

# P 軌道原子（原子は元素の構成単位）中の $\pi$ 電子密度とその分子の反応性に就いて

第9報 二原子及び三原子分子（但しHを除く）

浅 田 幸 作

## $\pi$ Electron Densities of the Elements Belonging to p-Orbits and Reactivity of the Molecules Contain these Elements

Ninth Report 2 and 3 Element's Molecules

Kosaku ASADA

From this Report I relate on the  $\pi$  Electron Densities of the Unsaturate Chemical Compounds These Electron Densities ( $2Cr^2$ ) are calculated from Index (Cr) of Wave Function  $\varphi(r) = \sum_r CrXcr$  by Hünkel Method. It's expected that Chemical Reaction begins in the Point of large Frontier Electron Densities {that is Highest Occupied Orbbit (ho) and Lowest Vacant Orbit (lv)}.

Electro-Philic Reaction begins in the large Electron Densities of Frontier Occupied Orbit, and Nucleo-Philic Reaction begins in the large Electron Densities of Frontier unoccupied Orbit.

The Change of Number of Parameter used in the Computer changes the Character of Reaction some' times.

But in the most Reactions its Change haves little effect to the Character of Reaction.

I study from this Report on the Subject between  $\pi$  Electron Densities of 2,3,4..... element's unsaturate Compounds.

### 1. 二原子分子

本報から p 軌道原子中の  $\pi$  電子密度を Hünkel 法<sup>1)</sup>で算出しその内のフロンティア軌道の電子密度とその原子で作る分子の反応性に就いて検討を試みた。

Hünkel 法に用いる各種のパラメーターは報告されている文献から引用した値で次表に掲げる。尚 ( ) 内は原田義也氏<sup>2)</sup>の量子化学中の値。

又、パラメーターを変える事に依って電子密度に大きな変化が起きるものも一部にはあるが総体的に大きな変化がない場合が多い様で、それ等に就いても二三の分子に就いて計算を試みた。

異節原子と置換基のパラメーター表  
(米沢(貞)外 4 氏著, 量子化学入門より)

	a	b	$\ell$
異節原子又は置換基	置換基(X)のク -ロン積分( $\alpha_x$ ) $\alpha_x = \alpha_c + a\beta$ $\alpha_c$ : -C原子の ク-ロン積分 $\beta$ : -C原子の 共鳴積分	置換基に隣接 するCのク- ロン積分 $\alpha_{aji} = \alpha_c +$ $b\beta$	(C-C間 は $\ell = 1$ )  (C-X間の 共鳴積分 $\beta_{c-x} = \ell\beta$ )
-F	2.1 (3)	0.2	1.25(1.03)
-Cl	1.8 (2)	0.18	0.8 (0.4)
-Br	1.4 (1.5)	0.14	0.7 (0.3)
-I	1.2	0.12	0.6
= $\dot{O}$	2 (1)	0.2	$\sqrt{2}(0.8)$
- $\ddot{O}$ -	2	0.2	0.6
- $\ddot{O}$ -H	0.6	0.1	1
= $\dot{N}$ -	0.6 (0.5)	0.1	1
$\equiv N$	0.6	0.1	1

$-\dot{N} <$	1 (1.5)	0.1	1
$-\dot{N} \begin{matrix} \text{H} \\   \\ \text{H} \end{matrix}$	0.4	0	0.6 (0.8)
$\begin{matrix}   \\ >N^+ \\   \end{matrix}$	2	0.1	1
$=\dot{S}$	0.9	0.1	1.2
$-\dot{S} -$	0	0.1	0.5
$-\dot{S} - \text{H}$	0.55(0.6)	0	0.6
$-\dot{O} - \text{CH}_3$	0.5 (0.6)	0	0.6
$-\text{CH}_3$	3	-0.1	1

$$-\lambda C_1 + C_2 = 0$$

$$C_1 + -\lambda C_2 = 0$$

これから行列式を導き  $\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$

これから  $\lambda$  を求めると  
 $\lambda = \pm 1.000$

この  $\lambda$  の内+の方がエネルギーの低い軌道の係数、-の方は高い軌道の係数に相当(二原子では軌道は二つのみであるから低い方即ち+の数値が最高被占軌道(ho)の係数、-の方が最低空軌道(Iv)の係数)

各軌道関数の指数  $C_1 C_2$  は前記連立方程式(二つあるが同じ性質のものであるから今一つの式が必要)と今一つの式は規格化の条件

$$C_1^2 + C_2^2 = 1$$

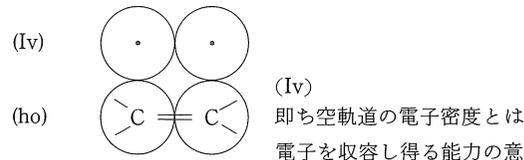
この二つから計算すると

		$C_1$	$C_2$
(ho)	$\lambda = 1.000$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
(Iv)	$\lambda = -1.000$	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

