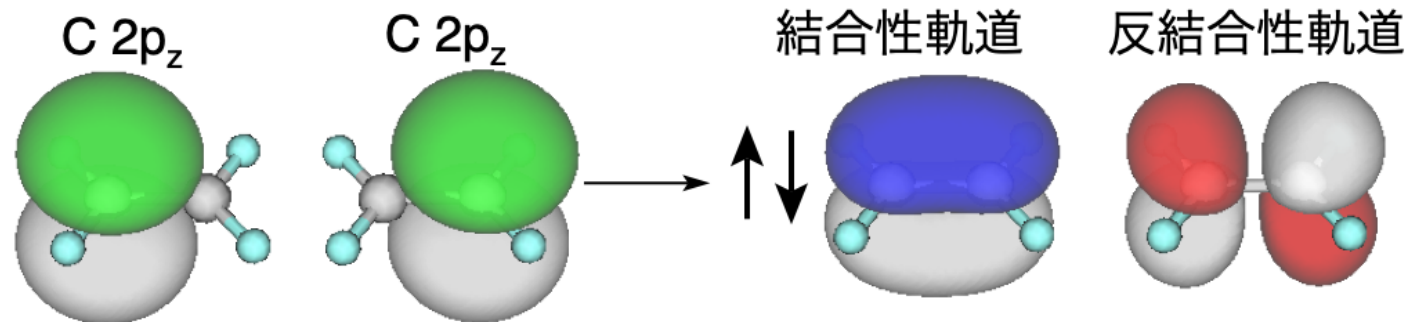
π 電子・ローンペアの非局在化はどんな時に起きるか

エチレンの結合 (復習)

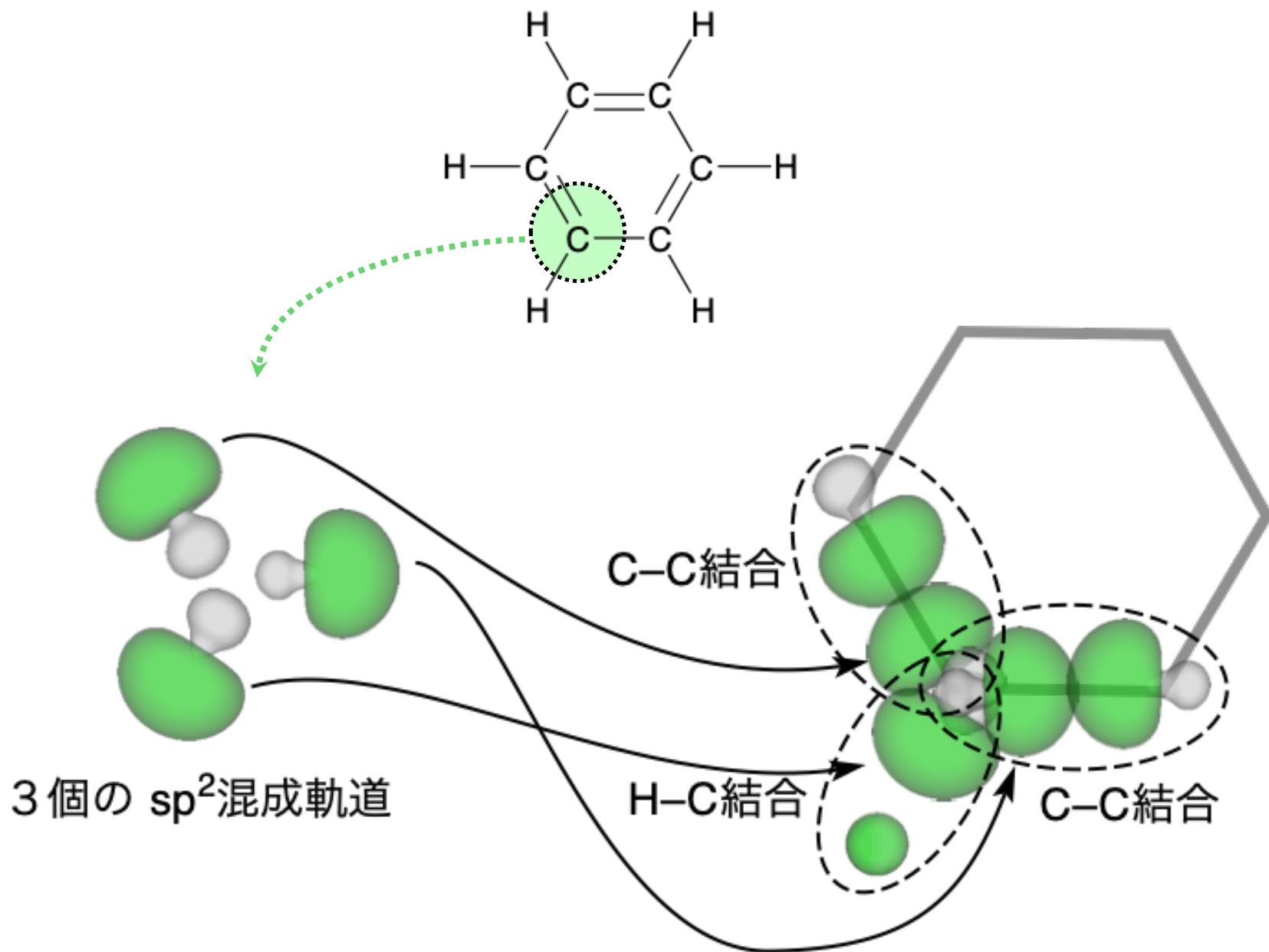
- C-C σ 結合 : C の sp^2 混成軌道同士
- C-H σ 結合 : C の sp^2 混成軌道と H の 1s 軌道



