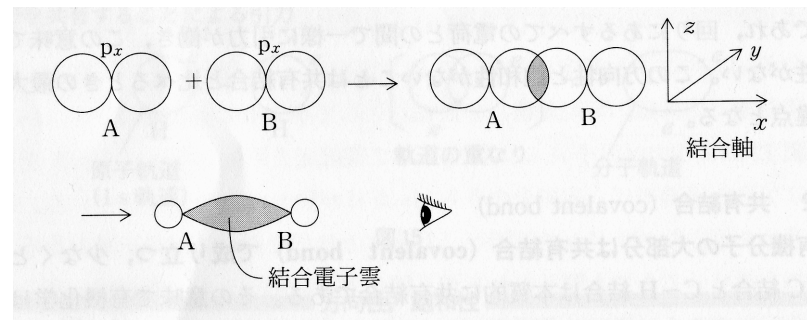
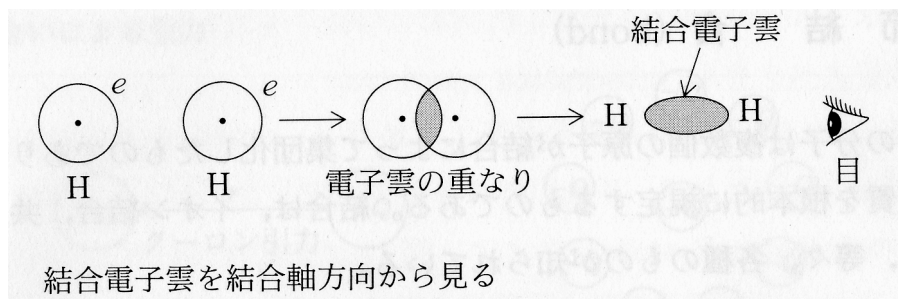


