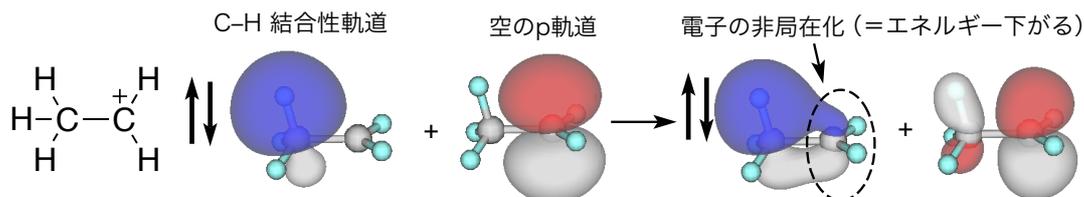


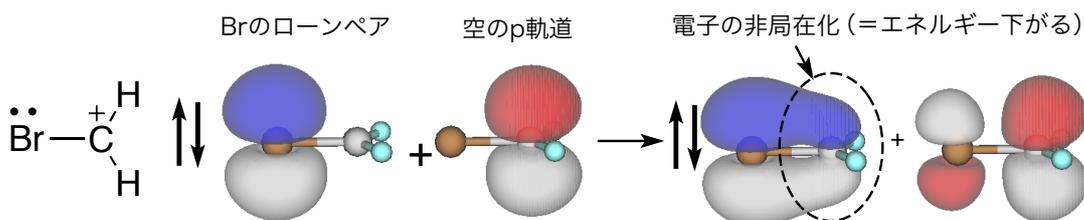
第 3 回 「非局在化電子を持つ化合物」

これまで、「電子の非局在化」によって分子が安定化するケースをいくつか学んで来た。具体的には、下のようなケースである。

(1) エチルカチオンはメチルカチオンよりも安定。これは、C-H の σ 結合電子 の非局在化による。 σ 電子の非局在化を超共役と呼ぶ。



(2) ローソペアに隣接するカルボカチオンは安定化を受ける。これは、ローソペア電子の非局在化による。ローソペア電子の非局在化の効果は、 σ 電子の非局在化による超共役の効果よりもずっと大きい。

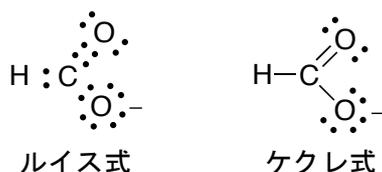


(3) これまでは登場しなかったが、 π 電子が非局在化する場合もある。これについてはあとで詳しく述べる。

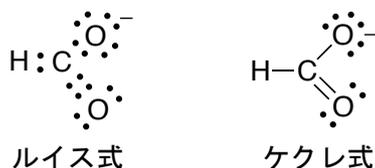
今回は、ローソペアや π 電子が非局在化する分子について、もう少し深く考察することにする。最初に、非局在化電子を持つ分子の電子配置について考察し、これが通常の共有結合の考え方では正しく説明できないことを学ぶ。次に、非局在化電子を持つ分子の分子軌道について学び、実際にはどのように電子が分布しているのかを理解する。最後に、非局在化電子を持つ分子をケクレ型構造式で記述するために「共鳴」という概念を導入する。

1. ギ酸アニオンの構造

非局在化電子を持つ分子の例として、ギ酸の共役塩基 HCOO^- を取り上げる。この分子の電子配置を書いてみると、下のようになる。

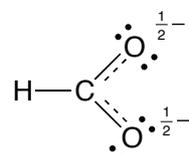


一方、同じ分子を下のように書くこともできる。



上の式によれば、二本の C-O 結合のうち、一方は二重結合、もう一方は単結合であることになる。もし、この分子をうんと拡大して見たときに、一方の C-O が他方より短かったとしたら、短い方が二重結合であるとわかる（二重結合の方が単結合より強い
ため、結合距離は短くなる）。ところが、実験でギ酸アニオンの構造を調べてみると、二本の C-O 結合の長さに差はないことがわかる。この事実は、上のルイス式やケクレ式の電子配置とは一致しない。

