

## 8. 置換基の電子的性質—誘起効果と非局在化効果（共鳴効果\*）

### 電子効果

#### 8.1. 誘起効果 Inductive Effect

$\sigma$ 結合を通じて伝わる極性結合と隣の結合との相互作用

電気陰性度の差が重要

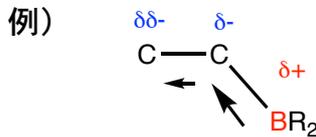
##### 1) 陰性の原子・置換基(陰性基)による場合: 電子求引性



X: Halogen, OH, OR, NR<sub>2</sub>, COR, NO<sub>2</sub> ....

電気陰性度大: 陰性が高い

##### 2) 陽性の置換基(陽性基)による場合 (Li, B, Mg, Al etc.): 電子供与性

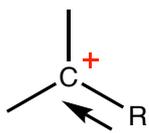


電気陰性度小: 陽性が高い

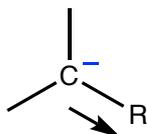
#### 誘起効果の特徴

- $\sigma$ 結合を經由: 単結合だけでなくあらゆる結合を通して伝わる
- 距離と共に減少: 結合を三本挟むと影響なし

##### 3) 炭化水素基(R)による誘起効果: 結合相手の状況により変わる



陽イオン、陽性原子に対しては電子供与性



陰イオン、陰性原子に対しては電子求引性

\* $\pi$ 電子どうしが互いに「共鳴」することによって安定化するという古い考え方の名残り。現在では誤りであることがわかっている。resonance（共鳴）のほかに mesomerism, electromerism というものもあるが、内容は同じ。

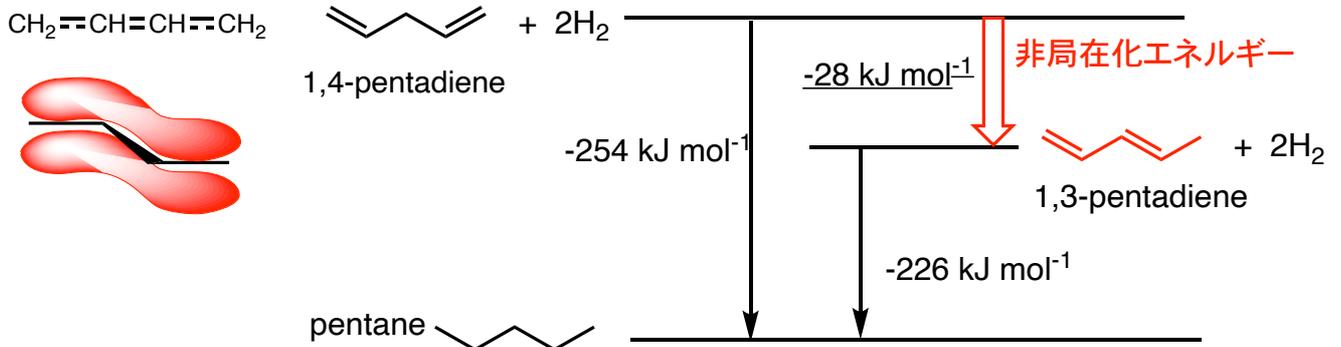
## 8.2. 共役系 Conjugated System と電子の非局在化 delocalization of electrons

共役系 Conjugate System:  $\pi$ 結合、非共有電子対 Lone Pair、空のp軌道が1個の単結合と交互に並ぶ

電子の非局在化 delocalization が起こる→安定化(安定になる)