共有結合

原子軌道同士の重なり

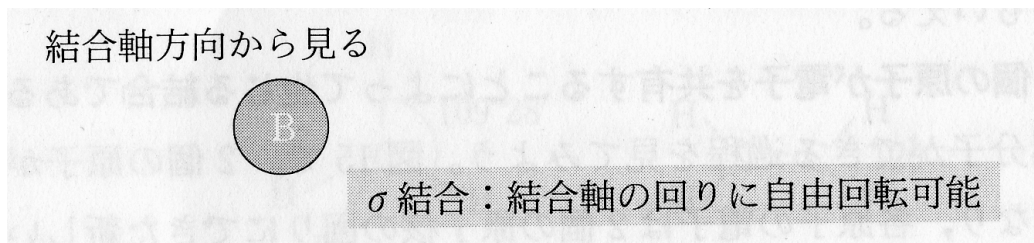
➤ σ 結合

➤ s-s σ 結合, p_x - p_x σ 結合



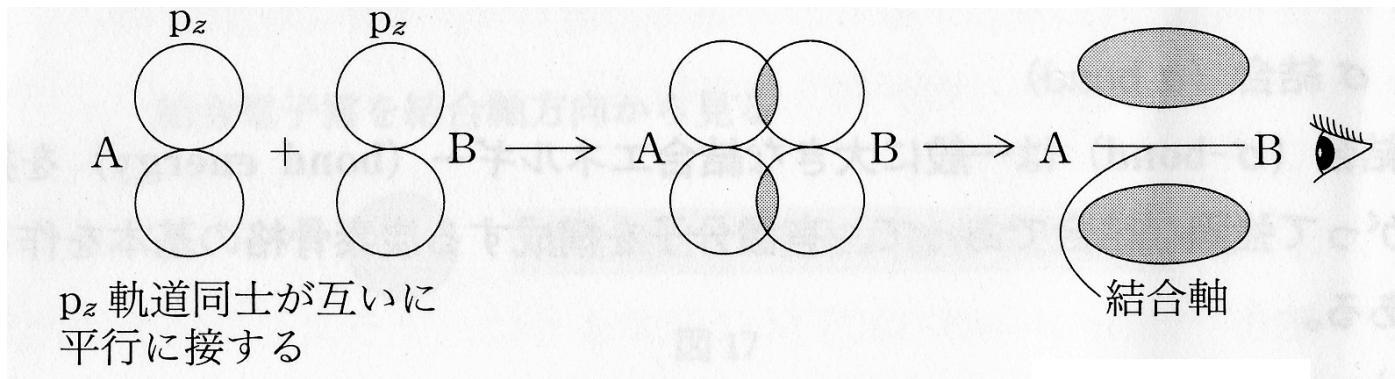
➤ 共有結合軸方向に沿って形成

➤ 結合軸回りに回転可能

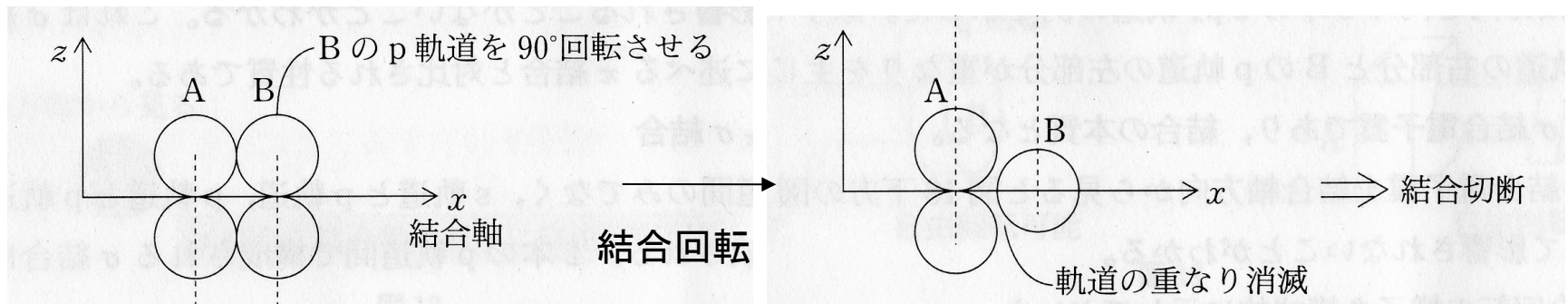


➤ π 結合

- 二つの p 軌道が互いに平行に接する
- 共有結合軸方向に垂直方向に形成



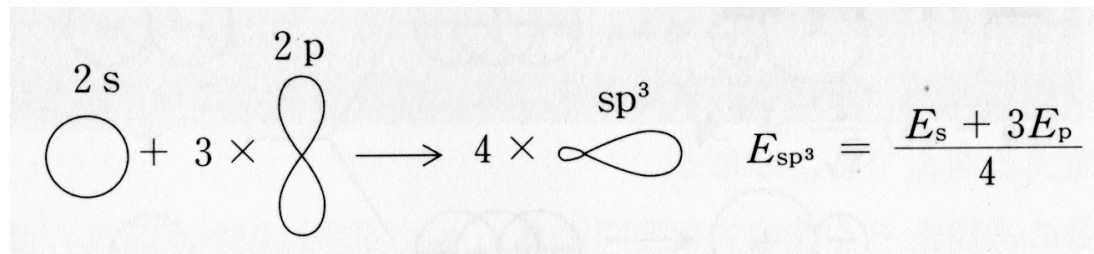
- 結合軸方向に回轉不能 (π 結合が切断)