二本の C-O 結合の長さが等しいことを説明するためには、電子配置を下のように考えることが理にかなっている。 π 結合を点線で表示しているのは、 π 電子が一方の C-O 結合に局在化しているのではなく、「O-C-O」という 3 個の原子にまたがって非局在化していることを示している。



このことから、非局在化電子を持つ分子については、普通のルイス式やケクレ式では実際の電子配置をうまく表現できないことがわかる。

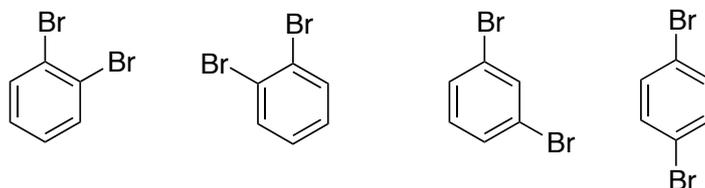
2. ベンゼンの構造

非局在化電子を持つ分子のもう一つの例として、ベンゼンを取り上げる。

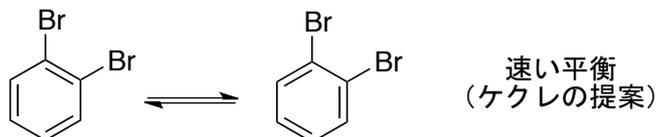
ベンゼンは、ファラデー (M. Faraday, 1791–1867) によって 1825 年に発見された。元素分析と分子量測定の結果から、分子式が C_6H_6 であることが明らかにされたが、その構造についてはしばらくの間論争が続いた。いろいろな構造が提案されたが、ケクレ (F. A. Kekulé, 1829–1896) が提案した「三つの二重結合を持つ六員環」の構造が広く受け入れられることになった。



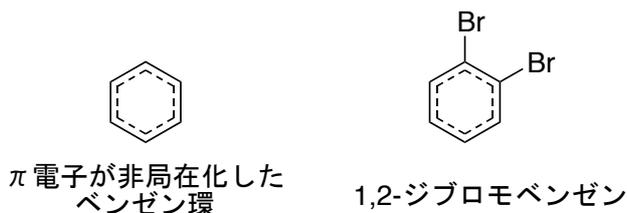
しかし、この構造にはいくつかの問題があった。その一つは、二置換体の数である。上の構造だと、ジブロモベンゼンには 4 種類の異性体があることになる。



一方、実験によれば、ジブロモベンゼンの異性体は 3 種類しか存在しない。この食い違いを説明するため、ケクレは 2 種類の「オルト置換体」の間で下のような「速い平衡」が存在する、と考えた。二重結合の正体が不明だった 19 世紀では、この考え方が精一杯だった。



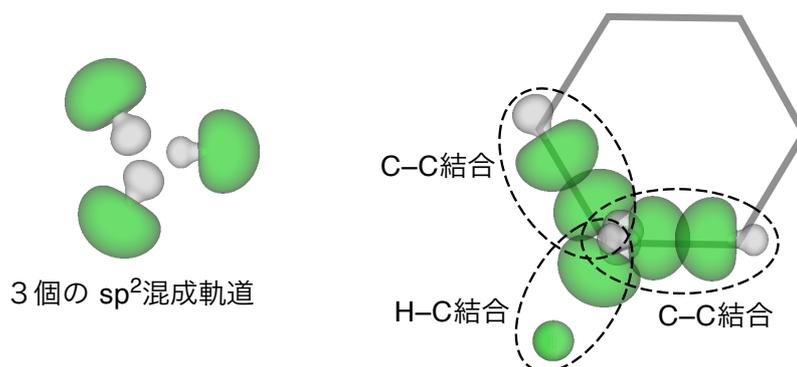
現在では、ベンゼン環の π 電子は、環全体に非局在化していると考えられている。つまり、ベンゼン環の 6 本の C-C 結合は「3 本の C=C 二重結合」と「3 本の C-C 単結合」で考えるのではなく、「すべての C-C 結合の間で π 電子が共有されている」と考えるべきである。あえて図で書けば、下のようになる。この場合も、普通のケクレ式ではベンゼン環を正確に表現することはできない。



