

第7講

誘起効果・共鳴効果・s'性

担当教員：秋山 好嗣

807

第7講

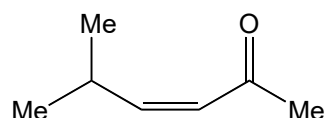
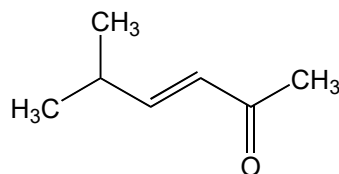
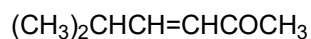
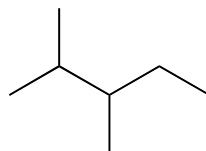
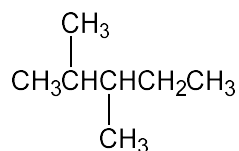
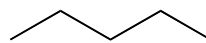
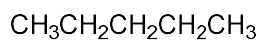
誘起効果・共鳴効果・s'性

本日の学習到達目標

- 誘起効果・共鳴効果・s'性のそれぞれの現象について理解する
- 誘起効果・共鳴効果・s'性の違いについて理解する

808

構造式の簡略表現

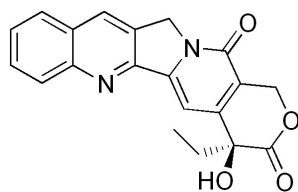


末端のメチル基は、線だけでは見にくいので、 CH_3 やMeと表記する場合もある。

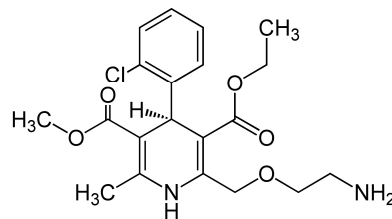
809

医薬品にみる簡略構造式

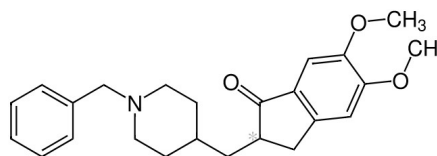
カンプトデシン (Camptothecin)
(抗がん剤)



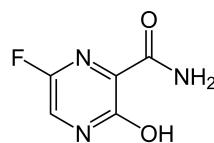
アムロジピン (Amlodipine)
(血圧降下剤)



ドネペジル (donepezil)
(アルツハイマー型認知症治療薬)



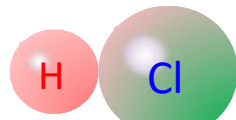
Avigan (アビガン Abigan)
(抗インフルエンザウイルス剤)



810

電気陰性度（復習）

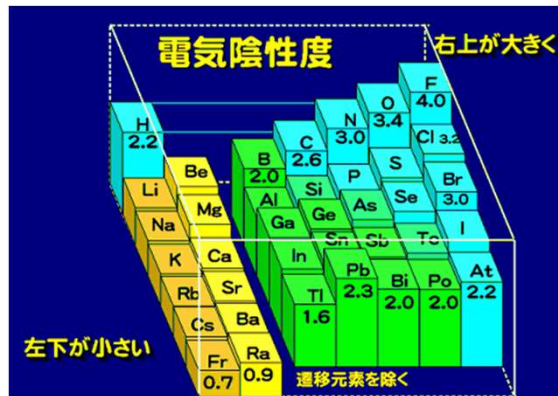
- 電気陰性度：原子の電子を引きつける力の尺度
数字が大きいほど電気を強く引きつける



2.2 3.2

電気陰性度

Clが電子をひきつける
= Clに電子が偏る



よく使う原子の電気陰性度

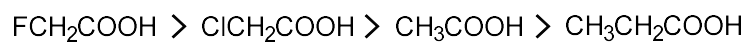
$\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$
4.0 3.4 3.2 3.0 2.6 2.2