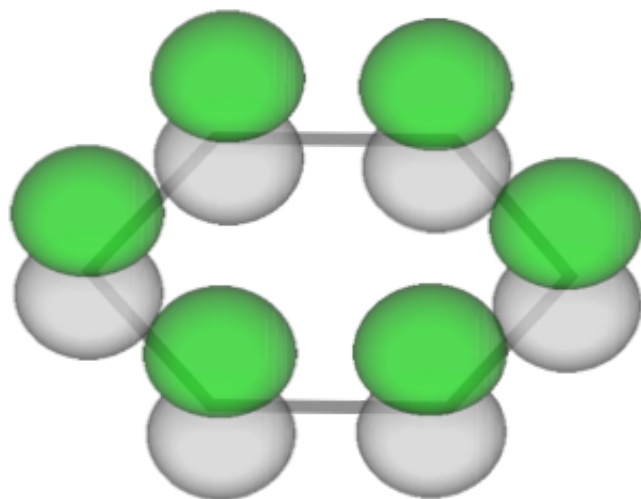
- C-C π 結合 : C の 2p 軌道同士



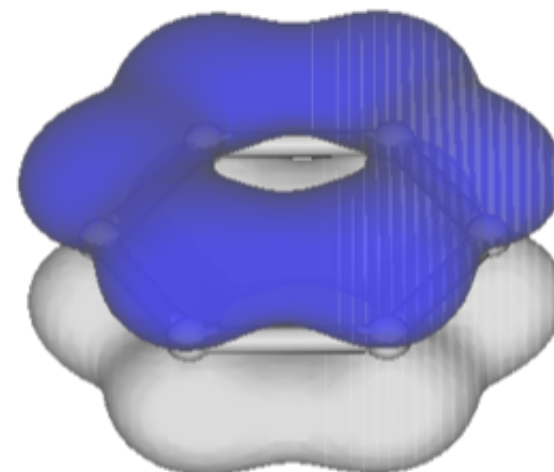
ベンゼンの結合 (C-H, C-C σ 結合)



ベンゼンの結合 (π 結合)