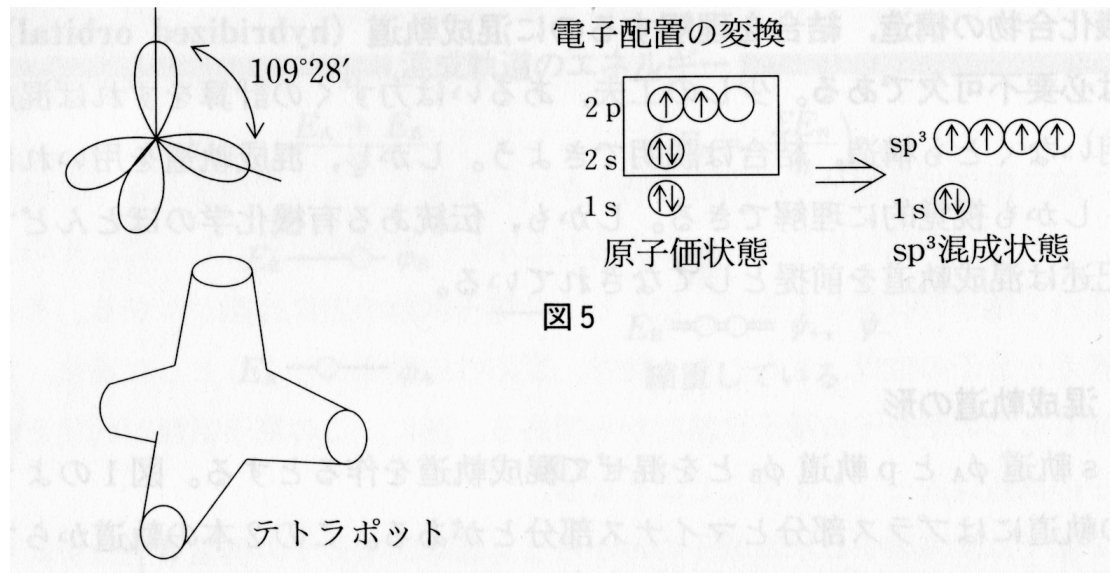
混成軌道

➤ sp^3 混成

➤ 1本のs軌道と3本のp軌道から σ 結合を形成

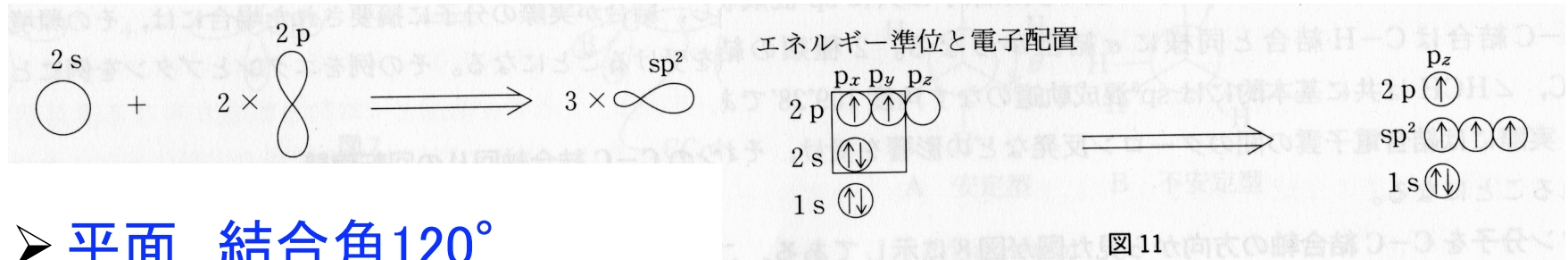


➤ 正四面体, 結合角 109°



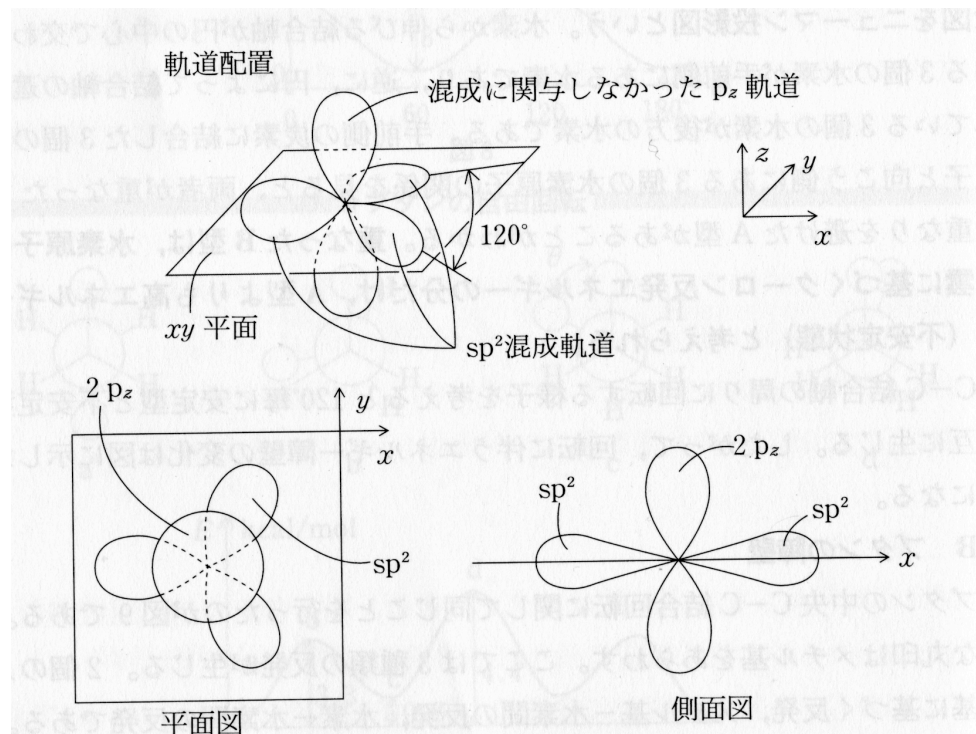
➤ sp^2 混成

➤ 1本のs軌道と2本のp軌道から σ 結合を形成



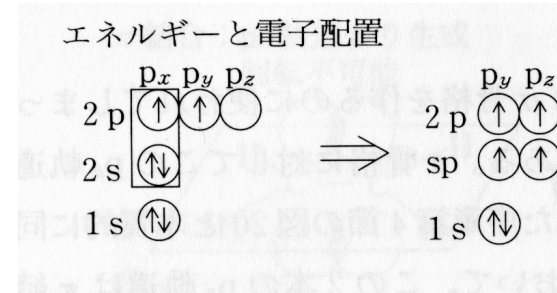
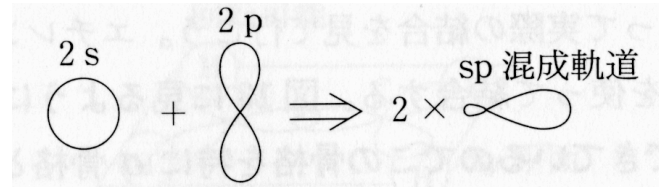
➤ 平面, 結合角 120°

➤ 残った1本のp軌道は π 結合に使われる→二重結合形成



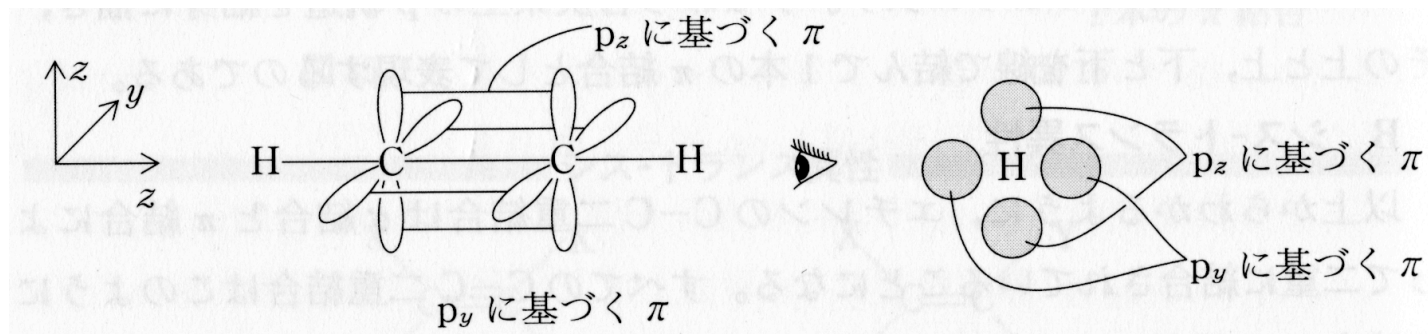
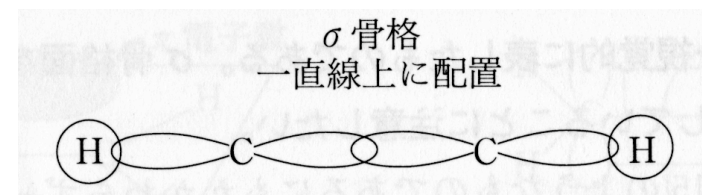
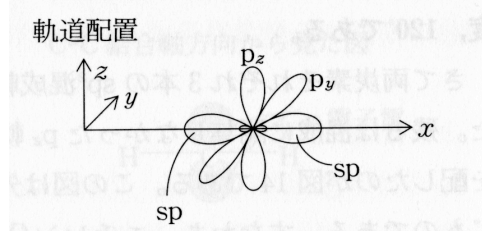
➤ sp混成