811

誘起効果（I効果）

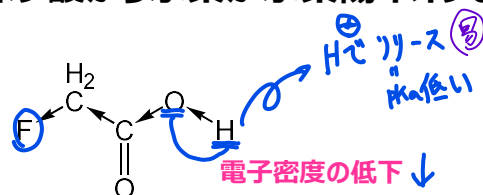
- シグマ（ σ ）結合を通じて電子を引き付けたり供与したりする効果のこと

アルキル基は、電子供与性

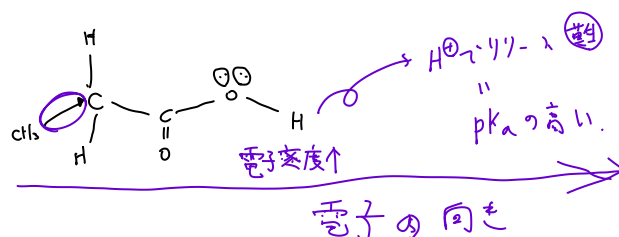


pKa値 2.66 2.86 4.76 4.88

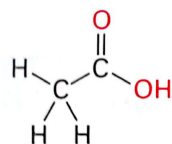
電気陰性度の大きな原子（ハロゲン）は、電子を引き付ける力が大きいので、カルボン酸の水素まわりの電子密度を低下させる。これにより、カルボン酸から水素が水素陽イオンとして解離し易くなる。



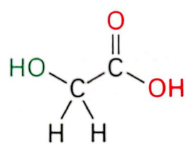
812



カルボン酸の酸性度に及ぼす置換基効果



$pK_a = 4.76$



$pK_a = 3.83$

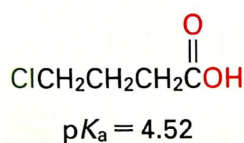


$pK_a = -0.23$

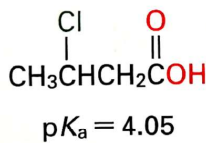
- トリフルオロ酢酸上の3個の電子吸引性のフッ素原子はカルボン酸末端の水素原子の電子密度を低下させるので、トリフルオロ酢酸の酸性度は増加する
- グリコール酸は電気陰性な酸素の電子吸引効果により酢酸より強い酸である

813

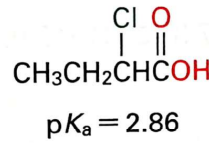
距離に依存する誘起効果



$pK_a = 4.52$



$pK_a = 4.05$



$pK_a = 2.86$

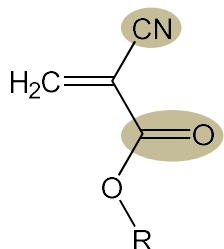
- 誘起効果はσ結合を通じて作用し、距離に依存する。2-クロロプロパン酸のpKaは2.86だが、4-クロロブタン酸のpKaは4.52となり、ブタン酸自体の酸性度と同程度である

814

I効果を用いた化学製品～アロンアルファ～

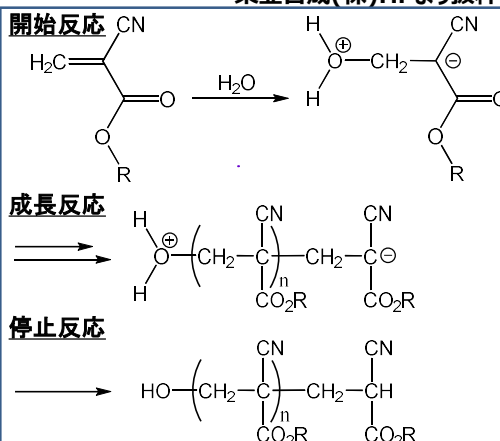


東亜合成(株)HPより抜粋



シアノアクリレートモノマー

シアノ（ニトリル）基とカルボニル基は、代表的な電子吸引性の官能基。この両者の官能基が結合したビニル基の電子密度は低下しているため、水と触れただけで重合を開始する。



