

3. 電気陰性度, 酸性度, 共鳴, 芳香族性

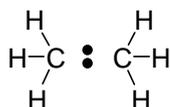
3-1 電気陰性度と結合の分極

例えばエタンの C-C 結合のように, 同じ元素同士の結合では, その共有電子対は 2 つの原子の間に均等に分布しているが, アルコールの C-O 結合のように, 電気陰性度に違いのある原子間の結合では, 共有電子対は電気陰性度の大きい原子の方に少し偏って存在している。その結果, 結合は「分極」する。電子の偏りはイオン結合ほどではないが, 炭素は部分的に正電荷を帯び, 酸素は部分的な負電荷を帯びる。このような部分的な電荷を $\delta+$, $\delta-$ で表す。(δ はデルタと読む)

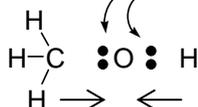
代表的な元素の電気陰性度

H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.3	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
						I 2.5

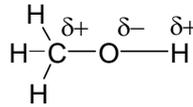
共有電子対は均等に分布



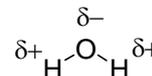
共有電子対は酸素側に偏って分布



結合が分極



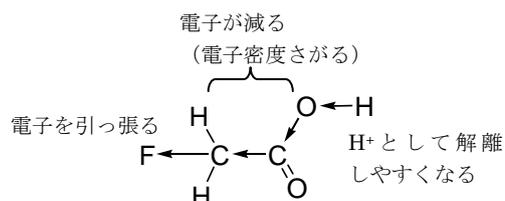
水分子の分極



3-2 誘起効果 電子求引基と電子供与基

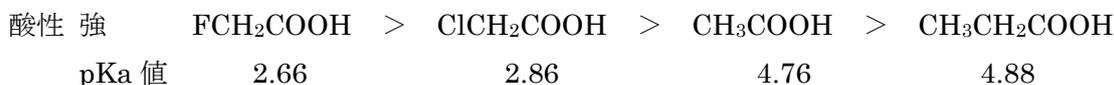
酢酸の CH_3 が CH_2F や CH_2Cl になると, ハロゲンは電気陰性度が大きいので, 電子を求引する効果が COOH 基の H まで及び, 電子が少なくなって(電子密度→小),

H は H^+ として離れやすくなる。つまりカルボン酸の酸性が強くなる (pKa 値→小)。ハロゲンのように電子を引張る置換基*を**電子求引基**と呼ぶ。 $-\text{NO}_2$ や $-\text{OCH}_3$ など電子求引基である。



ハロゲンとは逆に, 電子を押し出す置換基が結合すると, COOH 基の電子が多くなり (電子密度→高), 酸性は弱くなる。電子を押し出す効果をもつものとしては, CH_3- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ のようなアルキル基*があり, このような性質の置換基を**電子供与基**と呼ぶ。

以上のように σ 結合を通して電子を引き付けたり供与したりする効果を**誘起効果 (I 効果)**と呼ぶ。



* **アルキル基**: 炭化水素からなる置換基の総称。

* **置換基**: アルキル基の水素 H と置き換わって炭素と結合した原子または原子団

3-3 ブレンステッド酸とルイス酸

ブレンステッドの酸・塩基: 酸 = プロトン (H^+) を与える物質, 塩基 = H^+ を受け取る物質



左辺 → 右辺 CH_3COOH は H^+ を与える物質 = 酸 H_2O は H^+ を受け取る物質 = 塩基

左辺 ← 右辺 CH_3COO^- は H^+ を受け取る物質 = 塩基 H_3O^+ は H^+ を与える物質 = 酸

ルイスの酸・塩基：酸 = 電子対を受容できる物質， 塩基 = 電子対を供与できる物質

HCl, H₂SO₄, CH₃COOH はルイス酸ではない。

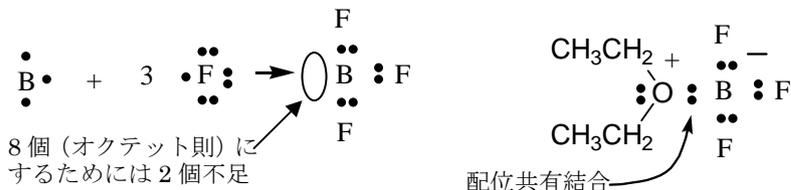
プロトン H⁺ は H₂O の孤立電子対を受け取り，**配位共有結合**を作るのでルイス酸である。