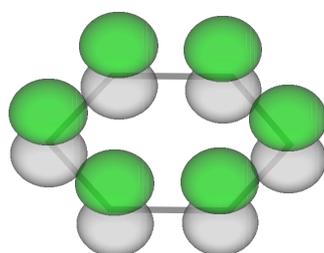
3. 分子軌道を用いた非局在化電子の表現

次に、非局在化した π 電子の電子配置を、分子軌道を使って考えてみる。

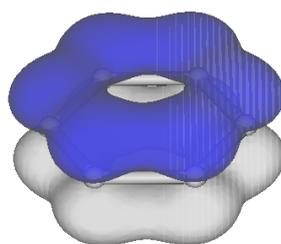
先にベンゼンについて考える。ベンゼンの炭素原子は、すべて 3 個の原子と結合している（両隣の C 原子 2 個と H 原子）。従って、これらの炭素原子は sp^2 混成と考えるのが妥当である。 sp^2 混成軌道は 3 個あり、これらを使って 6 本の C-C 結合と 6 本の C-H 結合を作る。



6 個の炭素原子には、p 軌道がそれぞれ 1 個ずつ残っている。この p 軌道が、ベンゼンの電子配置に対して重要な役割を果たす。まず、6 個の p 軌道を図示してみよう (p 軌道の位相がわかるように、真上からではなく少し斜め上から見ている)。



隣り合った炭素の p 軌道は互いに近くにあるので、重なり合って新しい軌道を作る。このとき、2 個の軌道が 1 対 1 で結ばれるだけでなく、近くにある軌道はすべて相互作用する。その結果、6 個の炭素原子すべてによって共有された新しい分子軌道ができる。



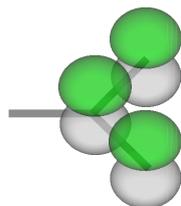
実は、6 個の p 軌道の相互作用でできる新しい軌道は 1 個だけではなく、全部で 6 個ある。混成軌道を作る時と同様に、「N 個の軌道が相互作用すると、新しい軌道が N 個できる」という関係が成り立つ。ベンゼンの 6 個の新しい分子軌道がどのようなものであるかは、次回以降に議論することにして、ここでは「6 個の原子で共有された分子軌道ができる」という点にまず注目しておく。

次に、ギ酸アニオンの C, O がどのような軌道を使って結合を作るか考えてみる。炭素原子は、3 個の原子 (H と 2 個の O) と結合しているので、 sp^2 混成であると考えられる。一方、酸素原子は 2 組のローンペアを持っており、混成状態の議論は難しい (注

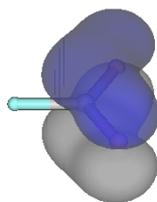
1)。ここでは、 π 電子の非局在化を議論するために、混成状態に関する新しい判断基準を導入する。

「p 軌道を持つ原子 (sp^2 炭素、 sp 炭素など) にローンペアを持つ原子が結合しているとき、その原子も p 軌道を持ち、隣の原子の p 軌道と非局在化を起こす。」

この基準を適用すれば、2 個の O 原子は、ともに p 軌道を持つことがわかる (注 2)。そこで、C, O, O の 3 個の原子の p 軌道を図示すると、下のようになる。



C の p 軌道は、2 個の O の p 軌道と同時に重なることができる。そこで、3 個の p 軌道はすべて相互作用して、下のように 3 個の原子に共有された新しい分子軌道ができる。

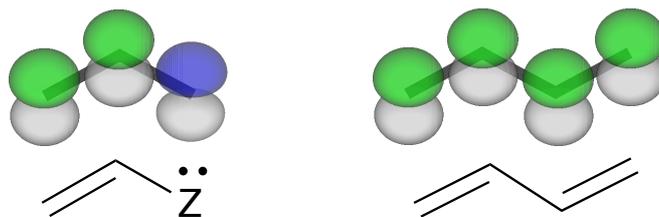


注 1: 最初に混成軌道を学んだ際にも述べたが、1 つの原子上にローンペアが 2 組以上あるとき、それらの「最適な配置」を直感的に予想することが難しいためである。非局在化効果がある場合は、「非局在化できる配置」が優先するため、上に述べたように p 軌道にローンペアが入ると予想できる。