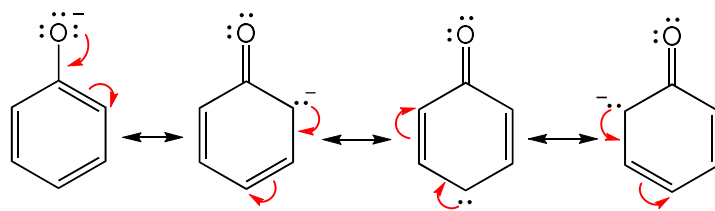
815

共鳴効果

フェノール性水酸（OH）基は、通常のアルコールと異なりプロトンを放出した際に、酸素原子上の負の電荷がベンゼン環上で非局在化する。

ROHのpKa : 16、PhOHのpKa : 10

フェノキシドイオンの共鳴構造

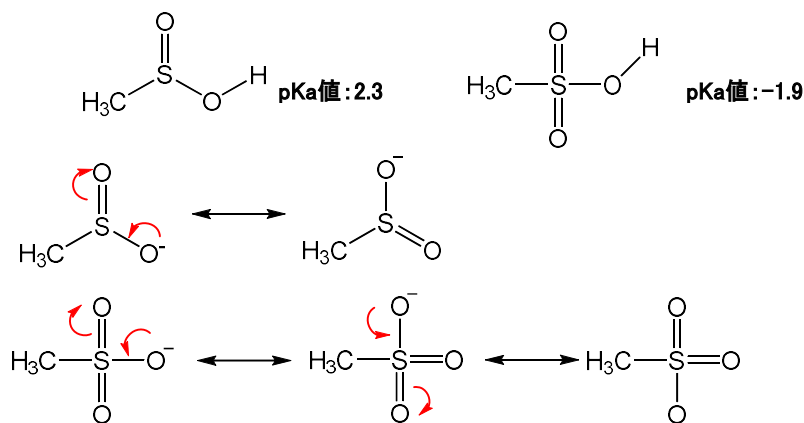


共鳴構造をもつことが、化合物の酸性度の違いに寄与

816

例題

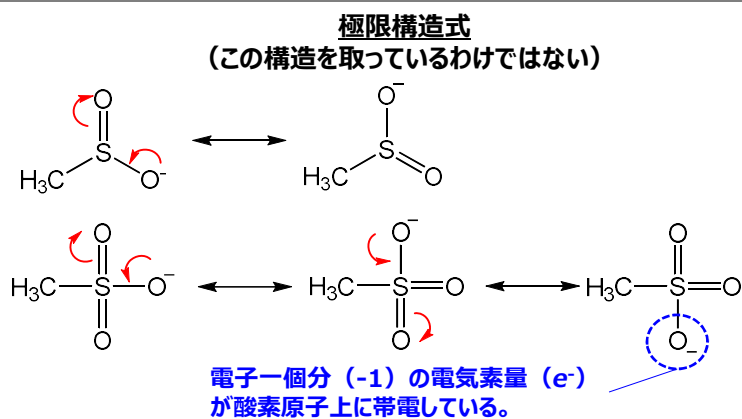
メタンスルフィン酸とメタンスルホン酸の酸性度の違いを説明しなさい



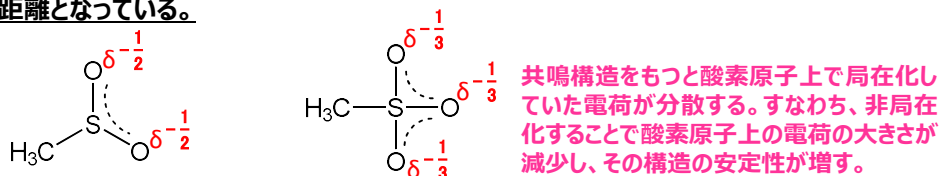
メタンスルホン酸の方が、共役塩基のアニオンの非局在化の程度が大きいので強酸である