逆に、水 H₂O は H⁺に孤立電子対を供与できるのでルイス塩基である。

BF₃, AlCl₃, FeCl₃ などはルイス酸（ブレンステッド酸ではない）

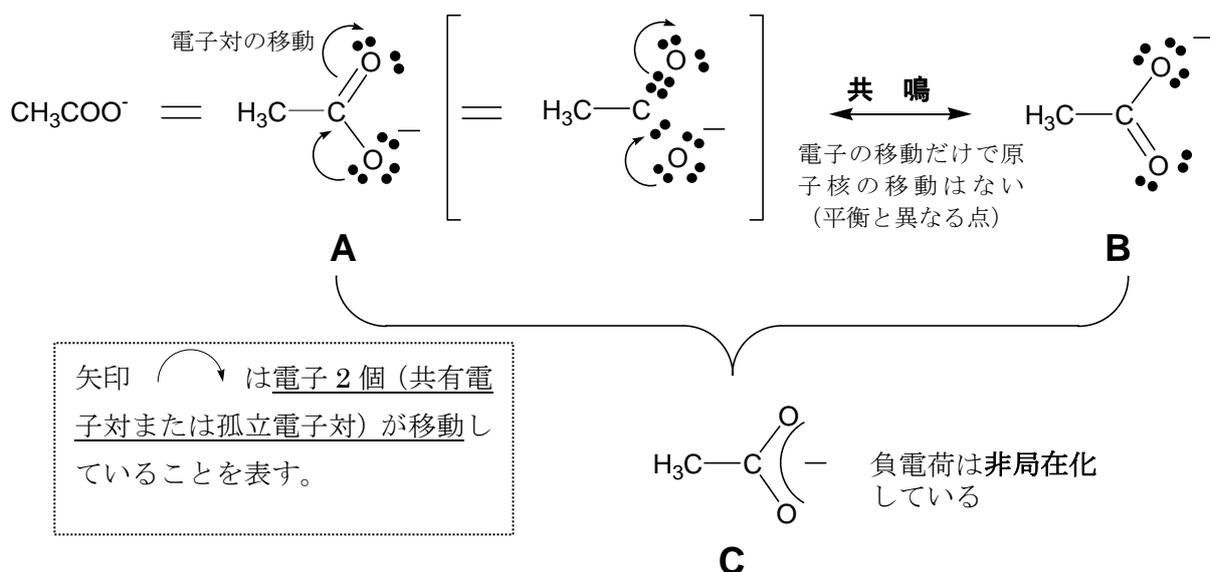
ホウ素 B は最外殻に 3 個の電子を持つ。BF₃（ルイス酸）のホウ素は最外殻 6 個で 2 個不足。

三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体ではエーテル（ルイス塩基）から電子対を受け取っている。



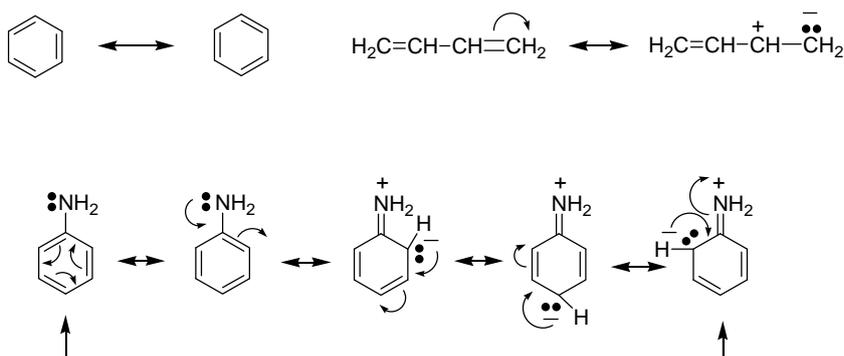
3-4 電子の移動，非局在化，共鳴

COOH の OH は，水やアルコールの OH よりどうして H⁺を離しやすい（酸性が強い）のか。

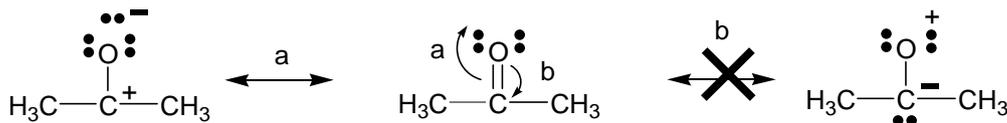


電子の移動だけで原子核の移動がない構造を共鳴構造と言う。酢酸イオンの負電荷は上記のような共鳴によって非局在化し，安定化されている。一方，アルコキシド陰イオン CH₃-O⁻ ではこのような共鳴安定化が起こらない。解離によって生じる陰イオンが安定だと解離が起こりやすく，酸性が強い。