この  $C_1 C_2$  からフロンティア電子密度 fr(二原子分子ではこの軌道がフロンティアになる)で、もし  $C_1$  原子の  $fr^{(E)} = 2(C_1^{ho})^2$  が大きい場合は  $C_1$  原子は求電子的反応性であり、又  $C_1$  原子の  $fr^{(N)} = 2(C_1^{Iv})^2$  が大きい場合は  $C_1$  原子は求核的反応性が予想され、又  $(C_1^{ho})$  の値と  $(C_1^{Iv})$  の値が同値に近い場合には中性で  $fr^{(R)} = (C_1^{ho})^2 + (C_1^{Iv})^2$  の値が大きくなりラジカル的反応性である事を予想し得る。

エチレンの場合は (ho) 軌道と (Iv) 軌道の指数が同値で完全中性であるため接近する極性試薬に従って求核的にも又求電子的にも反応性を表わす可能性がある事を予想出来る。

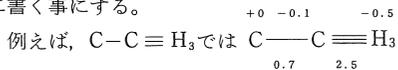
尚この電子密度分布を円の大きさと概念的に示して見ると (ho) 軌道の  $C_1 C_2$  の値及び (Iv) 軌道の値も同値で  $fr^{(N)} = fr^{(E)} = fr^{(R)} = 1/\sqrt{2})^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 1.0000$  となる。



エチレンの反応例はラジカル的重合反応<sup>4)</sup>は有名でラジカル触媒によって重合反応は進むが、この反応は相当困難で高圧高温の条件下で進む場合が多いが、西独の Tieglar 法<sup>4)</sup>による触媒と常圧で結晶度の高い高密度の重合物を得る方法も工業化されている。

高圧法と常圧法で得られるポリエチレンでは重合物の物理性が異なり高圧法のは重合度高く柔軟で硬度、

原子の上にかいた  $\cdot$  の数は残留  $\pi$  電子の数、尚これから記述の分子中の原子のクローン積分 ( $\alpha + a\beta$ ) の  $a$  の値を原子の上部に、原子間の共鳴積分  $\beta$  を原子間の下部に書く事にする。



又、原子軌道関数の係数を  $C_1, C_2, C_3, \dots$  と各々の軌道エネルギー  $\epsilon$  の準位を決める係数  $\lambda$  は Hückel 法による行列式を解いて求めたものである。

尚、又最高被占軌道(フロンティア軌道)を (ho)、最低空準位軌道を (Iv)

求電子的反応  $fr^{(E)}$  の場合は  $2(C_1^{ho})^2$  が大きい時、求核的反応  $fr^{(N)}$  の場合は  $2(C_1^{Iv})^2$  が大きい時、ラジカル的反応  $fr^{(R)}$  の場合は  $(C_1^{ho})^2 + (C_1^{Iv})^2$  が大きい時。

但し  $2(C_1^{ho})^2$ 、 $2(C_1^{Iv})^2$  は最高被占、最低空準位の各軌道の電子密度で  $\lambda$  と同時に求め得る。

又此値を円の大きさと電子密度の大きさを概念的に表現して見る事にする。

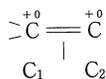
(実際の電子密度の形は異なるものである。)

分子は二原子分子、三原子分子、四原子分子……の順位で記述する。

1. 二原子分子に就いて

[1]  $\text{CH}=\text{CH}_2$  エチレン

この分子のパラメーターを次の値で計算する。



この  $\pi$  電子系分子に LCAO-MO 法<sup>1)</sup>を適用して軌道関数の指数  $C_1 C_2$  とエネルギー  $\epsilon$  の係数  $\lambda$  を求める。但し  $\epsilon$  と  $\lambda$  の間の関係は

$$\lambda = \frac{\epsilon - \alpha}{\beta}$$

$\alpha$  : クローン積分

$\beta$  : 共鳴積分

Hückel 法に従い連立一次方程式を作る。

杭張力は劣るが、透明度が優れておりフィルム其他に利用されているが、常圧法のは機械的性質の優れた硬度が高く成型品、容器、電気機械部品等に利用されている。

エチレンの其他のラジカル的反応例<sup>4)</sup>としては、

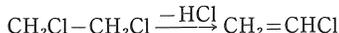
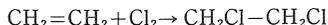
(1) 塩化水素の附加

この反応は気相におけるラジカル附加

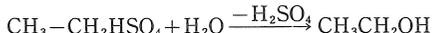


2. 塩素附加を経て塩化ビニール生成

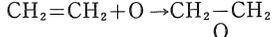
塩素の気相ラジカル附加の後脱塩酸



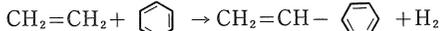
3. 硫酸加水法によるエチルアルコール生成



4. エチレンの気相酸化によるエチレンオキサイド生成



5. ベンゼンのアルキラジカル反応によるスチレン生成



エチレンは合成化学工業の原料として極めて広く利用される素材である。

ここで少し分子の極性に就いて述べて置く。

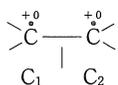
二原子分子の様に小分子ではフロンティア電子が全π電子を支配する程に分布しているから異節原子ではπ電子密度の差が非常に大きくなる事は予想される事である。