## 1) 非局在化エネルギー delocalization energy: 非局在化による安定化の大きさ

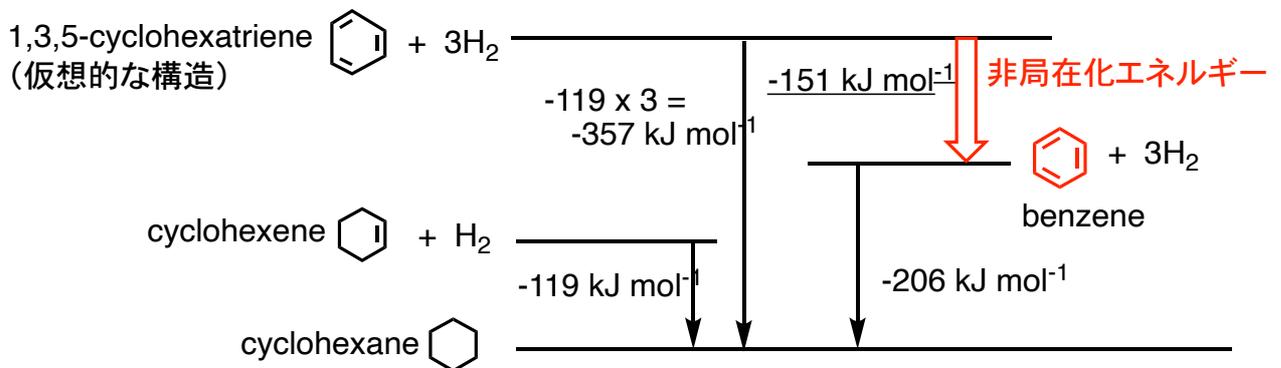
## a) 1,3-butadiene モデル) pentadienesの水素化熱 Heat of Hydrogenation



## b) benzene

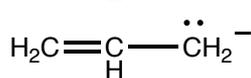


## モデル) cyclohexeneの水素化熱 Heat of Hydrogenation

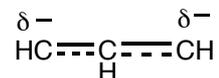
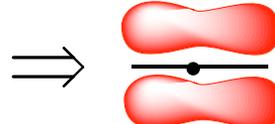
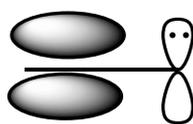


## 2) その他の共役系

## a) 非共有電子対 Lone pair

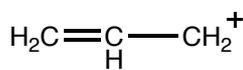


allyl anion

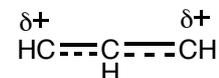
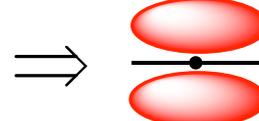
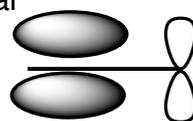
三中心4 $\pi$ 電子系

非共有電子対の非局在化→負電荷の非局在化

## b) 空のp軌道 vacant p orbital



allyl cation

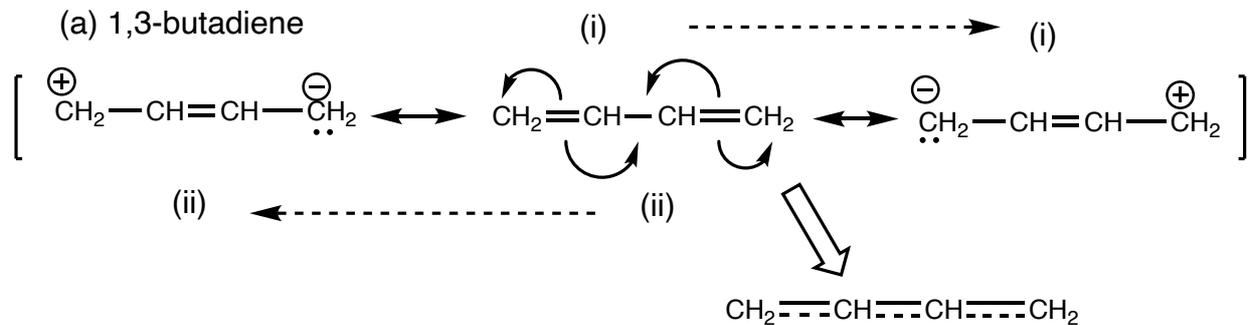
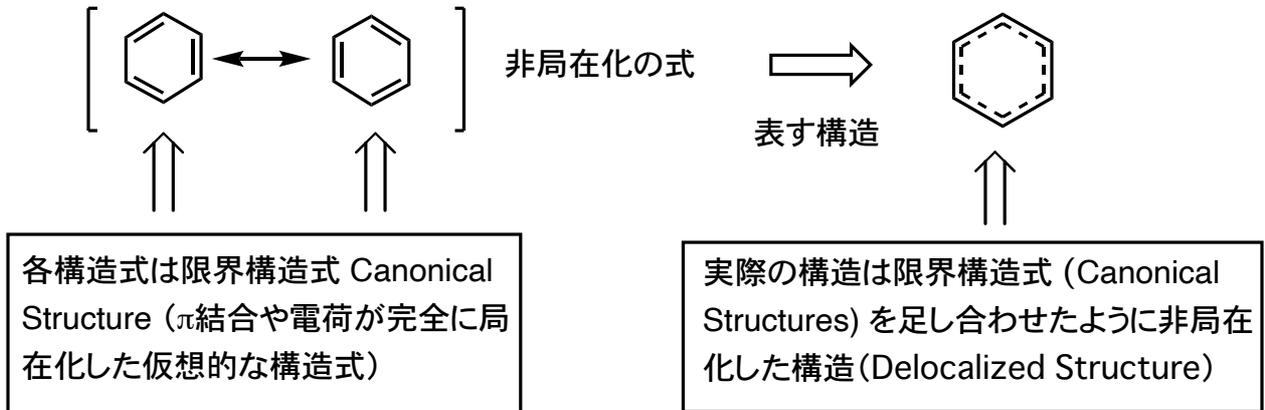
三中心2 $\pi$ 電子系