注 2: O 原子が sp^2 混成か sp 混成かはここでは議論しない。p 軌道を持つことから、 sp^3 混成でないことだけは確かである。

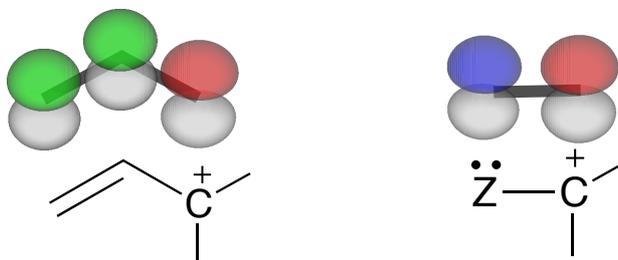
これらの例から類推すると、非局在化した π 分子軌道ができるのは「p 軌道を持つ原子が 3 個以上並んだ時」であることがわかる。

これを分子構造から判断するには、次のように考えればよい。「 π 結合とローンペアを持つ原子、または π 結合と π 結合が、結合 1 本を隔てて隣り合っている時」に、非局在化した分子軌道ができる。模式的に書くと、下の図のようになる。



また、カルボカチオンのように、「空の p 軌道」を持つ原子も、非局在化に参加する

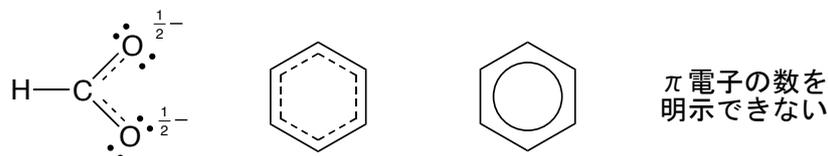
ことができる。この場合は、「 π 結合と空の p 軌道を持つ原子、またはローンペアを持つ原子と空の p 軌道を持つ原子が、結合 1 本を隔てて隣り合っている時」に、非局在化した分子軌道ができる。模式的に書くと、下の図のようになる (注 3)。



注 3：上図の右のケースでは、原子が 2 個しかないので、「非局在化している」ように見えないかもしれない。しかし、ローンペアの状態を「局在化」と考えれば、2 個の原子に広がった状態を「非局在化」と解釈することができる。

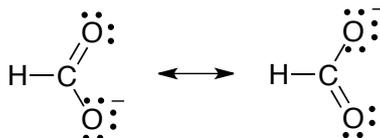
4. 非局在化電子をケクレ式で表現する方法：共鳴寄与体と共鳴混成体

ケクレ式を用いた分子の表現に話を戻す。ギ酸アニオンやベンゼンは、通常のケクレ式では正しく表現できないことを先に述べた。しかし、非局在化電子を点線で表記する方法は、巻き矢印で電子の動きを考えるとときに不便である。また、ベンゼンの π 電子を六角形の内部に描いた円で表記する方法も広く使われているが、 π 電子の数が明記できないため、やはり巻き矢印での表現には適さない。



現代の有機化学で広く用いられているのは、非局在化電子を持つ分子をいくつかの「共鳴寄与体」resonance contributor を用いて表す方法である。共鳴寄与体とは、非局在化している電子を「仮に」ある結合 (または原子) 上に局在化していると考えて、記述した構造を指す。共鳴寄与体は通常のケクレ構造であり、電子数を完全に明示することができる。

例えば、ギ酸アニオンの場合は、下の二つが共鳴寄与体となる。

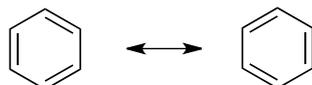


これらの構造は、どちらもギ酸アニオンの「真の姿」ではない。真の姿は、二つの構造の中間的なものである。いわば二つの構造を「足して二で割ったもの」が真の姿であ

る。このように、二つ以上の共鳴寄与体の中間的な構造として表した非局在化構造のことを共鳴混成体 resonance hybrid と呼ぶ。

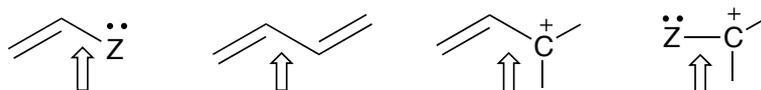
共鳴混成体は、「二つの構造の間の速い平衡」とは異なる。「平衡」の場合は、ある瞬間を見れば、二つのうちのどちらかの構造をとっていることになるが、共鳴混成体の場合は、どの瞬間にもどれかの共鳴寄与体と一致した構造になることはない。平衡と区別するため、共鳴混成体は「両向きの矢印 (\longleftrightarrow)」を使って表記する。

