

2240 : σ 結合と π 結合

(σ 結合と π 結合の意味をしっかりと覚えましょう。また、連なる π 結合は共鳴します)

キーポイント：軸対称；面对称； π 電子；共鳴・共役；不確定性原理により π 電子は広がるとする

ここで、 σ 結合と π 結合の意味を確認しておきましょう。 σ 結合とは結合軸に対し回転によって結合の性質が変わらないもので、このような結合を**軸対称 (axial symmetry)** であるといいます。注意していただきたいのは、混成軌道とは関係ないということです。しかし、混成軌道の関与する結合はすべて (筆者の知る限り) 軸対称です。

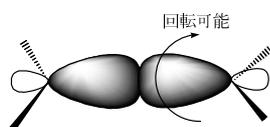


図 1. 混成軌道通しによる σ 結合.

π 結合とは、**面对称 (plane symmetry)** を持つ結合です。隣り合う原子の 2 つの p 原子軌道が平行に並んだとき、電子はそれらの原子軌道間行き来して結合を形成します (図 2)。

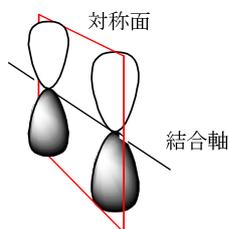


図 2. π 結合. 原子核を結ぶ線が結合軸.

この結合は、結合軸を含む面で左右対称になります。一方の原子を固定し、他方の原子を回転すると結合は開裂することになり回転できません。

[π 結合の共鳴]

2 つの二重結合が隣り合うと、 π 結合の電子 (**π 電子 (π -electrons)**) が隣の π 結合へ行き来するという現象が起こります。これを**共鳴 (resonance)** あるいは**共役 (conjugation)** とよんでいます。ブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) は二重結合が 2 つつながった炭化水素です。ブタジエンの中心の **C-C** 結合は一重 (σ) 結合ですので回転可能です (図 3)。この結合軸を回転して、すべての原子が同一平面上に並んだ状態 (図 4 の右図) のとき、 π 電子がすべての炭素原子上に移動ができるようになり、分子の電子エネルギーが最も低くなります (安定となる)。

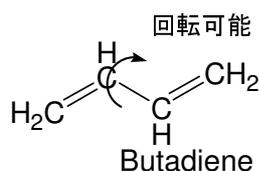
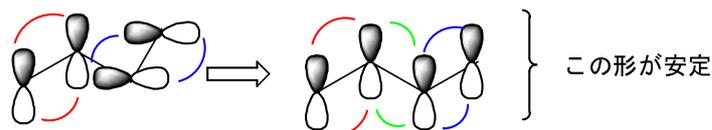


図3. ブタジエン. 中心の C-C 結合は σ 結合なので回転可能.



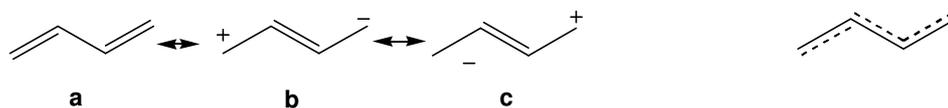
共役できないブタジエン

共役可能なブタジエン

図4. 二重結合の p 軌道が互いに平行のとき, 共役(共鳴)が起こる.

もう少し詳しく見ましょう. すべての原子が同一平面上にあるとき (図4右の構造) 2番目と3番目の p 軌道は互いに平行ですので, この間にも π 結合ができます. この結合をとおして, 一方の π 結合の電子が他方へ広がることができます. 不確定性原理により電子は広がった方が安定ですので, 平面構造をとるブタジエンがそうでない構造のものより安定であると考えられています. ただし, この π 結合はあまり強くありませんので, 常温では回転可能です.

π 結合の電子が互いに移動する現象を有機化学では図5に示す方法で表現します.



共鳴した電子構造を極限構造を両方向の矢印でつないで表現する—古典的な表現

最近はこのような表現を用いることが多い

図5. 共鳴 (共役) の表現方法. 左側の表現の意味は, 実際のブタジエンは構造 a, b, c が重なり合った構造であるとする (末端の炭素原子に+, -という電荷が現れるという意味ではない).

完全な π 結合の共鳴をとる化合物はベンゼン (C_6H_6) です. すべての C-C 結合は等価となり, 正六角形の構造を持ちます.

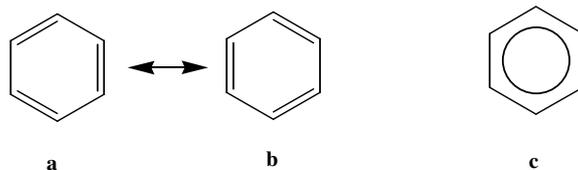


図6. ベンゼンの共鳴. 構造 a, b が等しく関与し, すべての C-C 結合が等価である. c の構造を用いることが多い.