空軌道の非局在化→正電荷の非局在化

### 8.3. 非局在化の式 (共鳴式\*) と限界構造式 Canonical Structures

古典的な構造式を用いて $\pi$ 電子の非局在化を半定量的に表現する

#### 1) 非局在化の式: 古典的な構造式(限界構造式)の集合体



\* $\pi$ 電子どうしが互いに「共鳴」することによって安定化するという誤った考え方の名残り。

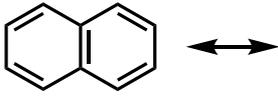
#### 2) 非局在化の式 (共鳴式\*) の描き方 **重要**

- (1) 電子を動かすことにより生まれる電荷 (形式電荷 Formal Charge) は○で囲んで表す。
- (2) 各限界構造式の間は一本の両矢印でつなぐ。
- (3) 限界構造式全体を角カッコで囲む (しばしば省略される)。
- (4) 電子の移動を表すときは曲がった矢印を用いる。

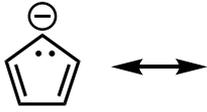
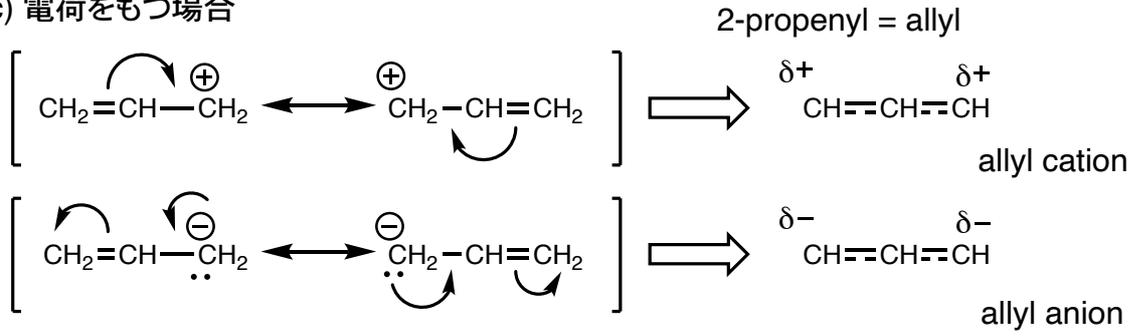
#### 3) 非局在化の式を描くときのガイドライン