ベンゼンは、下の二つの共鳴寄与体の混成として表記することができる。

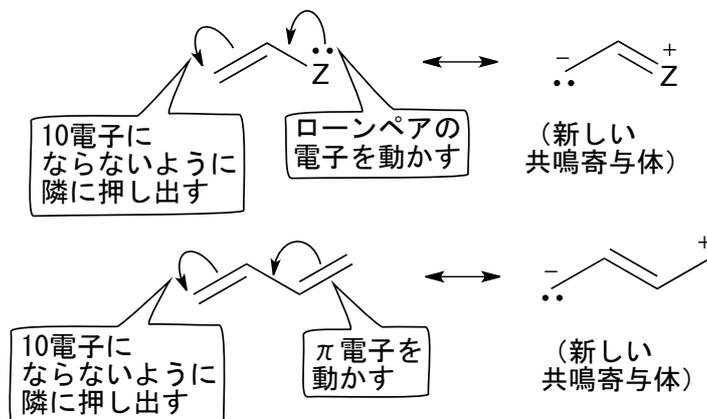


5. 共鳴寄与体の作り方

共鳴寄与体を正しく書くには、どのように考えればよいだろうか。先に述べた、「非局在化が起きるための条件」を思い出してみる (5~6 ページ)。 π 結合・ローンペア・空軌道が「結合 1 本を隔てて」隣り合っていることが、 π 電子の非局在化が起きるための条件だった。「結合 1 本」に相当する場所を下の図に示す。

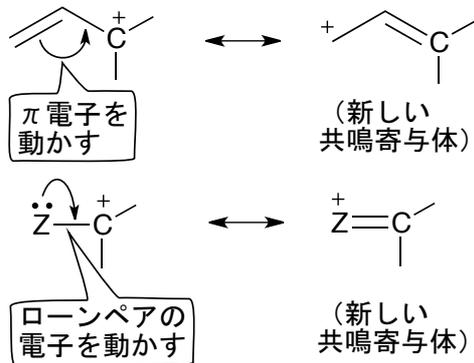


上の図は共鳴寄与体の一つを表しており、 π 電子 (やローンペア) が局在化した電子配置を持つ。その結果、矢印で示した部分には、 π 結合は存在しないことになっている。しかし、実際の分子では、電子が非局在化しているから、矢印の部分にも「 π 結合」のような性質があるはずである。そこで、隣の π 結合、またはローンペアの電子を矢印の結合に向かって動かして、そこに π 結合が来るようにしてみる。こうすると、もう一つの共鳴寄与体ができる。形式電荷に注意を払うこと。

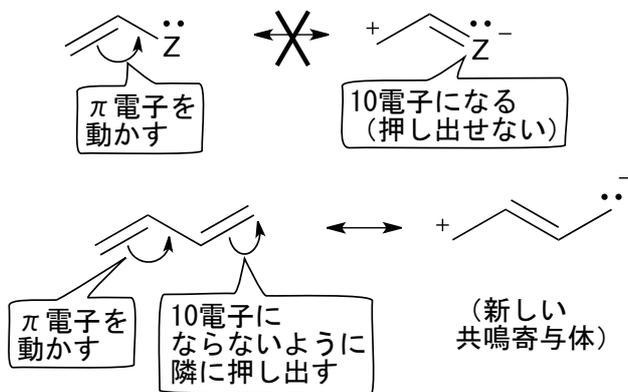


カルボカチオンの場合は、「10 電子にならないように隣に押し出す」必要がない。カルボカチオンの炭素は 6 電子なので、結合が 1 本増えても 8 電子になるだけだからであ