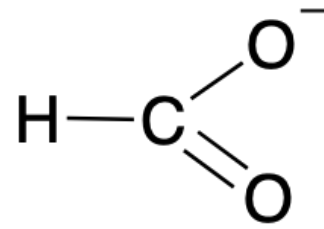
各炭素原子に 1 個ずつ
p 軌道がある



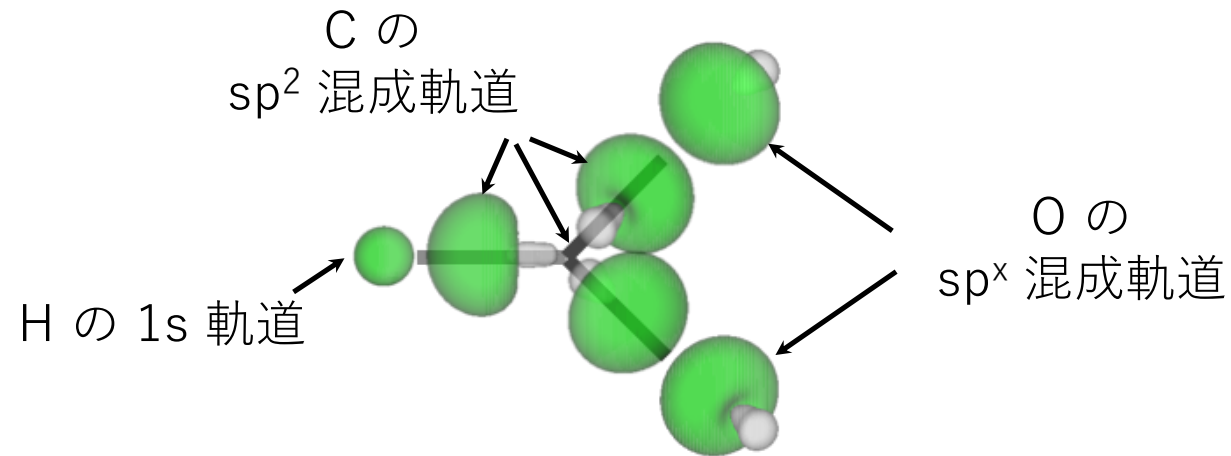
隣同士で重なり合って
6 個の炭素原子に
広がった軌道を作る

(非局在化した π 軌道)

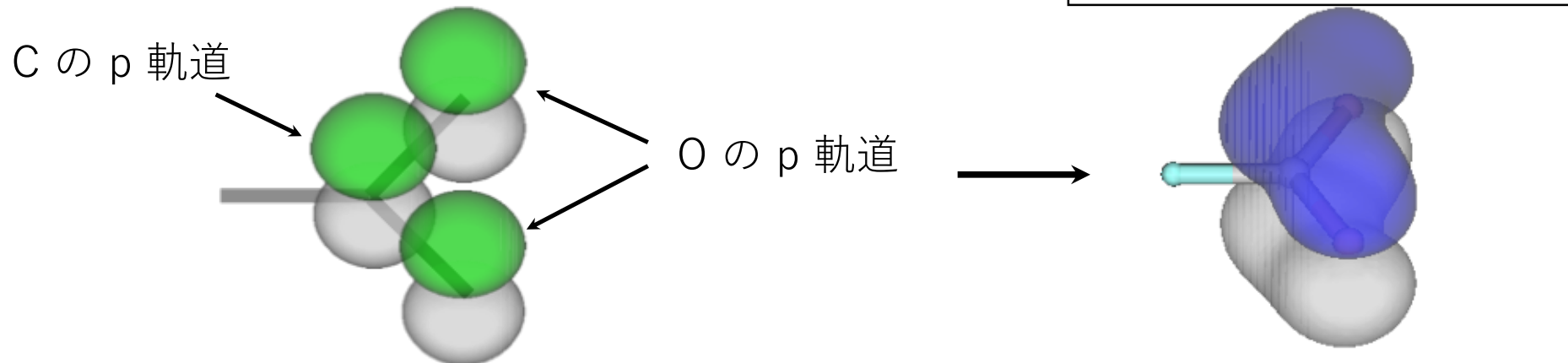
ギ酸アニオンの分子軌道



σ 結合



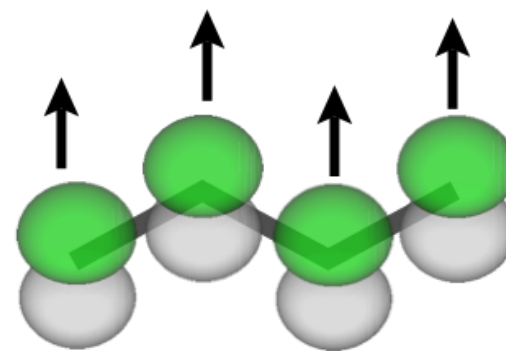
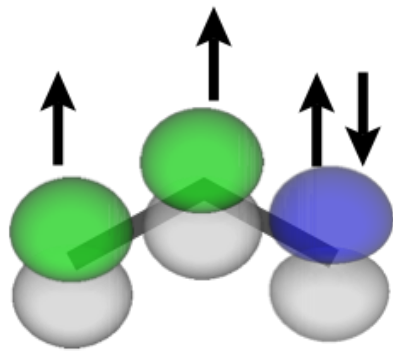
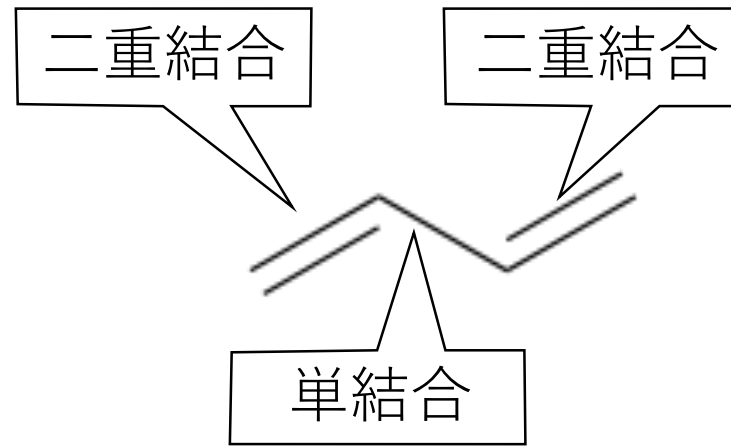
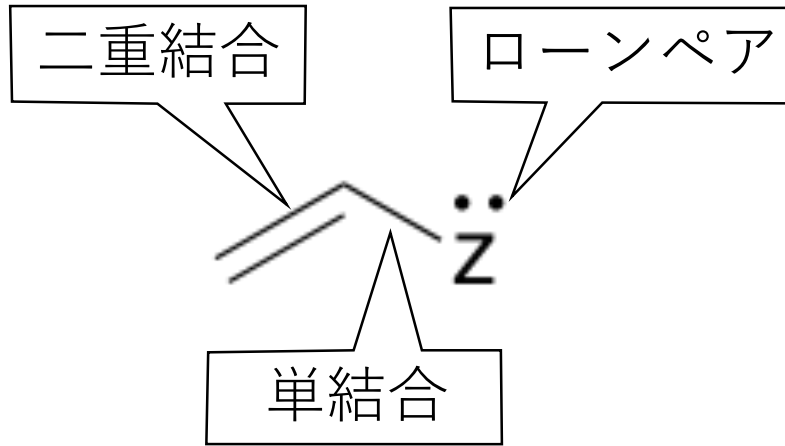
π 結合



