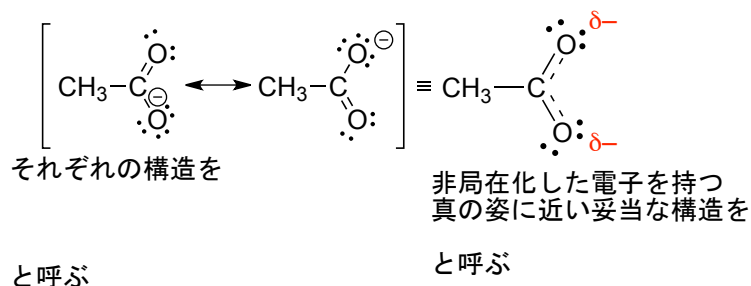


1.1 電子の非局在化(delocalization : 共鳴 resonance と呼ぶ)

局在化電子(localized electron)

非局在化電子(delocalized electron)

例：有機化合物の酸性度 (B 上 p63-65)の箇所で、カルボン酸イオンの負電荷が非局在化することを学んだ。



教科書には共鳴寄与体と書かれることが多いが、基礎有機化学に合わせて有機化学 1 でも共鳴構造と呼ぶ。

1.2 ベンゼンの結合： π 電子の非局在化 B 上 p322-326

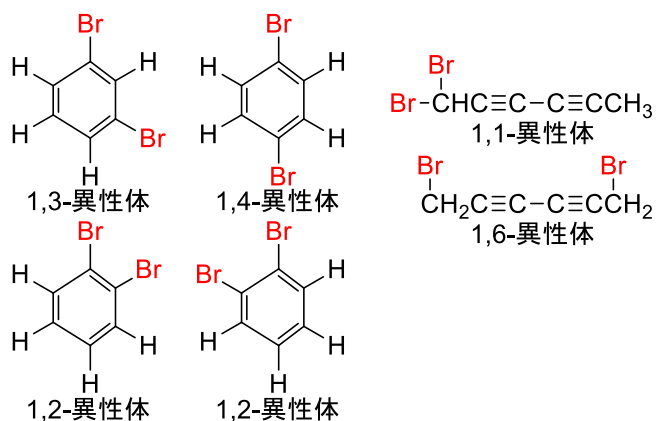
ベンゼンは最初、 C_6H_6 の分子式を持つことが知られていた

(B 上 p141-142)

→ π 結合 4 個, 環 1 個と π 結合 3 個, 環 2 個と π 結合 2 個, 環 3 個と π 結合 1 個, 環 4 個、の可能性
置換反応により唯一の異性体→

可能な構造はの二つ

二つ目の置換反応で異性体 3 種類→いずれの構造にも合致しない



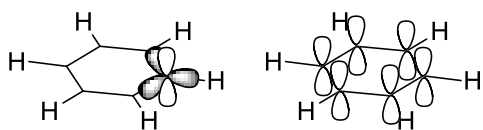
そこでケクレ(Kekulé)は環状構造の結合の組換えにより異なる二つの化合物が速い平衡にあると提案

これにより上記環状構造において 1,2-異性体が 1 種類で区別がつかなくなるため、二つ目の置換反応で異性体が 3 種類という事実と合致する。

→

ベンゼンの構造 B 上 p326 の図を見よ

①ベンゼンはそれぞれの炭素が sp^2 混成軌道を持っており、

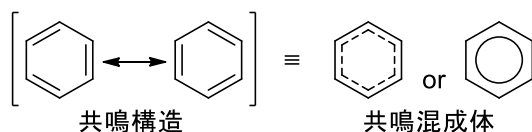


②炭素上に残る p 軌道は

③全ての炭素-炭素 π 結合は等しい電子密度を持っている(静電ポテンシャル図参照)