上記酢酸陰イオンの A, B や、右に示した様な極端な電子分布を示した構造を，**共鳴限界構造**あるいは**極限構造**と呼ぶ。実際の分子は，それらを混ぜ合わせた平均で，電子は非局在化されている。ブタジエンの場合，他にもいろいろな共鳴構造が考えられる。



共鳴構造を考えるときは電気陰性度を考慮する。アセトンの b の共鳴構造は重要ではない。

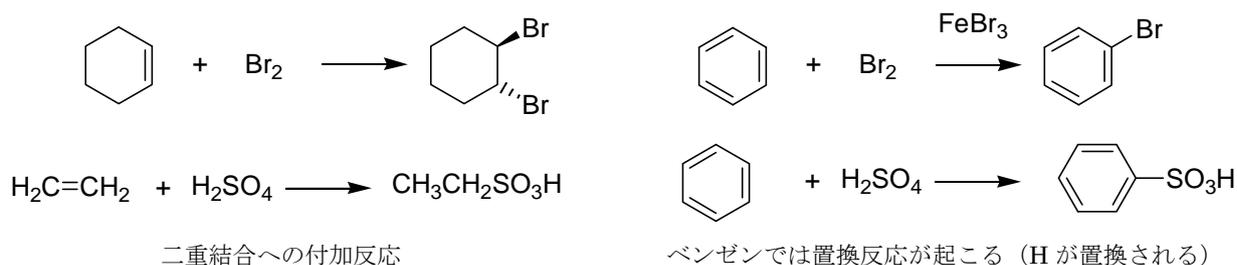


二重結合が二つ以上並び、 π 電子が非局在化されている場合、二つの **二重結合は共役している** と言う。

例 二重結合の共役： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ カルボニル(C=O)と二重結合の共役： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$

3-5 芳香族性 二重結合とベンゼンとの違い

ベンゼンでは置換反応が起こり、付加反応は起こりにくい。



このように、ベンゼンは普通の二重結合とは異なった反応性を示し、二重結合よりも化学的に安定である。ベンゼンのこのような性質を**芳香族性**という。芳香族性を示すのはベンゼンだけではない。