どういう時に π 電子・ローンペアの非局在化が起きるか

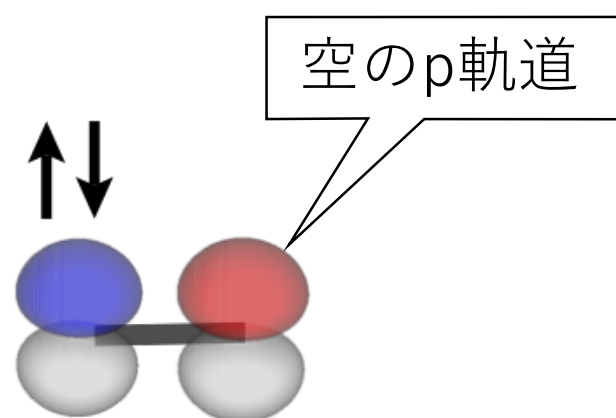
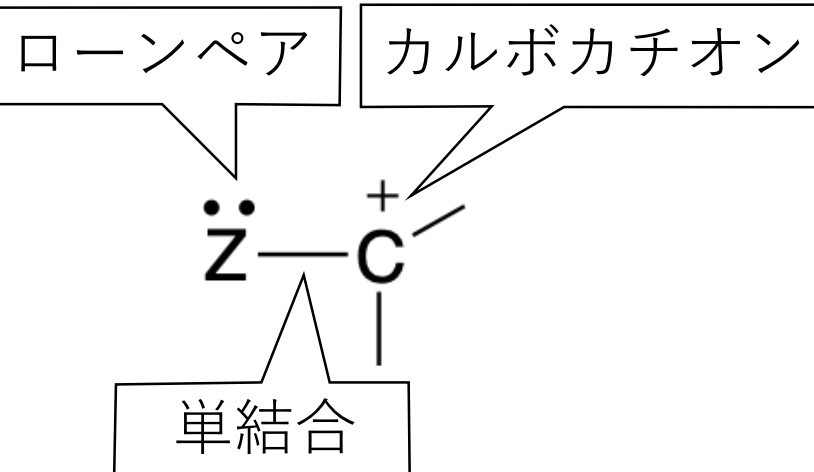
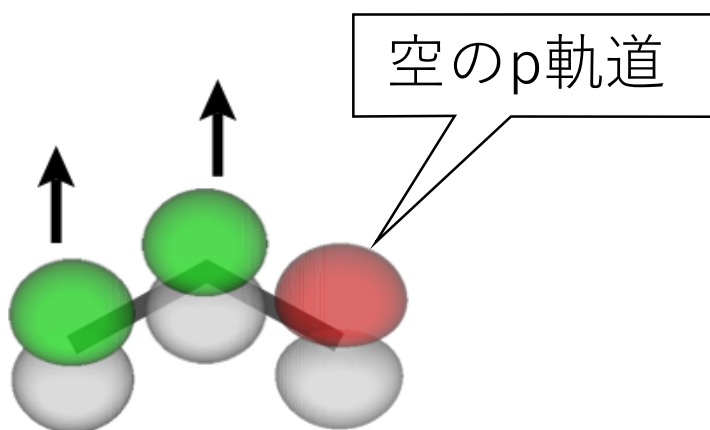
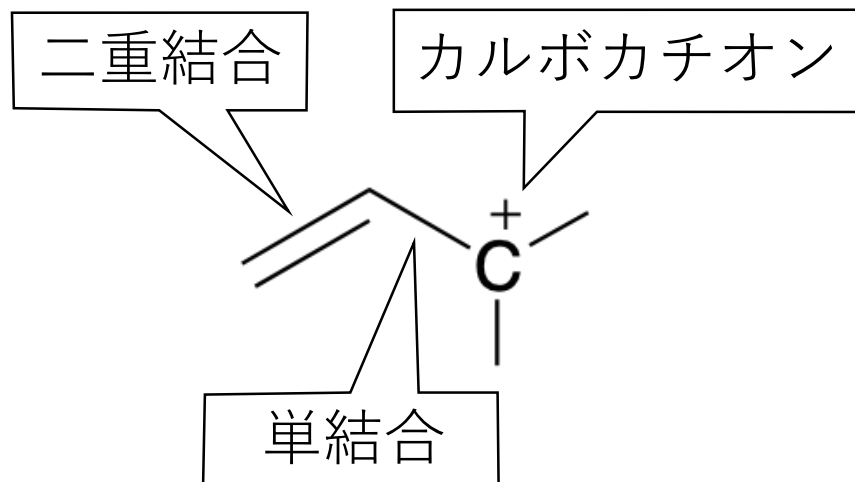
p 軌道が 3 個以上並んでいるとき