817

共鳴構造による原子がもつ電荷の偏りについて



極限構造式の中間の構造をもつ。実際に、S-Oの化学結合距離は平均化した同一の距離となっている。



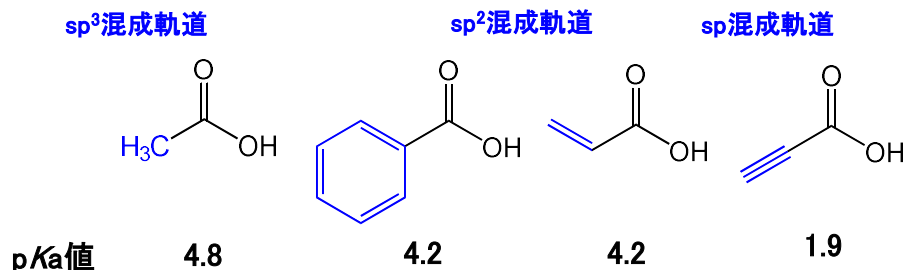
818

s性について

■ 電子が形成する混成軌道に占めるs軌道の割合のこと

s性 : $sp^3 = 25\%$ 、 $sp^2 = 33\%$ 、 $sp = 50\%$

混成軌道 (sp^3 , sp^2 , sp) の異なる炭素のみかけの電気陰性度は s 性が大きいほど酸性度は高くなる。

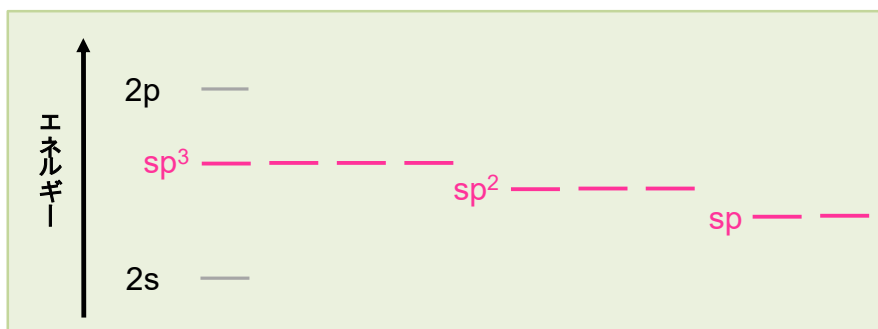


s性が高いほど電子は原子核の近くにあるため、電子を安定化させやすい。そのため、高いs性をもつ置換基があるとプロトンを放出しやすい。

819

s性が影響する混成軌道のエネルギー

s性 : $sp^3 = 25\%$ 、 $sp^2 = 33\%$ 、 $sp = 50\%$

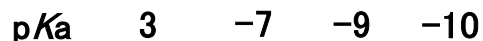


各混成軌道のバンド位置は、s性が高いほど低いエネルギー状態となる。しかし、エネルギー差としては、2 s 軌道と 2 p 軌道のエネルギー差がもともと非常に小さいため、混成軌道のエネルギー差に大きな違いはない。

820

例題

HF, HCl, HBr, HI のpKa値は、電気陰性度の大きさを考えると逆になってしまう？なぜ？



有機効果、共鳴、s性では説明できない・・・。

Hに直接結合した元素の場合は、原子半径（原子間距離）を考慮する必要がある。

同族での比較では、H₂OとH₂Sの酸性度もH₂Sの方が酸性度が強い。

ちなみに、同周期では、電気陰性度で説明可能。結局は、電気陰性度と分子サイズのバランスで決まる。

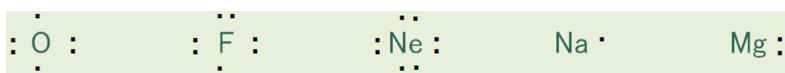


821

ルイス構造

共有結合は、原子同士が電子対を共有することで形成される。この電子対は安定な結合性分子軌道に入ってエネルギー的に安定化される。このような化学結合に関係する電子は最外殻に位置する価電子が重要な役割を担っている。