➤ 1本のs軌道と1本のp軌道からσ結合を形成



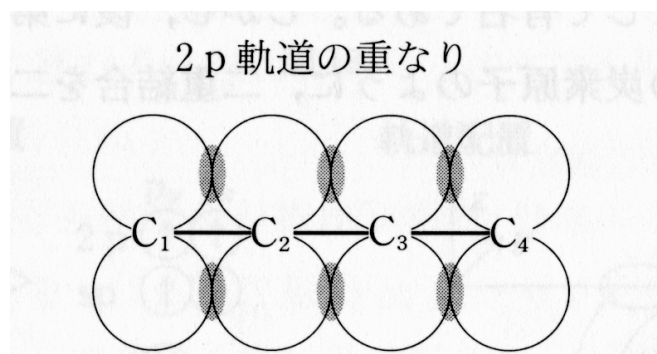
➤ 直線, 結合角 180°

➤ 残った2本のp軌道はπ結合に使われる→三重結合形成

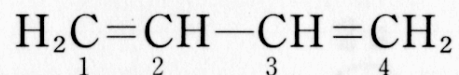


非局在二重結合

- 偶数炭素系(例:ブタジエン)
 - 単結合で表される部分にも π 軌道間の重なり

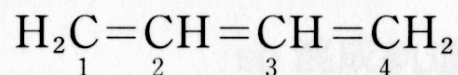


伝統的表現 (表現 A)



π 結合が表現されていない

π 重なりを忠実に表した表現 (表現 B)



結合手が5本になっている

- 2本の二重結合 → 3本の弱い二重結合と見なせる(5/3重結合、共鳴混成体)
- 実際は局在と非局在系の間期的な構造
- 伝統的表現: 非局在系の極限構造 → 共鳴寄与体、共鳴構造

➤ 奇数炭素系 (例：アリルラジカル)

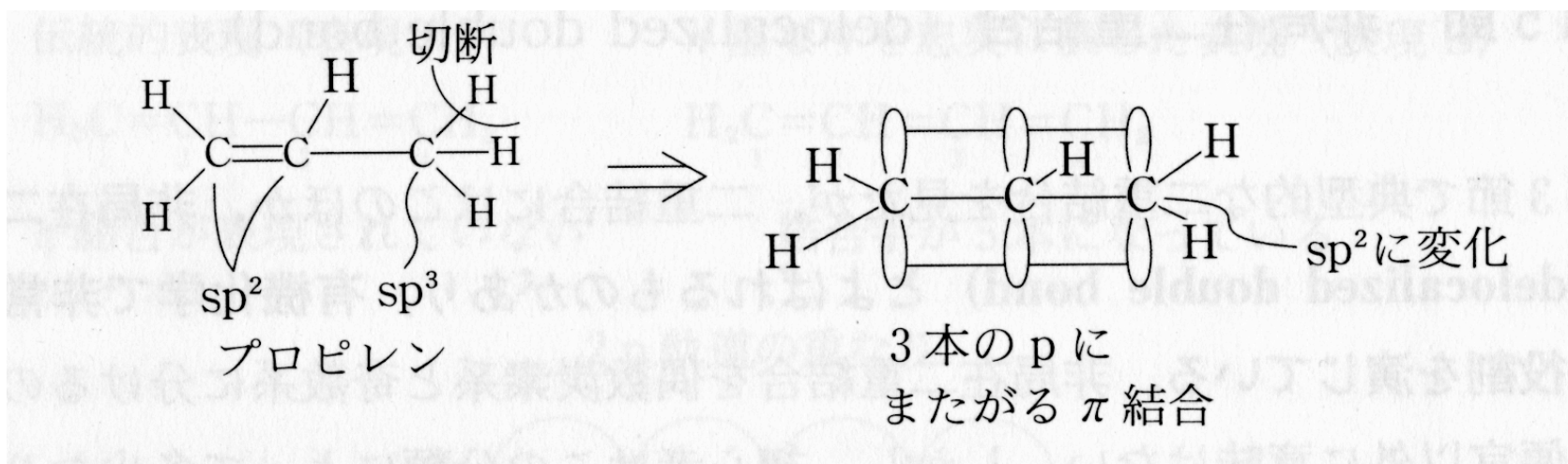
➤ ラジカルもしくはイオンとして存在

アリル類の電子数

$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)^\bullet$	3π	アリルラジカル
$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)^+$	2π	アリルカチオン
$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)^-$	4π	アリルアニオン