= 二重結合・ローンペアが「単結合を 1 本はさんで」並んでいるとき

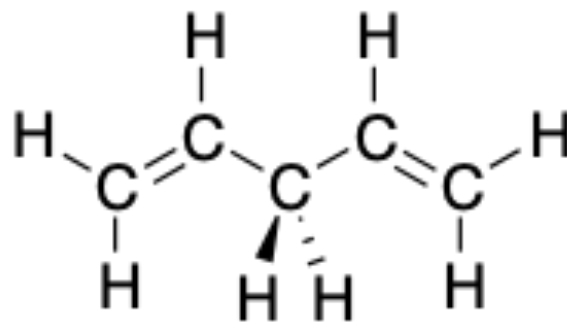


どういう時に π 電子・ローンペアの非局在化が起きるか

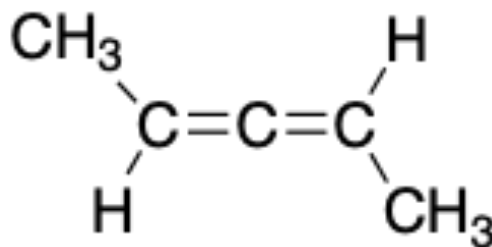
カルボカチオンがある場合



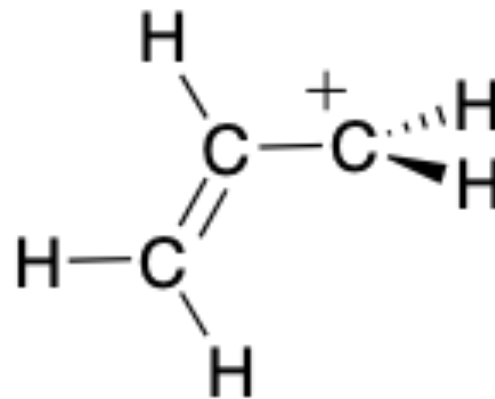
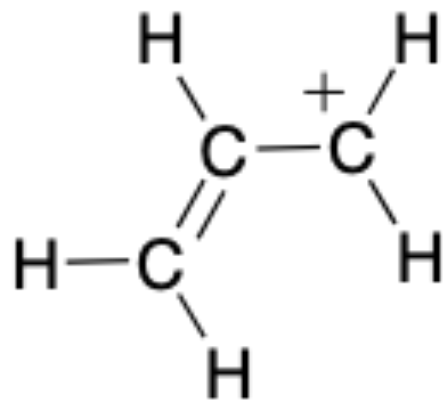
【練習問題】 1,4-ペンタジエンでは π 電子の非局在化が起こらない。
理由を説明しなさい。