原子のルイス構造

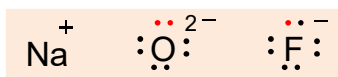


陽性・陰性元素ともに電子 8 個となるような電子配置をとる（オクテット則）。

822

イオンと分子のルイス構造

イオンのルイス構造



分子のルイス構造

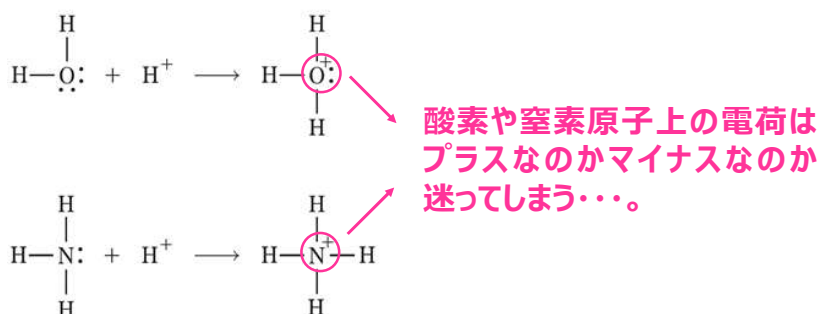


ルイス構造では、共有結合している電子対を直線を書く

823

形式電荷

ルイス構造中の原子にプラスやマイナスの電荷があるとき、どこの原子が帯電しているのかを確認することは、化学反応や反応機構を理解する上で重要である。



・各原子の形式電荷（+や-）は、次式によって確認できる。

形式電荷

$$= (\text{原子の価電子数}) - (\text{非共有電子の数}) - (\text{結合の数})$$

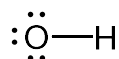
824

ルイス構造式の点の数

線の数

例題

例) 水酸化物イオン (OH^-) のルイス構造を書きなさい
 まずは、電荷を取り除いたOHをルイス構造で書く



酸素原子 (O)

酸素原子の価電子数 : 6

非共有電子の数 : 6

結合の数 : 1

水素原子 (H)

水素原子の価電子数 : 1

非共有電子の数 : 0

結合の数 : 1

Oの形式電荷 = $6 - 6 - 1 = -1$ Hの形式電荷 = $1 - 0 - 1 = 0$

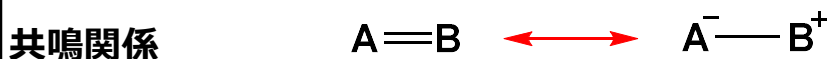
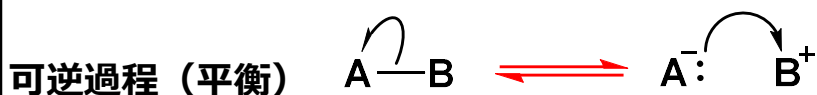


酸素原子上に一価のマイナス電荷を形式的に帯びている

825

有機化学の矢印

直線矢印の種類

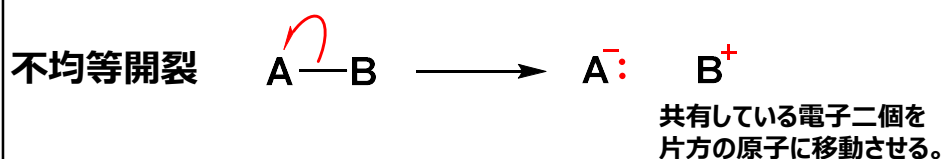
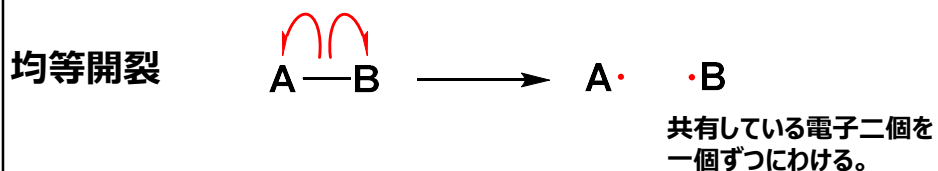