➤ sp^3 炭素から水素原子を取り除いた形

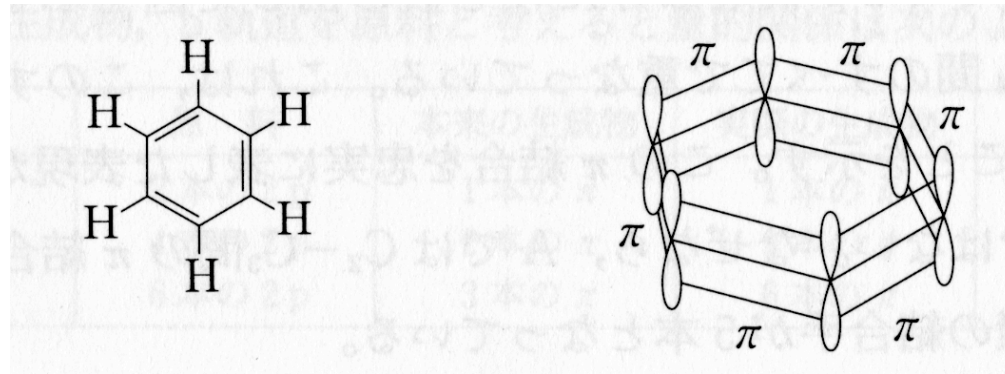
→ sp^2 に編成替えに非局在電子系を形成



➤ 環状化合物 (例：ベンゼン)

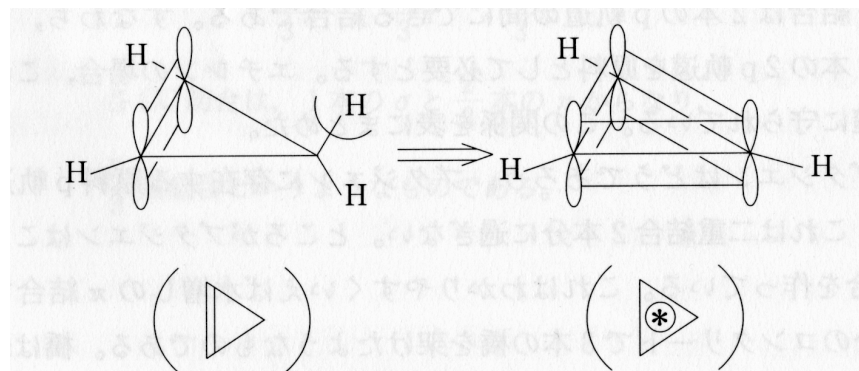
➤ 3本の二重結合→6本の弱い二重結合と見なせる
(1/2重結合)

➤ C-C結合はすべて等価→1.5重結合



➤ 奇数員環状非局在系：

ラジカルもしくははイオンとして存在



* = • ラジカル (3 π)
* = + カチオン (2 π)
* = - アニオン (4 π)

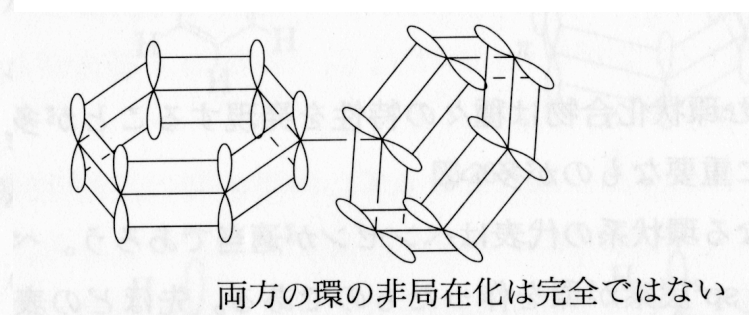
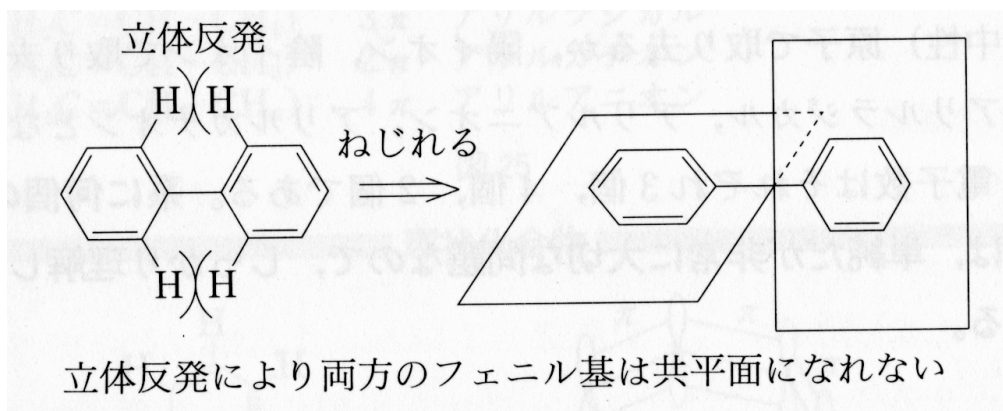
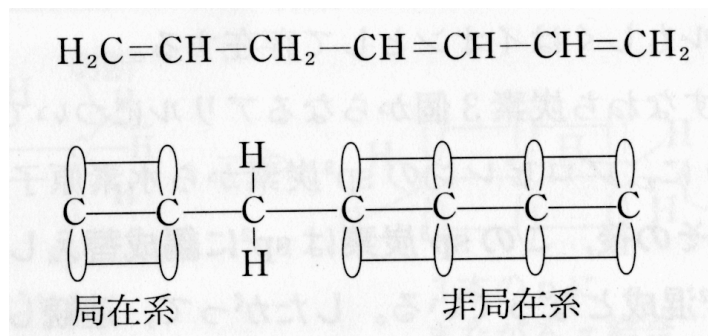
非局在系の切断