【練習問題】 2,3-ペンタジエンでは π 電子の非局在化が起こらない。
理由を説明しなさい。



【練習問題】 アリルカチオンの下の2つの配座異性体のうち、 π 電子の非局在化が起きるのはどちらか。



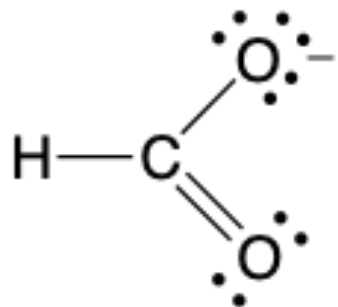
非局在化電子をケクレ式で表す

共鳴寄与体と共鳴混成体

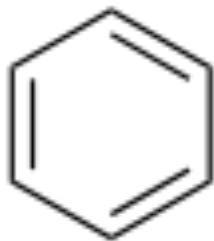
共鳴寄与体の作り方

非局在化電子を持つ化合物の表記

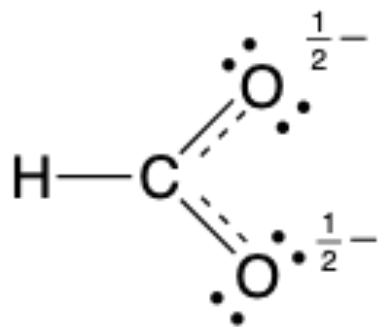
ギ酸アニオン



ベンゼン



分子の真の姿を
表現していない

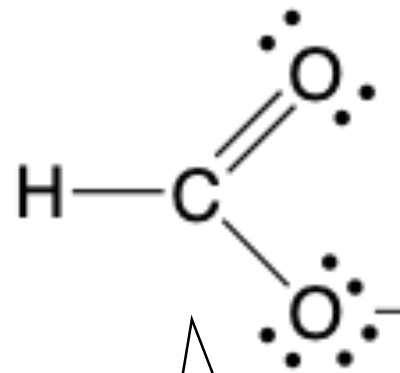
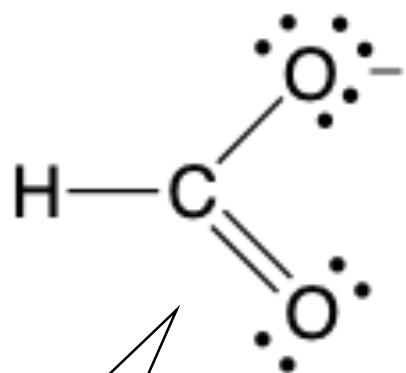


真の姿に近いが、
どこに何個電子が
あるかわからない

「共鳴」による非局在化電子の表現

真の姿はこれらの
「中間的なものである」と見なす

共鳴混成体



π 電子が「局在化」した
構造の一つ

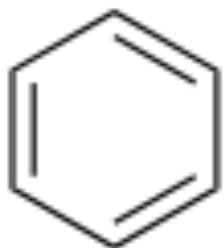
もう一つの
「局在化」した構造

共鳴寄与体

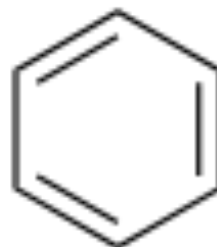
ベンゼンの共鳴式

真の姿はこれらの「中間的なもの」

共鳴混成体



共鳴寄与体



共鳴寄与体



(両向き矢印) : 有機化学では「共鳴」を表す

平衡・可逆反応の矢印と区別すること



共鳴

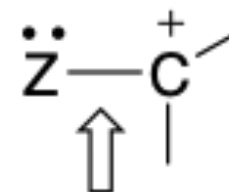
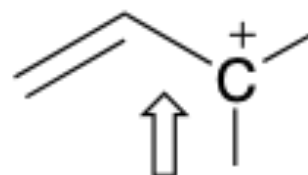
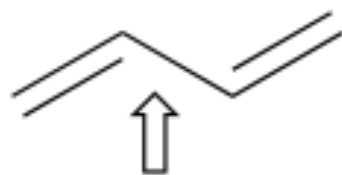
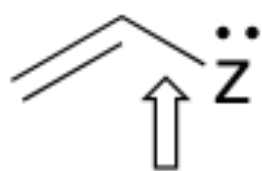