- (1) 共役系 Conjugate System:  $\pi$ 結合、非共有電子対 Lone Pair、空のp軌道が1個の単結合と交互に並ぶ
- (2) 原子核や $\sigma$ 結合の位置は変化しない
- (3) 原子の混成状態は変化しない
- (4) 価電子殻に収納できる電子数を超えない (第2周期は8個)
- (5)  $\pi$ 電子と非共有電子対の電子数の和は変わらない

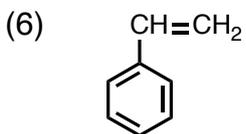
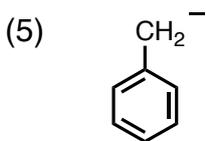
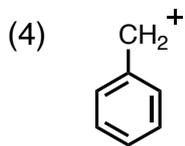
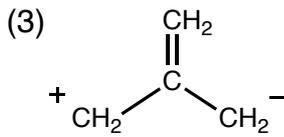
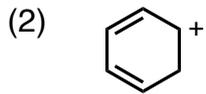
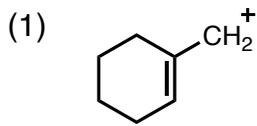
(b) naphthalene (他の限界構造式を描いてみよ)



(c) 電荷をもつ場合



### 練習問題

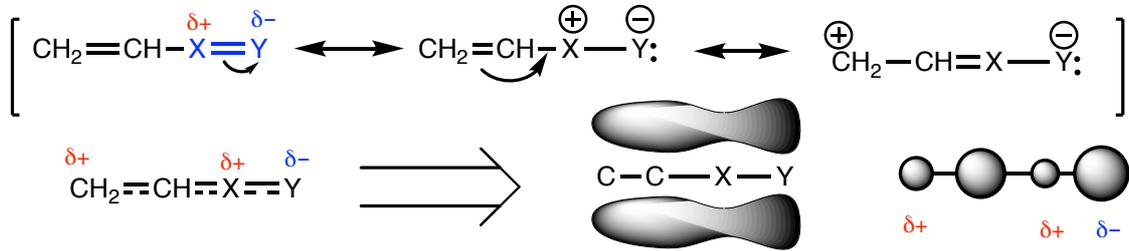


## 8.4.非局在化効果 Delocalization Effect (共鳴効果\*)

$\pi$ 電子の分布の偏りにより電荷が非局在化するような効果

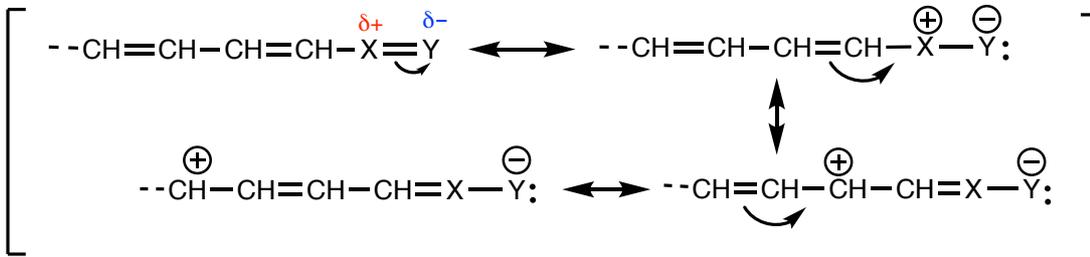
(\*共鳴効果: 「 $\pi$ 電子どうしが共鳴する」という誤った考え方の名残り)