➤ sp^3 炭素による切断

➤ 結合角による切断

➤ 立体障害による捻れ

➤ ビフェニル：オルト位の水素原子同士の間隔を避けるために捻れる

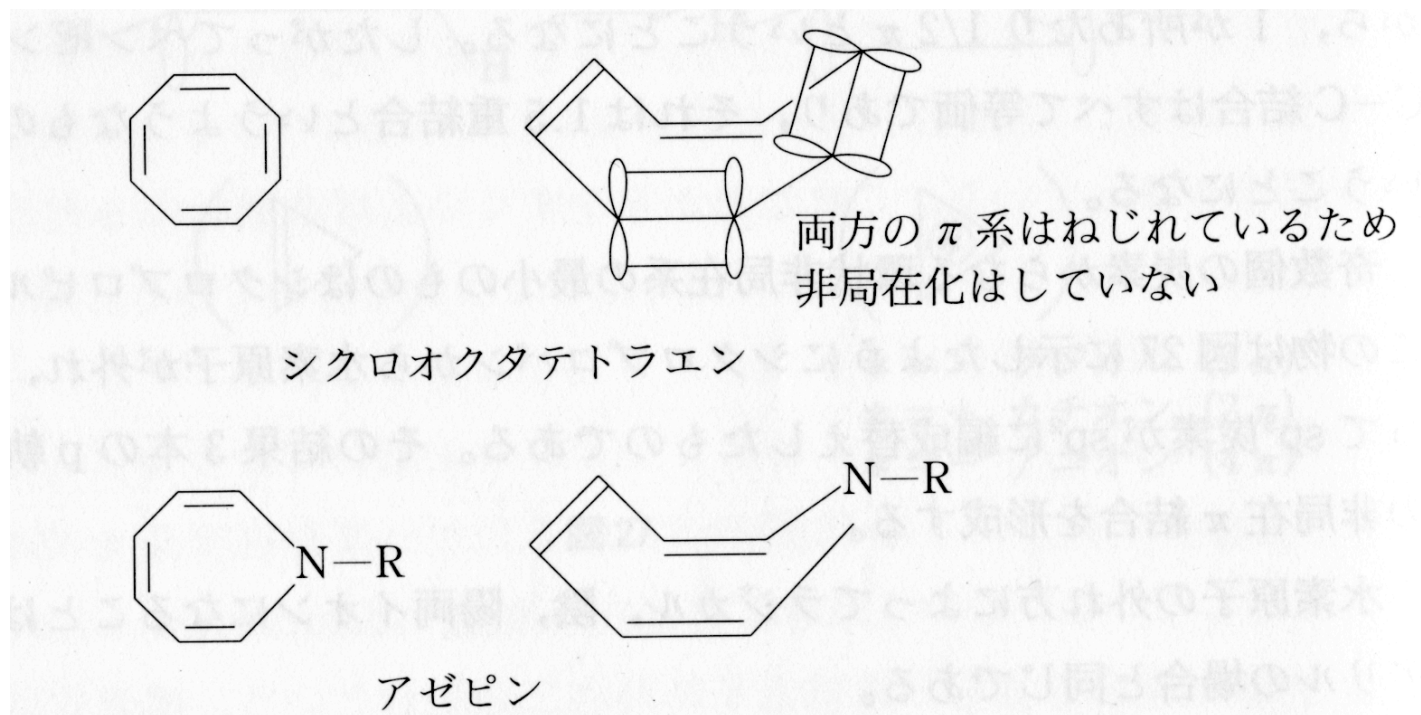


➤ 結合角による切断

➤ 非平面構造が安定な場合

➤ シクロオクタテトラエン: 桶型構造が安定 (非局在化すると不安定化)