る。従って、巻き矢印は 1 本である。

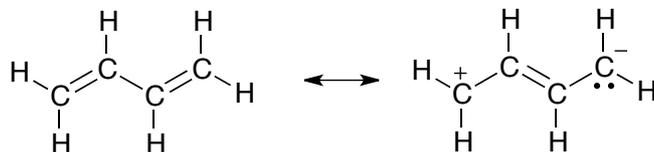


最初の 2 つのケースでは、反対側の π 電子を動かすことも考えられる。しかし、一番目のケースでは、「Z」原子が 10 電子になってしまうため、この共鳴寄与体は書けない。二番目のケースでは、もう一つの共鳴寄与体を書ける。



6. 共鳴寄与体の寄与の度合いについて

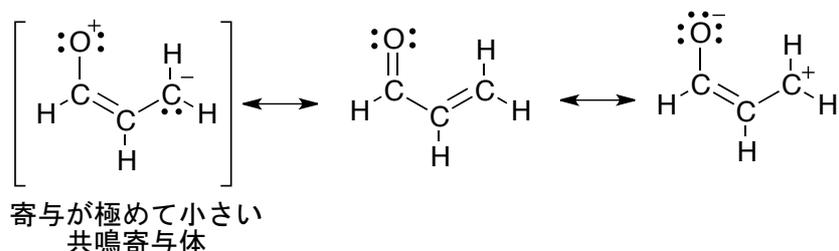
前項の方法で、いくつかの共鳴寄与体を書くことができる。しかし、すべての共鳴寄与体が共鳴混成に等しく寄与しているわけではない。共鳴混成の例として先に挙げた、ギ酸アニオンやベンゼンの場合は、二つの共鳴寄与体は完全に等価で、共鳴混成に等しく寄与している。しかし、下のような場合はそうではない。



左の共鳴寄与体では、すべての原子は電氣的に中性であるが、右の共鳴寄与体では、正の形式電荷を持つ炭素原子と負の形式電荷を持つ炭素原子がある。また、右の共鳴寄与体には、オクテットを満たしていない原子 (カルボカチオン) がある。このように、「不自然に電荷が分離している」、あるいは「オクテットを満たしていない原子がある」共鳴寄与体は、共鳴混成における寄与が小さい。つまり、この化合物 (1,3-ブタジエン) の共鳴混成では、左側の共鳴寄与体の寄与が大きく、右の共鳴寄与体は少ししか寄与し

ていない。

下のような場合は、電荷が分離した共鳴寄与体が二種類考えられる。どちらも、電荷が分離していない真ん中の共鳴寄与体と比べて寄与が小さいが、左の共鳴寄与体の方がいっそう寄与が小さい。



理由は、左端の共鳴寄与体では、電気陰性度が大きい酸素原子に正電荷があり、電子の足りない状態になっているためである。右端の共鳴寄与体では、酸素原子が負電荷、炭素原子が正電荷なので、左端のものよりはいくぶん「自然」と言える。

寄与の大きな共鳴寄与体、つまり「自然な」共鳴寄与体の数が多いほど、その分子は非局在化による安定化を強く受けることが知られている。ただし、実際の例を考えると、どの寄与体がどの程度「自然」かを判断することは、難しい場合もある。

電子の非局在化による分子の安定化を定量的に（数値的な関係として）理解するためには、分子軌道を用いた解析が不可欠である。一方、共鳴混成の考え方には、分子の安定性や反応性を「直感的に」取り扱うことができる利点がある。それぞれの考え方の利点を生かして活用することが重要である。

電子の非局在化による分子の安定化については、次回に詳しく学ぶことにする。

7. 今回のキーワード

- ・ ギ酸アニオンの構造
- ・ ベンゼンの構造
- ・ 非局在化した π 分子軌道
- ・ π 電子の非局在化が起きるための条件
- ・ 共鳴寄与体
- ・ 共鳴混成体
- ・ 共鳴寄与体の作り方
- ・ 共鳴寄与体の寄与の度合い

【教科書の問題（第 8 章）】

3, 4, 58, 60, 62, 64