## a) 電子求引基 (陰性原子を含む不飽和な基) Electron-withdrawing Groups

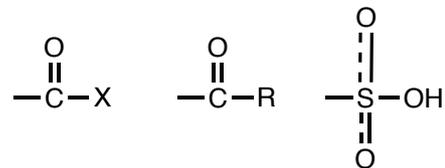


陰性原子に $\pi$ 電子が引きつけられる  
→正電荷が非局在化する

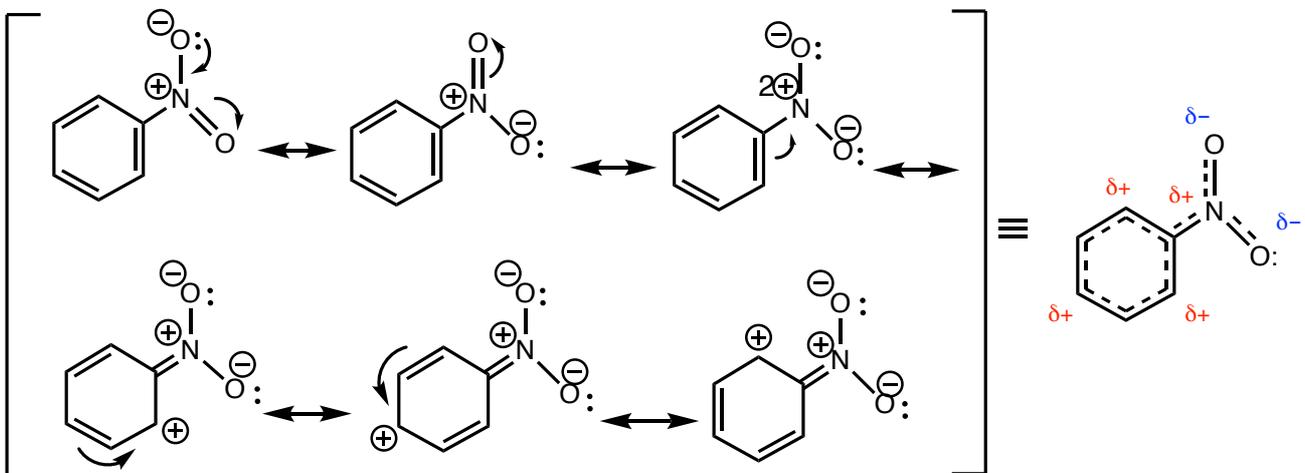
(左を上から見た図)



X=Yにあてはまる電子求引基:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COX}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , .....

