

## 2.1 電子の非局在化が安定性に及ぼす影響

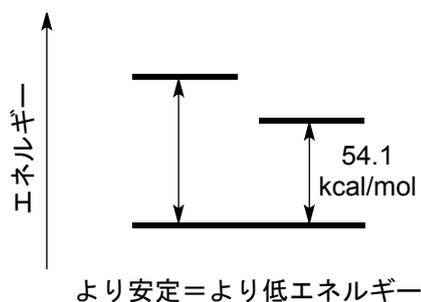
### 2.1.1. ジエンの安定性：例 ペンタジエン

それぞれの二重結合が二つ以上の単結合で隔てられている

それぞれの二重結合が一つの単結合で隔てられている

=

水素化エネルギーの違いによっても比較可能



結合エネルギーの強さによる比較

### 集積ジエン(アレン : allene)



互いに直交した 2 つの  $\pi$  結合が  $sp$  混成の炭素でつながっている 両側の炭素がそれぞれ異なる 2 つの置換基を持つ場合は不斉炭素は持たないがキラルな分子となる

※集積ジエンは孤立ジエン・共役ジエンよりも少し不安定である(正確な理由は不明だが、たぶん超共役)

### 2.1.2 カルボカチオンの安定性 (B 上 p182-183, 296)

アリルカチオンとベンジルカチオンは共鳴構造が書けるため安定化している

正電荷は二つの炭素に非局在化

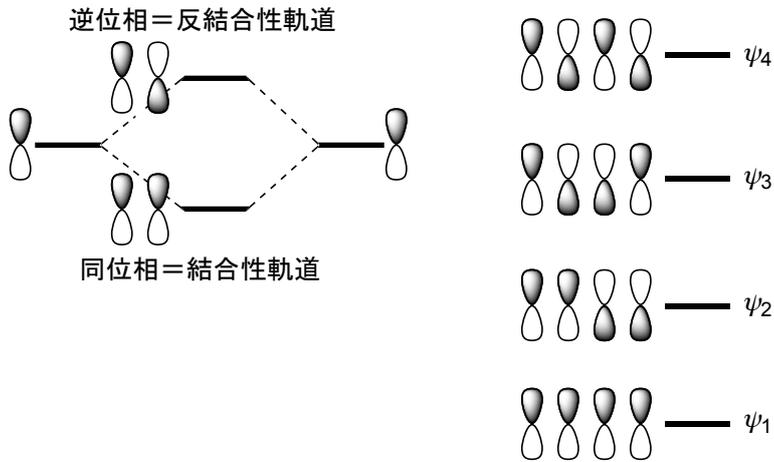
正電荷は四つの炭素に非局在化

これらの炭素原子は全て  $sp^2$  混成軌道を持つため平面になる。p 軌道をイメージせよ。

## 2.2 分子軌道によるジエン・ベンゼンの安定性の説明

$sp^2$  混成状態にある炭素の p 軌道・・・

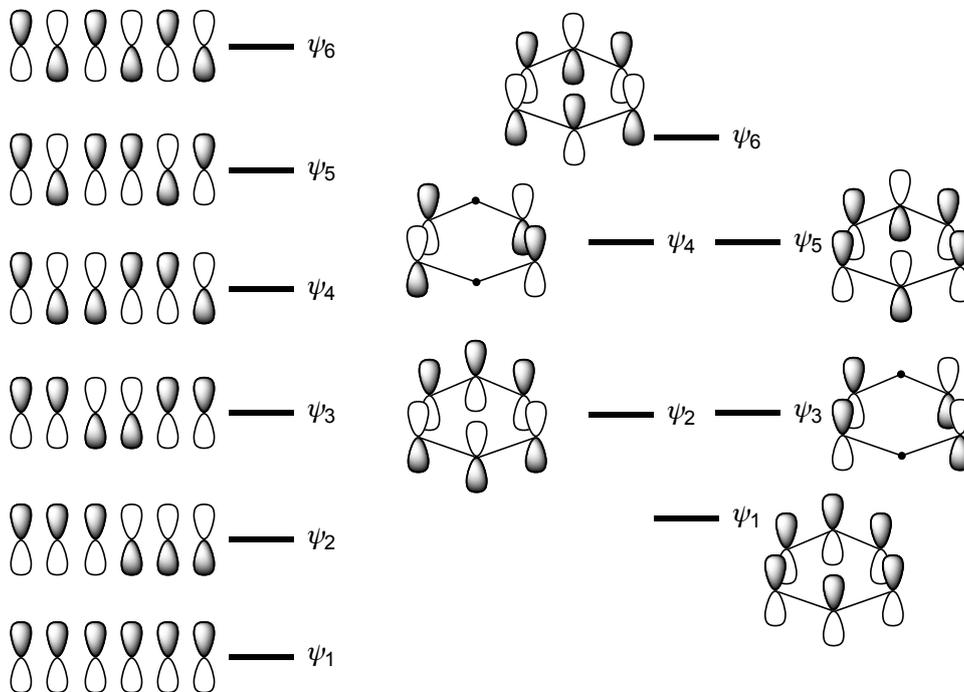
エチレン(エテン)の $\pi$ 結合(復習: B 上 p29-30)とブタジエンの $\pi$ 結合



$\psi_1$  は全ての炭素にわたって広がる結合性軌道であるため、共役ジエンは真ん中の二つの炭素間にも二重結合性を持つ

最初に出てきた孤立ジエン(1,4-pentadiene)は 4 つの p 軌道が一度に相互作用できないので安定化していない

ヘキサトリエンとベンゼンの違い



ヘキサトリエンは $\psi_1$ において

ベンゼンは $\psi_1$ において

環状構造のため大きな非局在化エネルギーを持つベンゼンのような化合物を  
と呼ぶ

ブタジエンとヘキサトリエンの分子軌道において、それぞれの軌道が節をいくつつ持つか、下から数えよ

## 2.3 電子の非局在化が酸性度に与える影響(B 上 p349-352)

有機化合物の酸性度(復習 : B 上 p50-51)

$A^-$ (共役塩基)の安定性が決まる要因は以下の二つ

①誘起効果 :

②共鳴効果 :

例 : エタノール( $pK_a = 15.9$ )とトリフルオロエタノール( $pK_a = 12.5$ )の酸性度の違い  
それぞれの共役塩基の安定性を比較

例 : エタノール( $pK_a = 15.9$ )と酢酸( $pK_a = 4.76$ )の酸性度の違い  
それぞれの共役塩基の安定性を比較

例 : シクロヘキサノール( $pK_a = 16$ )とフェノール( $pK_a = 10$ )

フェノキシドイオンは多数の共鳴構造による大きな非局在化エネルギーを持つためフェノールの方が強い酸

例 : シクロヘキシルアンモニウム( $pK_a = 11.2$ )とアニリニウム( $pK_a = 4.60$ )

プロトン解離後のアニリンは大きな非局在化エネルギーを持つ

例 : フェノール・ベンジルアルコール・安息香酸の酸性度比較(B 上 p352 問題 18)

安息香酸イオンはカルボン酸部位にもう一つ共鳴構造が書けるので

安息香酸 > フェノール > ベンジルアルコール