

いかえれば反応性に富んだ電子である。たとえばエチレンの臭素付加は容易に起こるがエタンでは起こらない。そのほか ii) 紫外, 可視光の比較的低いエネルギーにより励起されやすい (多くの色素はこの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のため色を持つ), iii) 種々のオレフィン金属化合物における π 錯体の生成, iv) 酸化開裂を受けやすい, などの特徴がある。

π 電子の動きやすさに関してはブタジエンやベンゼンの例がある。ブタジエンは二重結合と単結合が交互に連結された結合様式を有し, これを共役二重結合 (conjugated double bond) という。 π 電子は構造式で示される特定の二重結合に束縛されることなく, 分子内を自由に動きまわると考えてよい。これを π 電子の非局在化 (delocalization) という。ブタジエンは図 4-21 に示されるように共鳴混成体と考

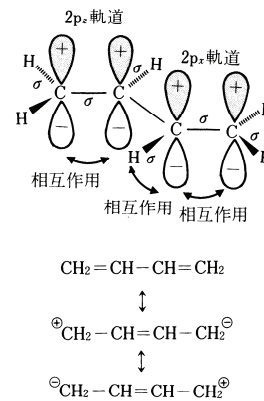


図 4-21 ブタジエンの π 電子の非局在化

えられる。このため中央の C-C 結合は構造式で表される単純な σ 結合ではなく, π 電子の非局在化により部分的に二重結合性を帯びることになる。結合距離は 1.46 \AA で通常の 1.54 \AA よりも短い。動きやすい π 電子は σ 電子との相互作用も弱いので, σ 電子と区別して論じることができる。 π 電子だけを抜きだして取り扱うことを π 電子近似という。ブタジエンの炭素原子を左から 1, 2, 3, 4 と番号をつけそれぞれ π 電子波動関数 ($2p_z$) $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ とするとブタジエンの π 分子軌道は

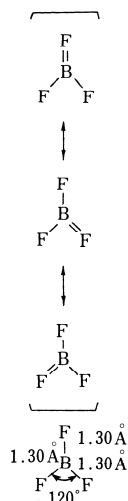
$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (4-35)$$

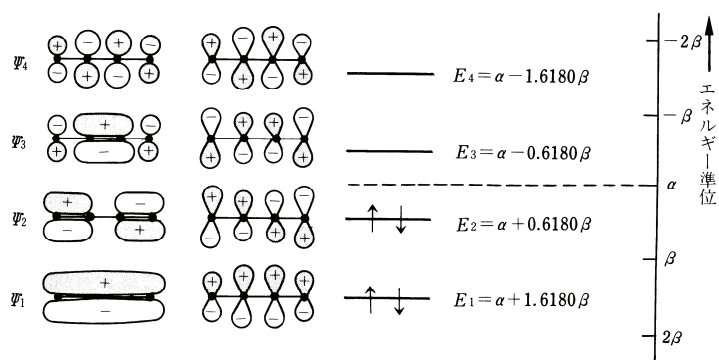
となる。水素分子イオンと同じ方法によって取り扱えば, 下記の 4 つの波動関数と 4 つのエネルギー値が得られる。

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \\ \psi_2 &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 \\ \psi_4 &= 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \end{aligned} \quad (4-36)$$

BF₃の共鳴構造

三フッ化ホウ素 BF₃ のような分子もベンゼンと同様に共鳴構造をとると考えられる。



図4-22 ブタジエンの π 分子軌道と電子配置

$$E_1 = \alpha + 1.6180\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.6180\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.6180\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.6180\beta$$



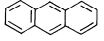
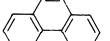
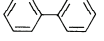
(4-37)

ここで、 α はクーロン積分で、 β は共鳴積分である。図4-22に $\psi_1 \sim \psi_4$ と $E_1 \sim E_4$ を示す。 β が負であることを留意せよ。全 π 電子エネルギーは

$$2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.472\beta \quad (4-38)$$

となり、 4.472β が π 電子による結合エネルギーを表す。もし π 電子が1-2と3-4のC-C結合に局在すると仮定すると、そのエネルギーは $4\alpha + 4\beta$ となるからブタジエンの非局在化エネルギー (delocalization energy) は 0.472β で表される。表4-6に示すようにベンゼンなどの環状化合物に比べるとかなり小さい値である。以上のような π 電子の非局在化はポリペプチドのアミド結合においても観察される。

表4-6 炭化水素の非局在化エネルギー

化合物	計算値	実測値/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	-2.00β	172
	-3.68β	322
	-5.32β	485
	-5.45β	544
	-4.38β	381
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-0.47β	14.6
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-0.99β	—

C, N, O はすべて sp^2 混成軌道を作り, C と N は 3 つの σ 結合, O は 1 つの σ 結合を作る。残りは $2p_z$ にある電子で C と O に 1 個, N に 2 個あり, sp^2 混成軌道の作る平面に垂直である。ブタジエンの場合と同様にこれら $2p_z$ 電子は互いに側面で重なりを最大にするように非局在化し, 中央の C-N 結合に二重結合性が部分的に生じ, 内部回転の自由度が失われる。回転障壁は約 $87.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ で, アミド基の平面性が保たれ, ひいてはタンパク質の特異な立体構造の保持と重要な関係がある。以上のブタジエンとアミド結合で見られた π 電子の非局在化がさらに進んだ例がベンゼンである。ベンゼンには 6 個の π 電子があるのでその π 分子軌道は