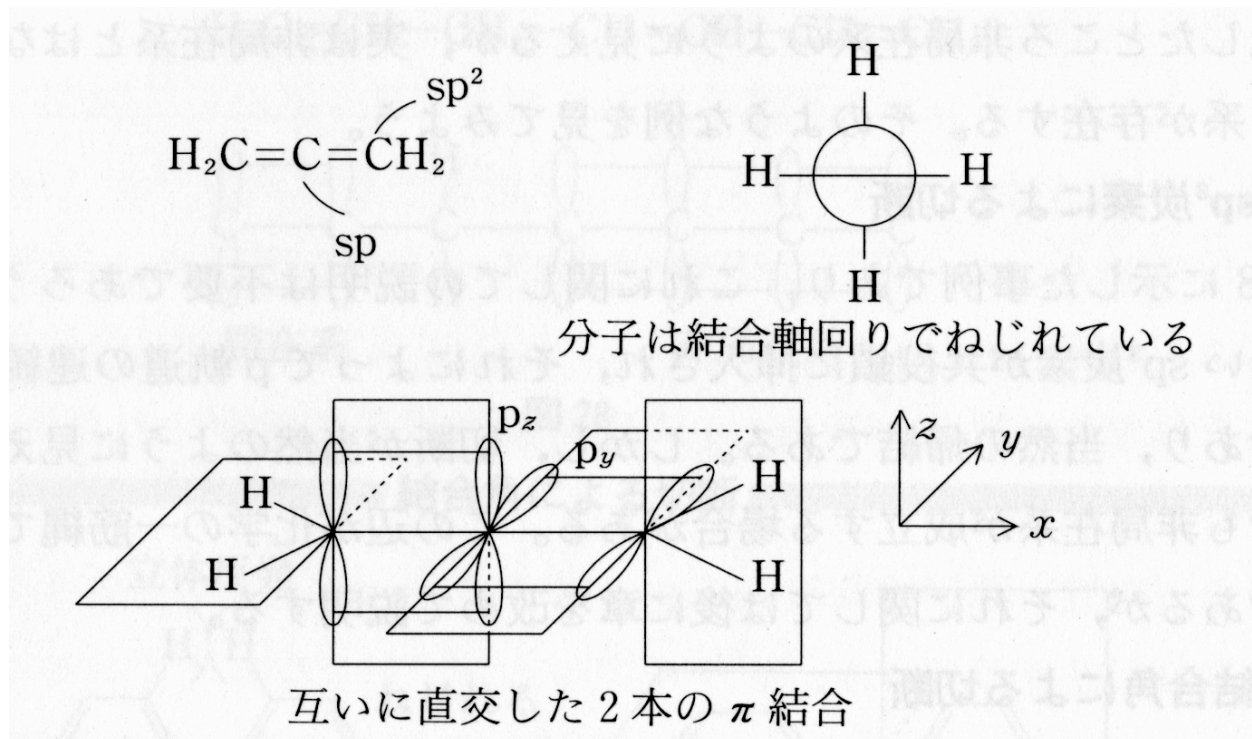
→ 4つの π 結合は互いに無関係な局在系として挙動



特殊な構造

➤ アレン

- 二重結合が連続
- 両端炭素は sp^2 ，中央炭素は sp 混成
- 2本の二重結合は直交 → 水素原子は π 結合に直交した平面にのる



➤ 三員環

➤ 結合角 60° →非常に不安定？→実際は安定に存在

➤ クールソンモデル

➤ 3個の炭素原子は三角形を作るが、軌道は辺上を外れた位置で重なる(バナナ結合)

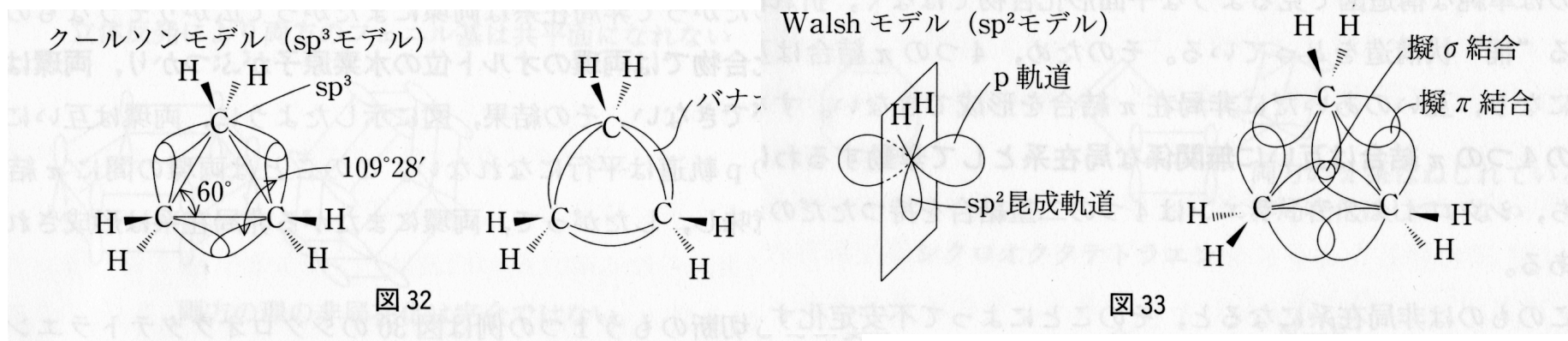
➤ Walshモデル

➤ 3個の炭素を混成軌道が三員環の中央で重なるように配置

➤ 3本の混成軌道は中心で重なり変則的な σ 結合形成

➤ 余ったp軌道は変則的な π 軌道を形成

➤ 三員環に π 性を導入→実験結果を説明可能(例:シクロプロパンの酸性度は他のシクロアルカンよりもはるかに大きい)



置換基の電子効果

➤ 誘起効果

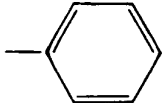
- 電気陰性度の差に由来した分極により生じる
- σ 結合を通じた相互作用
- 距離に依存

➤ 共鳴効果

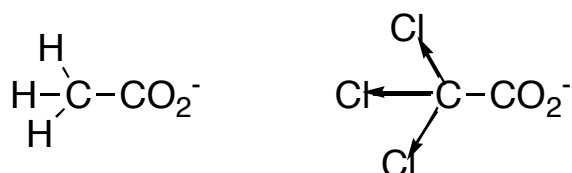
- 隣接した π 軌道同士の重なりにより生じる
- π 結合を通じた相互作用
- 距離に依存しない

誘起効果

表 6-6 種々の基の誘起効果

電子供与性		電子求引性	
$-\text{O}^-$	$-\text{F}$	$-\text{CO}_2\text{H}$	
$-\text{CH}_3$	$-\text{Cl}$	$-\text{CO}_2\text{R}$	$-\overset{+}{\text{N}}\langle$
$-\text{CO}_2^-$	$-\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	$-\overset{+}{\text{S}}\langle$
	$-\text{I}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	
	$-\text{OR}$	$-\text{NO}_2$	
	$-\text{OH}$	$-\text{SO}_2-$	
	$-\overset{+}{\text{N}}\langle$		
	$-\text{SR}$	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$	
	$-\text{SH}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	