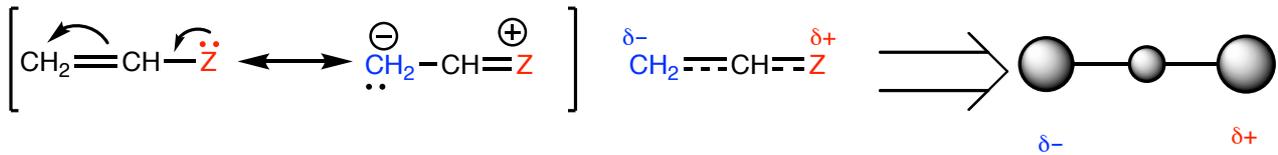


例) nitrobenzene



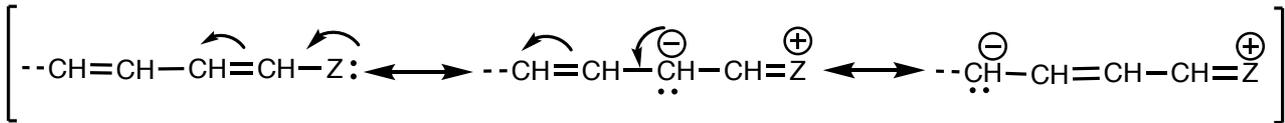
オルト位とパラ位に正電荷が非局在化

b) 電子供与基 (非共有電子対を持つ基) Electron-donating Groups  
Unshared Electron Pair



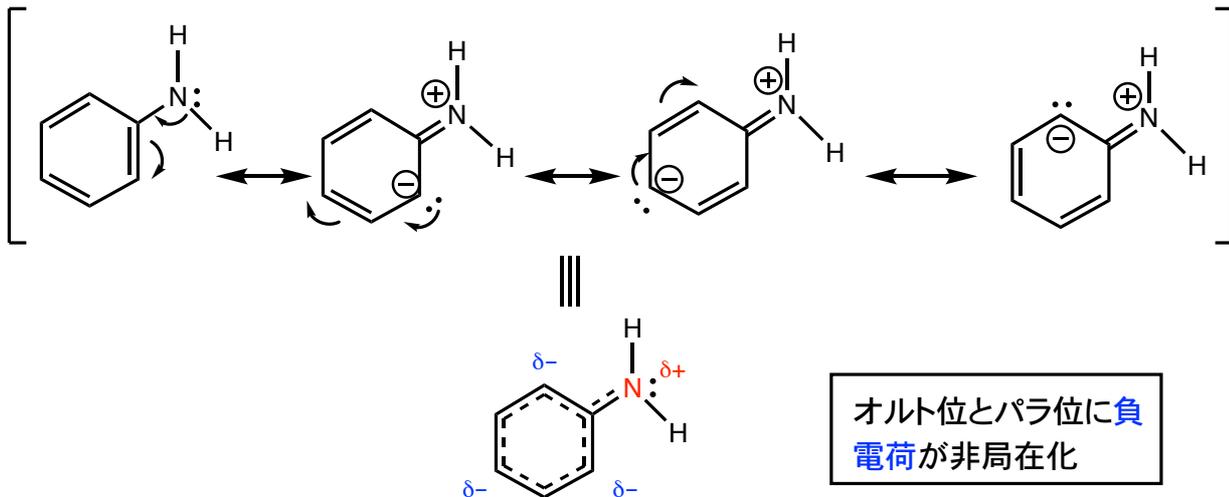
非共有電子対がπ分子軌道に流れ込むかのように、負電荷が非局在化

注意: Z原子の陰性による誘起効果と混同しないこと!



電子供与基にあてはまる置換基 Z: NR<sub>2</sub>, OR, Halogen

例) aniline



オルト位とパラ位に負電荷が非局在化

c) 非局在化効果 Delocalization Effect の特徴(重要!)

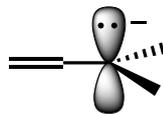
- 1) 一原子おきに効果が及ぶ
- 2) 効果を及ぼす基からの距離に影響されない: 共役π電子系では相互作用が大きいため

(補足) 非共有電子対を持つ原子の混成状態

carbanions: C<sup>-</sup>

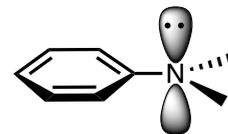
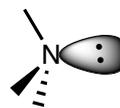