化学種 (この場合、AやBのこと) 同士を結び付ける矢印は、直線とする

826

有機化学の矢印

曲がった矢印の種類



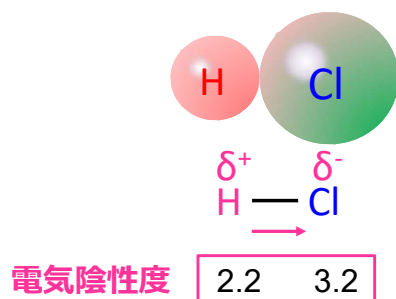
不対電子（ラジカル）あるいは電子対（電子 2 つ）の動きを矢印で表す。重要な点は、曲がった矢印内側の原子の電子数が不変であること。

827

電子の動かし方

① 電子の動き（矢印）は、マイナス電荷を帯びた「**求核種**」からプラス電荷を帯びた「**求電子種**」へ移動する。

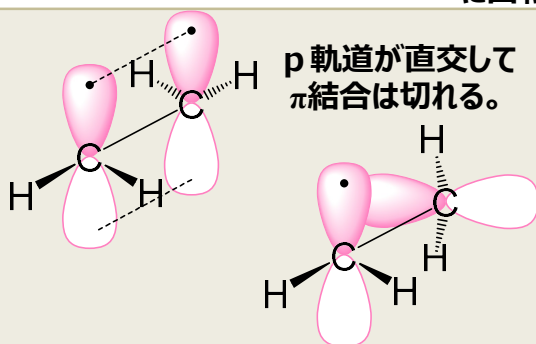
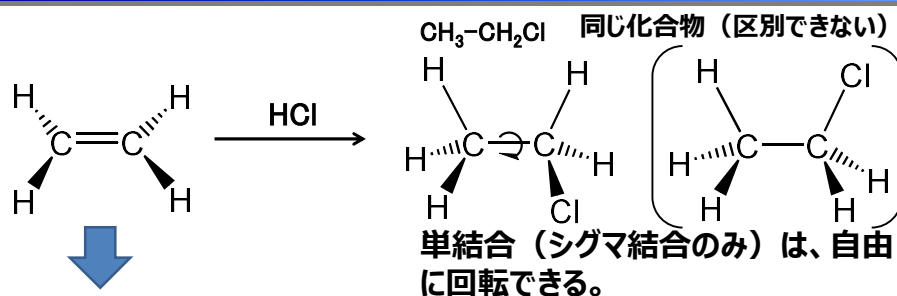
② マイナス電荷あるいはプラス電荷になるなり易さは、電気陰性度で決まる。



Clが電子をひきつける = **Clに電子が偏る**

828

オレフィンへの付加反応



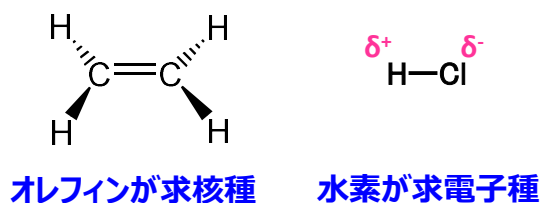
二重結合が回転するということは、 π 結合を切断するためのエネルギーが必要になる。つまり回転できない。