平衡

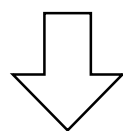


可逆反応

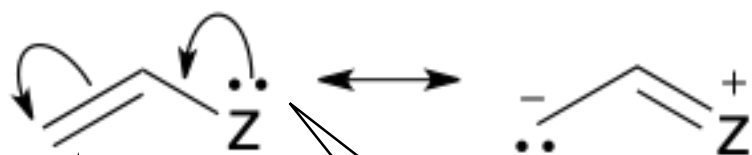
共鳴寄与体の作り方



二重結合・ローンペア・空軌道の間
単結合がある

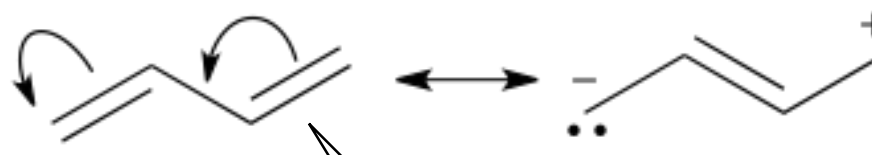


この単結合に向かって電子を動かす



10電子に
ならないように
押し出す

ローンペアの
電子を動かす



10電子に
ならないように
押し出す

π 電子を
動かす

共鳴寄与体の作り方

カルボカチオンがある場合



π 電子を動かす



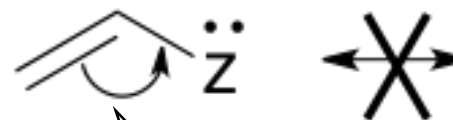
ローンペアの電子を動かす

反対側から電子を動かす = 別の共鳴寄与体ができる (こともある)



π 電子を動かす

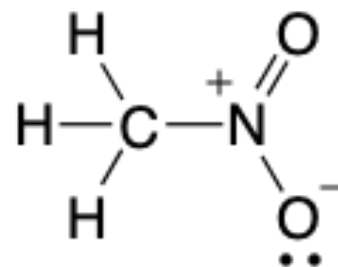
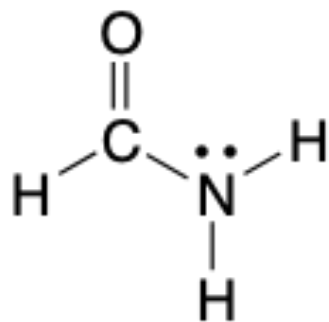
10電子にならないように押し出す



π 電子を動かす

10電子になる (押し出せない)