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6 \quad (4-39)$$

である。6 つの π 電子の波動関数 (原子軌道関数) $\phi_1 \sim \phi_6$ の線形結合である。ブタジエンと同様の取り扱いにより

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\ \Psi_5 &= \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \\ \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \end{aligned} \quad (4-40)$$

そして各々の軌道のエネルギーは

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2\beta \\ E_2 &= \alpha + \beta \\ E_3 &= \alpha + \beta \\ E_4 &= \alpha - \beta \\ E_5 &= \alpha - \beta \\ E_6 &= \alpha - 2\beta \end{aligned} \quad (4-41)$$

である。図 4-23 にはベンゼンの π 電子エネルギー準位と π 分子軌道を示す。 $\Psi_1 \sim \Psi_3$ の 3 つは結合性分子軌道で 6 つの $2p$ 電子を収容するが, これらの電子は各炭素原子から 1 個ずつ供給されたものである。図において $\alpha + 2\beta$ はベンゼンの分子軌道の基底状態のエネルギーで, ここへ 2 個の電子がまず入り, 次に $\alpha + \beta$ の軌道 (二重に縮退) に 4 個の電子が Pauli の原理に従って充填される。残りの 3 つの軌道は α より大きなエネルギーをもつ反結合性軌道である。全 π 電子エネルギーは

$$2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 6\alpha + 8\beta \quad (4-42)$$

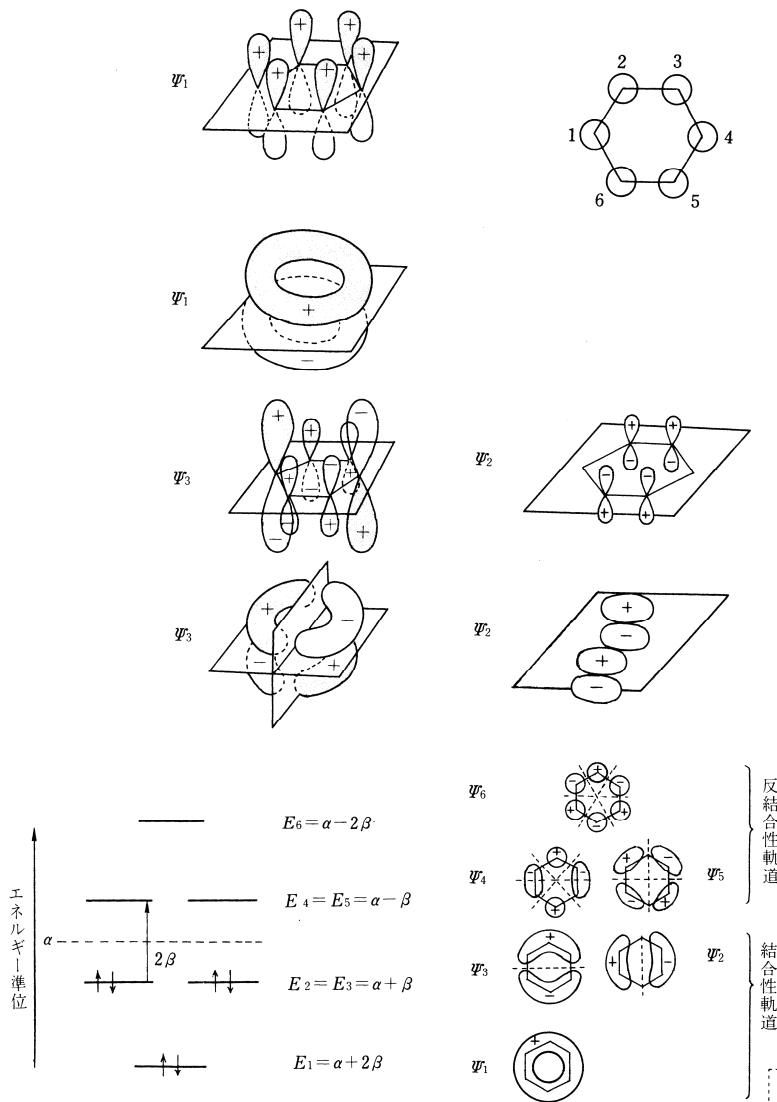


図4-23 ベンゼンのπ電子エネルギー準位，電子配置およびπ分子軌道

であるが、ベンゼンがケクレ構造（電子が局在化している）をとったときのエネルギー $6(\alpha + \beta)$ より 2β だけ小さい。なお、π分子軌道のほうがσ分子軌道より高い軌道エネルギーをもっていることに留意してもらいたい。ゆえにベンゼンの非局在化エネルギーは 2β となる。このようにπ電子の非局在化によってすべての結合は等価になる。C—C結合の距離は 1.39Å で単結合 (1.54Å) と二重結合 (1.34Å) の中間であり、π電子の非局在化を示している。またこのπ電子系の反応性であるがオレフィンの系と異なり臭素化は起こらない。

ベンゼンのスルホン化

ベンゼンは発煙硫酸と激しく反応する。スルホン化の機構は SO_3 の求電子性により説明されている。