829

エチレン付加反応の反応機構

ステップ 1

π 電子をもつオレフィンの二重結合と水素イオンがまず反応する



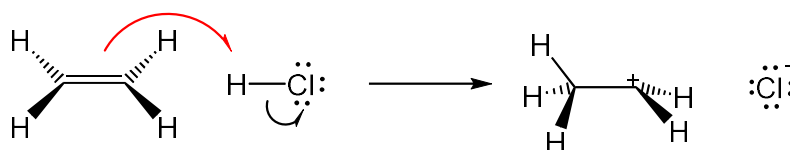
- オレフィンの電子密度は高い
- p 軌道の電子は、 sp^2 混成軌道で形成される σ 結合よりも高いエネルギー状態をもつ

830

エチレン付加反応の反応機構

ステップ2

- ・ 曲がった矢印を使って求核種から求電子種へ
- ・ オクテット則を満たすように電子の流れを書く
=> 電気陰性度の高い元素が負電荷を受け取りやすい



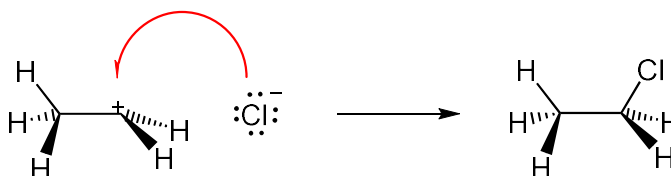
中性分子同士の反応になるので、反応機構を記した反応式は反応の前後で電氣的に中性になるようにする

831

エチレン付加反応の反応機構

ステップ3

反応性の高い分子同士が反応する。この場合、カルボカチオン（炭素陽イオン）とクロロアニオン（塩化物イオン）のこと。



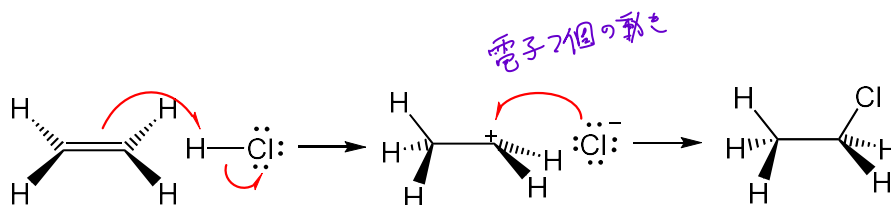
- ・ 曲がった矢印を使って求核種から求電子種へ
- ・ オクテット則を満たすように電子の流れを書く

832

エチレン付加反応の反応機構

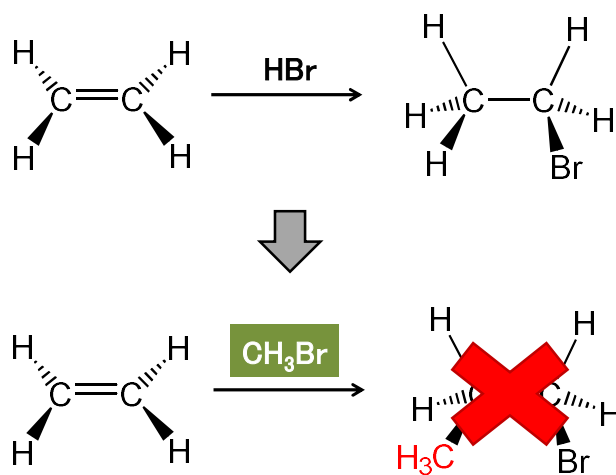
まとめ

対称形アルケンへの付加反応



833

疑問



この反応も素早くおきる気がするけど...

834

(参考) pKaと反応性の考察



CH₄のpKaは約50の値をもつ。CH₄を-CH₃とするには特殊な条件が必要であることがわかる。



一方で、HClのpKaは-8を示すことから、プロトンを放出しやすい。つまり、Cl⁻として容易に存在できる。

官能基

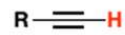
Alkane



Amine



Alkyne



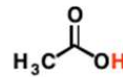
Water



Protonated amines



Carboxylic acids



Hydrochloric acid



弱い酸

pKa

~50

~35

25

16

10

5

-8

強い酸