【練習問題】 下の物質の共鳴寄与体を書きなさい。



共鳴式についての注意

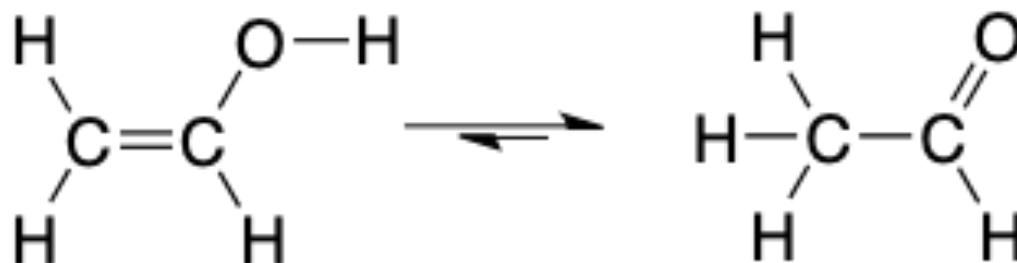
「共鳴混成」と「平衡」は違う！

共鳴寄与体の「寄与の度合い」

「共鳴混成」と「平衡」は異なる

平衡

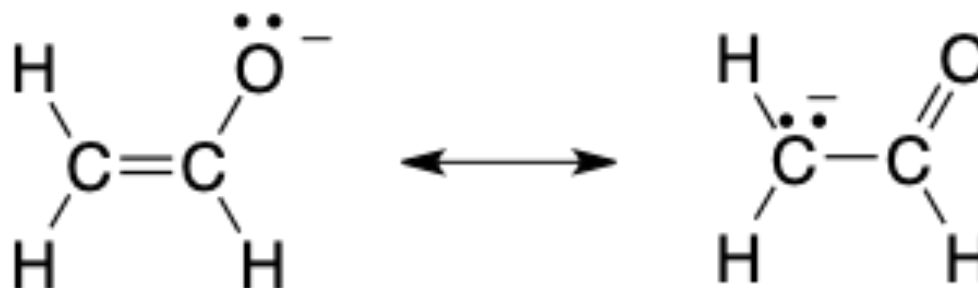
原子の位置が変わる



1 個の分子が左辺の構造・右辺の構造を行ったり来たりする
多数の分子が存在するとき、ある分子は左辺・別の分子は右辺の構造

共鳴混成

原子の位置は変わらず、電子の配置だけが変わる



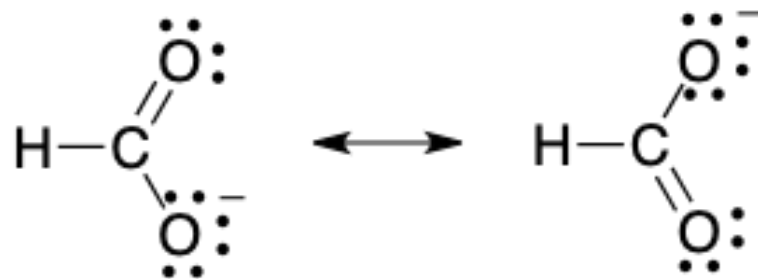
どちらの構造も「実在」しない

1 個の分子は「2つの構造の間」で常に同一
多数の分子が存在するとき、どの分子も「2つの構造の間」で同一

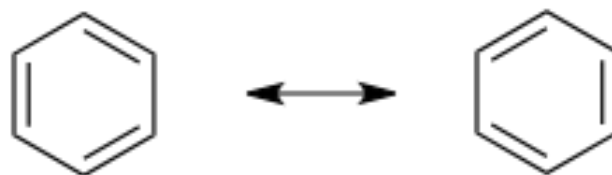
共鳴寄与体の「寄与の度合い」

すべての共鳴寄与体が「等しく」共鳴に寄与しているとは限らない

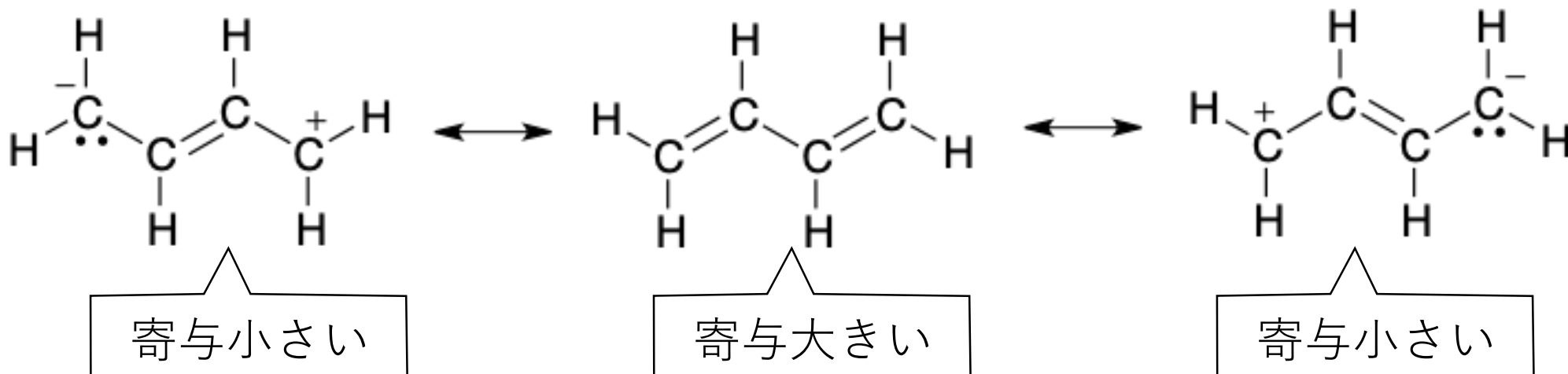
(等しい)



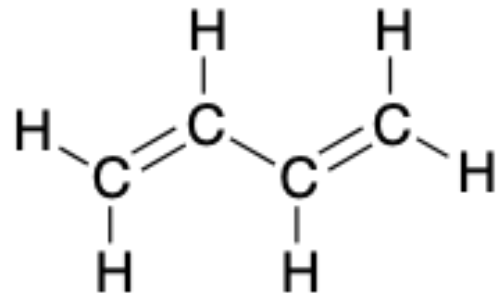
(等しい)



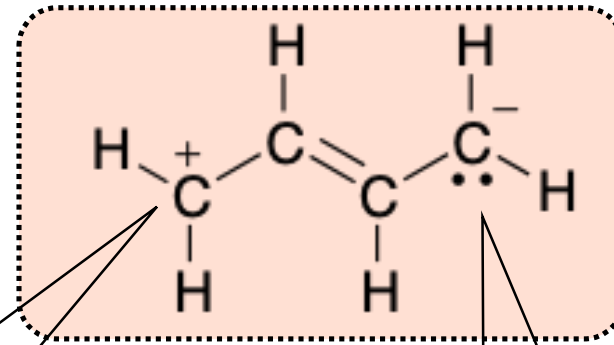
(等しくない)



「不自然な構造」の共鳴寄与体は寄与が小さい



(自然な構造)



電子不足の炭素

電子過剰の炭素

(不自然な構造)

「不自然な構造」の共鳴寄与体は寄与が小さい