通常はsp<sup>3</sup>



π電子系と共役するとsp<sup>2</sup>

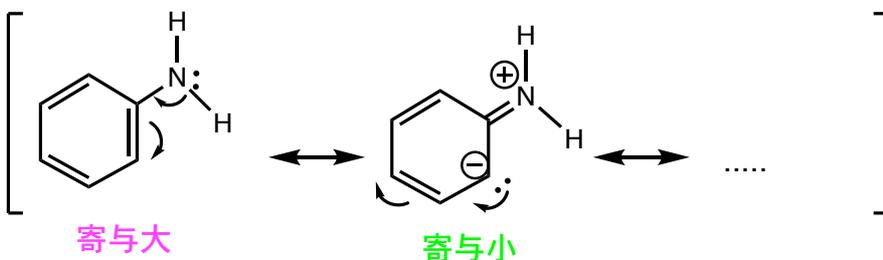
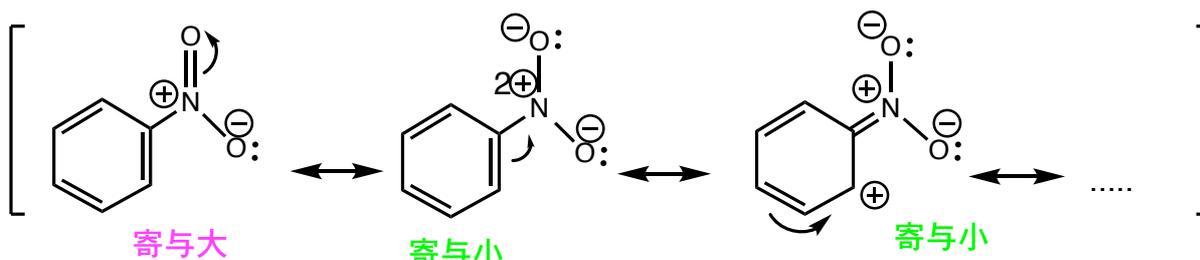
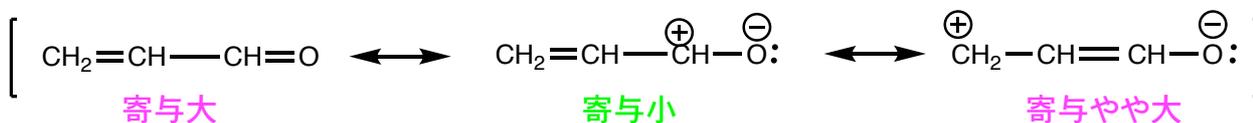
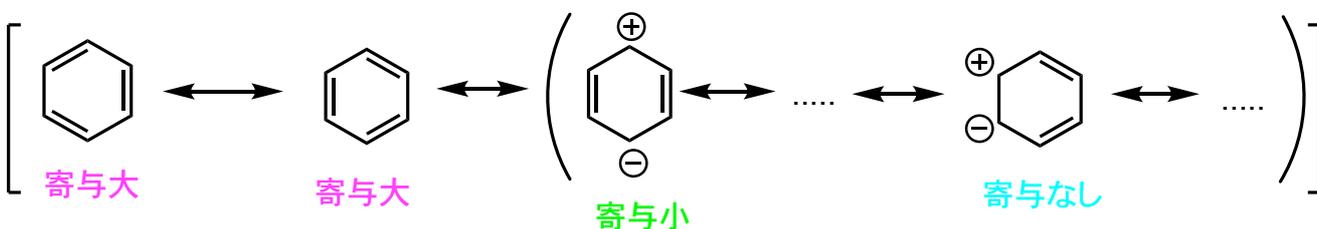
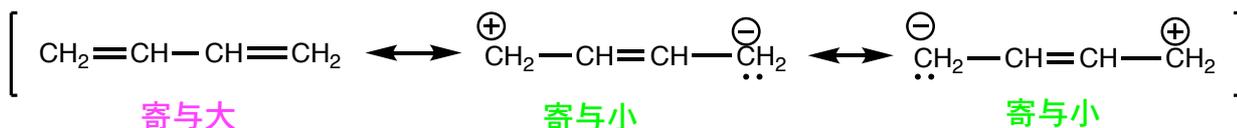
amines



## 8.5. 限界構造式 Canonical Structures から実際の電子状態を知る

実際の電子状態(非局在化した構造)に対する**寄与の大きい限界構造式**を中心に考える

- 1) 二重結合の数が多し: 電子の非局在化大
- 2) 電荷の非局在化大: 形式電荷が離れて存在
- 3) 負の形式電荷が陰性原子に



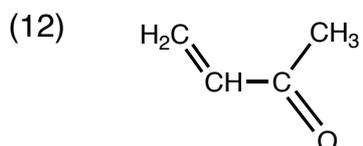
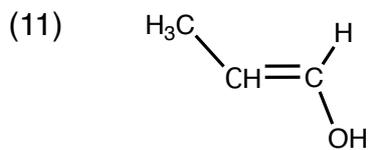
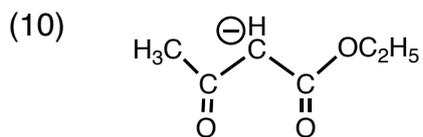
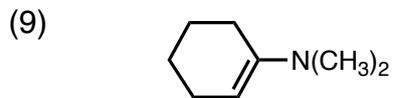
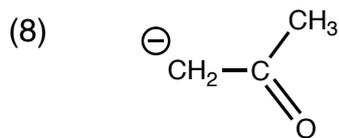
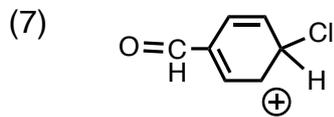
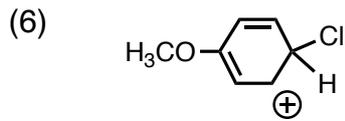
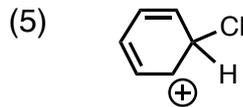
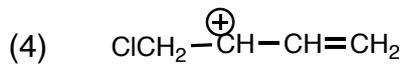
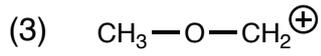
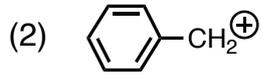
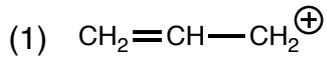
寄与の大きな限界構造式の数が多い                      **重要**