→

そのため、ベンゼンの真の構造は以下の様に表現される。



オマケ：

1.3 共鳴構造と共鳴混成体

共鳴構造：

共鳴混成体：

→共鳴混成体はいくつかの共鳴構造の平均として表される(カルボン酸イオンやベンゼンの構造を確認)か、破線を用いて非局在化した構造として表される。

※複数の共鳴構造を並べて書く際は、

1.3.1 共鳴構造の書き方 B 上 p328-331

①

②以下3つのルールに従い、

(a) 原子の位置は固定して電子だけを動かし、

(b) 動かして良いのは

(c) 分子の持つ総電子数を変えない→

例：

電子の動きによる電荷の移動も考慮、窒素は電子を受け取ると同時に放出

電子を移動後もさらに電子対が動かせる場合はどんどん書いていく

電子を移動することで電荷が発生しても良い

異なる共鳴構造は持っているエネルギーが異なる

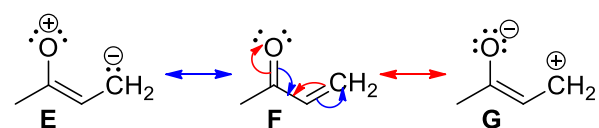
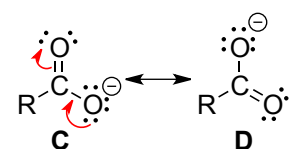
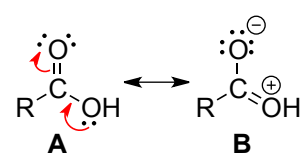
$$=$$

①

→

③

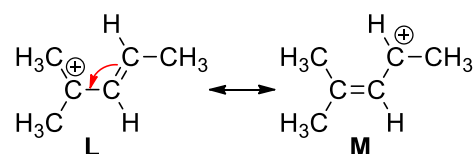
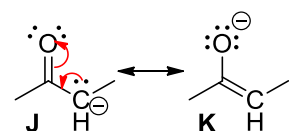
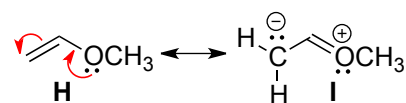
例：



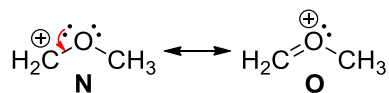
E :

F :

G :



H 2.2					
Li 0.98	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
Cu 1.9	Zn 1.7				Br 2.96
					I 2.66



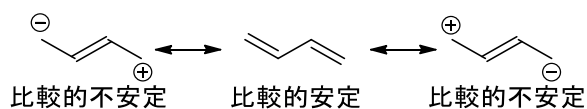
1.4 非局在化エネルギー

非局在化エネルギー：

「共鳴エネルギー」「共鳴安定化エネルギー」とも呼ばれる

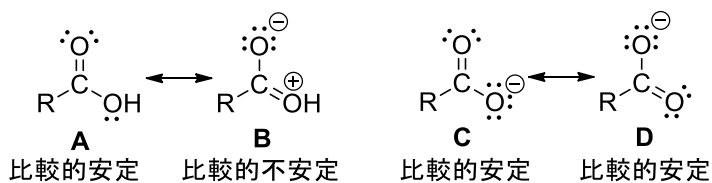
① 共鳴構造が安定なほど共鳴混成体に対する寄与が大きい

例：



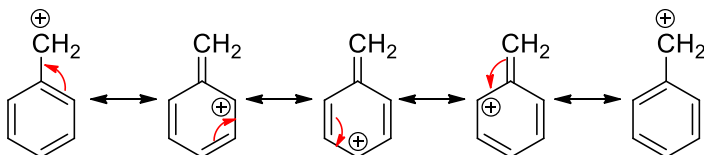
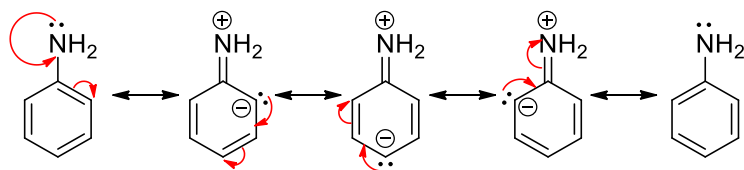
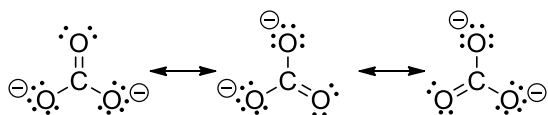
② 安定な共鳴構造の寄与が多ければ多いほど共鳴安定化エネルギーが大きい

例：



③ 共鳴構造が互いに等価に近ければ近いほど共鳴安定化エネルギーが大きい

例：



時間の都合上、共鳴構造を板書するのはいくつか省略したが、この授業で出てくる共鳴構造はすべて自分で何も見ずに書けるようになっておくこと。数回は手を動かして書くことを勧めます。