芳香族性を示す化合物はベンゼンだけではない

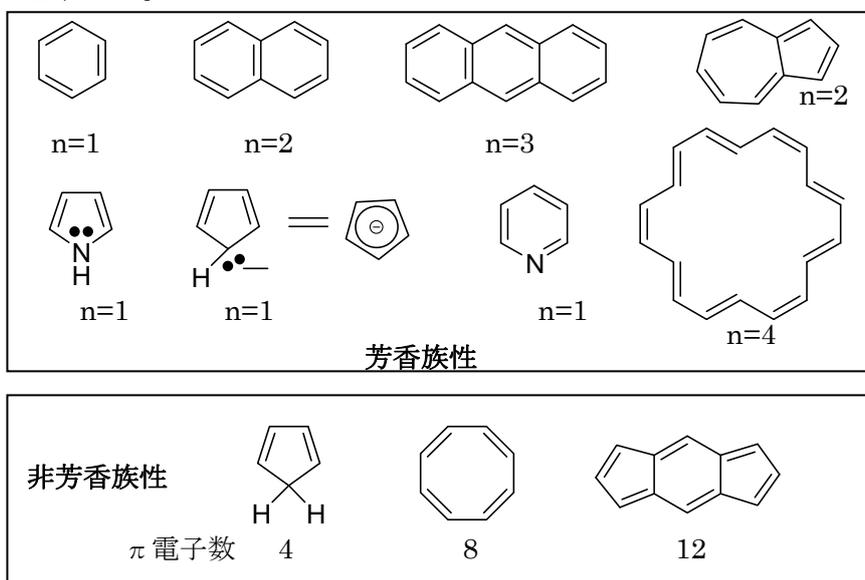
ヒュッケル則

$4n + 2$ 個の π 電子をもつ。

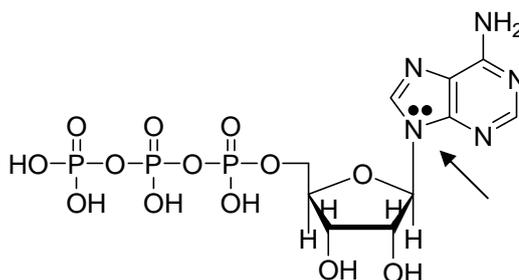
[右図中の数字は n]

π 電子が平面上にあって非局在化している。

孤立電子対が π 電子とともに
かかわることもある。

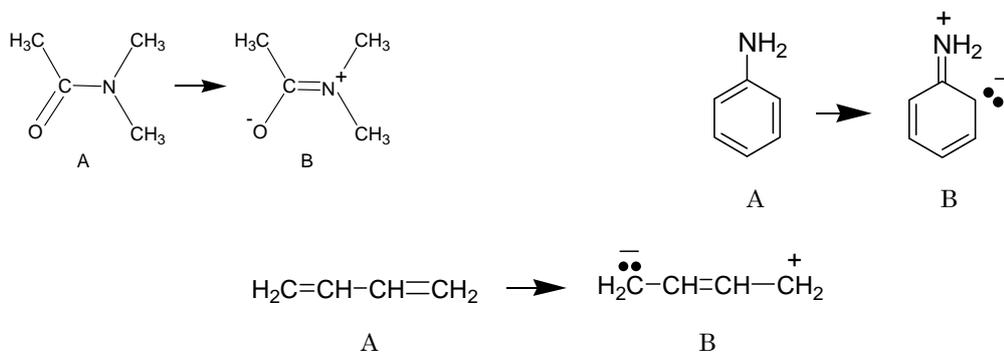


右のアデノシン三リン酸 (ATP) のアデノシン部分では、
矢印で示した窒素の孤立電子対が他の 8 個の π 電子と
ともに非局在化し、あわせて π 電子 10 個 ($4n+2$, $n=2$) が
非局在化し芳香族性を示す。



生物化学 10月19日 問題

1. 下の3つの式で、共鳴構造が左(A)から右(B)に変化する時の電子対の動きを示す矢印を、起点と終点をはっきり分るように左側の構造(A)に書き込みなさい。



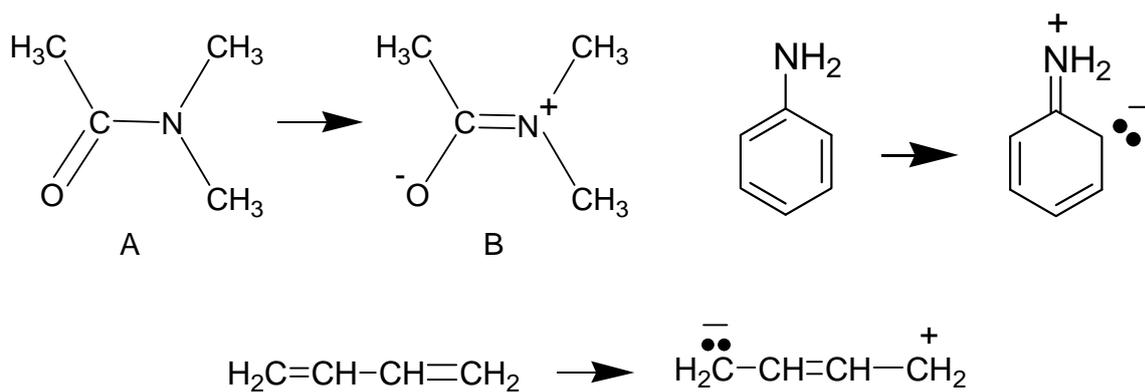
2. 下のカルボン酸のうち最も酸性が強いものはどれか。理由も考えなさい。

A $\text{CH}_3\text{-COOH}$ B $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ C $\text{CF}_3\text{-COOH}$ D $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$

..... 切 取 線

生物化学 10/19 番号 _____ 氏 名 _____

問題 1



問題 2