↓

π電子の非局在化大きい                      ⇒                      π電子系の安定化大きい

## 演習問題

反応中間体と非局在化: 次の各化学種の非局在化の式を描き、電荷の非局在化の様子を示しなさい。



(資料 8-7 の補足)

### 各限界構造式の、実際の構造 ( $\pi$ 電子の非局在化した分布) に対する「寄与」

限界構造式を用いる非局在化の考え方では、共役系をもつ分子の実際の構造 ( $\pi$  電子や電荷の分布) は、各限界構造式が混ざり合った (重ね合わせて平均した) ような構造 (非局在化した構造) であると考えられる。しかし、このとき、混ざり合う割合は、必ずしも同等ではない。

もし同等だと考えるとどのような不都合が起こるかを考えてみよう。たとえば 1,3-ブタジエン (上から 2 つ目の式) では、描かれた 3 つの限界構造式のうち右の 2 つでは、C-2 と C-3 の間に二重結合があり、C-1 と C-2 の間、C-3 と C-4 の間に二重結合があるのはそれぞれ 1 つずつしかない。もし同等に混ぜ合わせるとすると、4 個の  $\pi$  電子のうち半分が C-2 と C-3 の間に分布し、C-1 と C-2 の間や C-3 と C-4 の間よりも多く分布することになる。これは言うまでもなく実態と合わない。実態に合うようにするには、非局在化した構造を考える時に、二重結合が数多く存在する左側の構造の方がより大きな割合で混ざり合うように (結果として、実際の構造が左側の構造により近くなるように) 混ざり合う必要がある。このように、実際の非局在化した構造がどうであるかを考える時に、より大きな割合で混ざり合う (実際の構造により近い) 限界構造式を「寄与の大きい」限界構造式という。限界構造式のうちから寄与の大きいものを見つけ出すための基準が、3~5 行目に記されている。

実際の構造 ( $\pi$  電子や電荷の分布) を考える際には、まず寄与のもっとも大きい限界構造式 (たいていは古典的な構造式そのもの) を出発点として選び、これに、その次に寄与の大きい構造式 (複数のこともある) の影響を少し付け加える。ほとんどの場合は、これだけで実際の構造を半定量的に (ある程度の正確さで) 表すことができる。たとえば、2-プロペナル (上から 5 つ目の式) では、もっとも寄与の大きい左端の限界構造式に、2 番目に寄与の大きい右端の限界構造式の影響を付け加えると、C-1 と C-2 の間に  $\pi$  電子が少し分布し、C-3 が  $\delta+$  になる。これは実態に合っている。C-1 も  $\delta+$  であることは、左端の限界構造式で結合の極性を考慮に入れれば (真ん中の限界構造式の影響を付け加えれば) 説明できる。

(補足) 限界構造式を用いる非局在化の考え方の「限界」

限界構造式を用いる考え方では、たとえ寄与の大きさを数値化したとしても実際の  $\pi$  電子の分布をさらに正確に求められるようにはならなかった。また、ベンゼン以外の環状共役  $\pi$  電子系が示す芳香族性・反芳香族性 (シクロブタジエン、シクロオクタテトラエンなど) を区別できなかった。このため、理論的により正確に予言できる Hückel (ヒュッケル) 分子軌道法に、そして後にはより精密な分子軌道法を用いる説明に取って代わられた。

それでも、極性基をもつ比較的簡単な有機化合物の性質を定性的に理解するには十分に有効なので、限界構造式を用いる考え方は、極性効果・誘起効果などと共に、有機電子論の一部として (「限界」を理解した上で) 現在も使われている。