酸性度への影響



より安定

表 6-5 酸の強さに及ぼすハロゲン原子の誘起効果

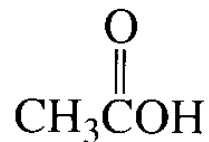
酸	構造式	$pK_a(\text{H}_2\text{O})$ at 25°
Acetic	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.76
Iodoacetic	$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$	3.12
Chloroacetic	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2.85
2-Chlorobutanoic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCO}_2\text{H}$	2.86
3-Chlorobutanoic	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4.05
4-Chlorobutanoic	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4.52
Trichloroacetic	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	0.7
Trifluoroacetic	$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$	0.23

共鳴効果

表 6-8 種々の基の共鳴効果

電子供与基	電子求引基
—F	
—Cl	—C≡N
—Br	O
—I	—C—
—O ⁻	—SO ₂ —
—OR	—NO ₂
—OH	
O —OCR	
—N<	
—SR	
—SH	
—CH ₃	

酸性度への影響ーカルボン酸



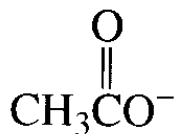
酢酸

$\text{p}K_{\text{a}} = 4.76$



エタノール

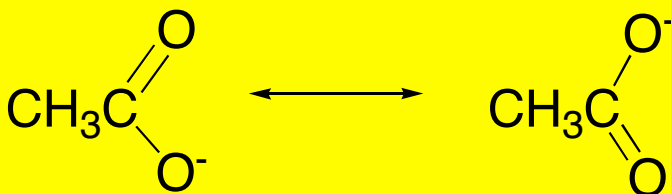
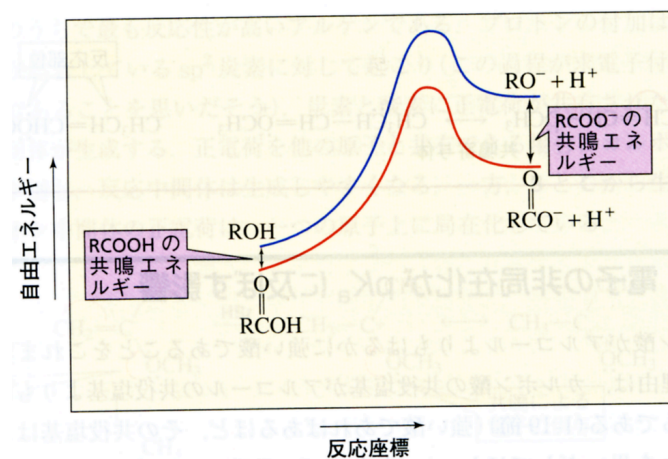
$\text{p}K_{\text{a}} = 15.9$



カルボキシラートイオン



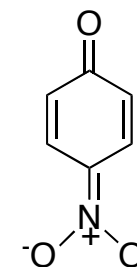
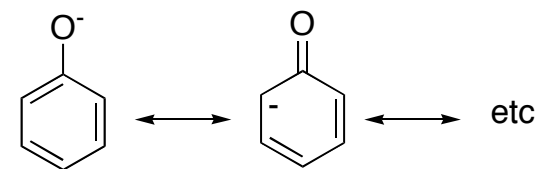
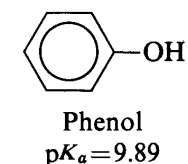
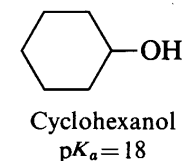
アルコキシドイオン



酸性度への影響—フェノール誘導体

表21.2 フェノールの酸性度定数

名 称	pK_a (25°Cの水中における)
Phenol	9.89
2-Methylphenol	10.20
3-Methylphenol	10.01
4-Methylphenol	10.17
2-Chlorophenol	8.11
3-Chlorophenol	8.80
4-Chlorophenol	9.20
2-Nitrophenol	7.17
3-Nitrophenol	8.28
4-Nitrophenol	7.15
2,4-Dinitrophenol	3.96
2,4,6-Trinitrophenol (picric acid)	0.38
1-Naphthol	9.31
2-Naphthol	9.55



電子供与性と求引性

- 誘起効果と共鳴効果の和で決まる
- 誘起効果は電子求引性で共鳴効果は電子供与性という例は多い(ハロゲン、アルコキシアミノ基等)
- 同じ置換基でも骨格の構造によって誘起効果と共鳴効果の寄与が異なる

カルボニル伸縮振動に対する置換基効果

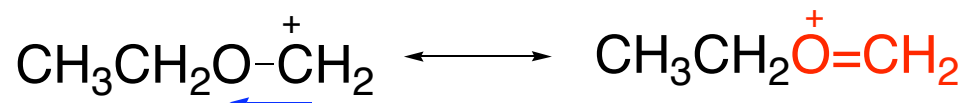
	$\nu_{\text{C=O}}$	誘起効果	共鳴効果
	1740-1720		
	1715	供与	弱く 供与
	1750-1735	求引	供与
	1650前後	弱く 求引	供与
	1815-1770	強く 求引	供与

S_N1 反応速度に対する共鳴効果

表 9-7 一次置換 S_N1 の相対速度に対する炭素陽イオンの安定性の効果*

R	k_1 (相対値)
CH_3CH_2-	1.2×10^{-4}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	0.04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	0.08
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-$ CH_3	1
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$	300
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$	3×10^6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{CH}_2-$	$>10^9$

* 次の反応に対して, $\text{R}-\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{EtOH}} \text{ROC}_2\text{H}_5$
(塩化 *tert*-ブチルを任意に基準にとっている)



誘起効果は電子求引性 \ll 共鳴効果により安定化