従って原子の組合せ方によっては可成りπ電子密度の片寄りを大きくし極性的になる事が考えられるので分子の持つ極性的な性質に就いても言及する。

尚、更に多原子即ち三、四、五……原子の分子の場合にはπ電子密度の外に Superdelocalizability (Sr) 自己分極率 (πrr) 自由原子価 (Fr) 等もこの指教  $C_1C_2$ ……から計算する事が出来るのでそれ等の値から反応性の強い位置を可成り合理的に予想する事が可能になると考えられる。

[2]  $\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}$  エチレンラジカル

光、放射線、熱又は機械的に活性化された不安定な状態であるがπ電子密度の分布を計算するとパラメーターはエチレン同様 nb (非結合性軌道) が二つ縮重している。



但しラジカルは非結合性軌道 (nb) に入る。

尚 nb 軌道は  $\lambda = 0$

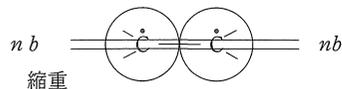
結果は

	$C_1$	$C_2$	
$nb\lambda = 0$	1	0	} 縮重
$nb\lambda = 0$	0	1	

$$fr^{(R)} \text{は } (C_1^{nb})^2 + (C_2^{nb})^2 = 10.000$$

円の大きさをπ電子密度分布を示して見ると (ho)

(Iv) 軌道は前記エチレンに記述で略す。



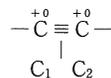
即ちπ電子密度は完全に一方へ片寄った形が二つ縮重している事になる。

このエチレンラジカルが電子1個を取得すれば

$\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}$  即ちエチレンラジカルアニオンとなりその際の電子親和力(熱量)  $\epsilon = (\alpha - \beta)eV$  ((Iv)軌道の  $\epsilon$ ) を出す計算になるが仮りに  $\alpha = -7.06eV$ ,  $\beta = -2.48eV$  の値を入れると発生する熱量は約  $\epsilon = 4.58eV = 105.34 \text{ kcal/mol}$  となる。

[3]  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  アセチレン

このパラメーターはエチレンと同じとして計算するとエチレンと同じ値である。

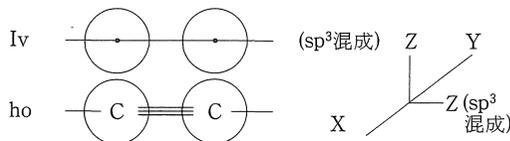


	$C_1$	$C_2$
(ho)	$\lambda = 1.0000$	$1/\sqrt{2} \quad 1/\sqrt{2}$
(Iv)	$\lambda = -1.0000$	$1/\sqrt{2} \quad -1/\sqrt{2}$

只エチレンと異なる点はπ電子密度の分布が位相の異なる二つの軌道 ( $sp^3$ 混成) に拡がっている事である。

エチレン同様ラジカル的反応性で電子密度  $fr^{(R)}$  は  $(C_1^{ho})^2 + (C_1^{Iv})^2 = (1/\sqrt{2})^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 1.0000$

このπ電子密度分布を円の大きさを示すと



アセチレンもエチレン同様ラジカル反応性であるが活性化の時期にはラジカルがエチレンの二倍を作る事になり酸素とのラジカル反応は二倍の速度で出発して加速されるため爆発的となり且つ発生熱は短時間に局部に蓄積されて高温を生成する事になるので溶接等に利用される所以である。

この外アセチレンの化学的反応例<sup>4)</sup>は

1. 塩化ビニールの生成

気相ラジカル反応に依る。



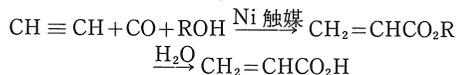
2. アクリルニトリルの生成

気相でのラジカル触媒反応



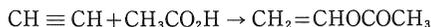
### 3. アクリル酸及びエステルの生成

気相でのレヴェッ法に依る。



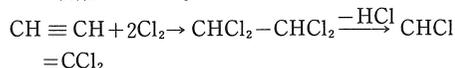
### 4. 酢酸ビニールの生成

気相ラジカル反応による



### 5. トリクロロエチレンの生成

Cl<sub>2</sub>との気相ラジカル反応による



アセチレンは第一次世界大戦（1915年前後）独乙を中心に開始された合成化学工業の根幹原料として多くの有機酸、アルコール、エステルの合成特に最近の合成樹脂の原料として発展し日本に於いても外国の技術を導入して関係の化学工業が目ましく発達したが電力の高価化と同時に石油化学の進展によってアセチレン工業も石油化学工業に主導権を譲った形となった。

#### [4] $-\text{C} \equiv \text{N}$ シアン基

次のパラメーターで計算すると



		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
(ho)	λ = 1.3808	0.6154	0.7882
(Iv)	λ = -0.6808	0.7882	-0.6154

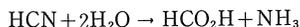
π電子密度の片寄り余り大きくない弱い極性を示しておりC<sub>1</sub>は求核的反応性でC<sub>2</sub>は求電子の反応性になるが両者の電気陰性度はC=2.55, N=3.04で分子としての極性は求電子的な陰性が強い。従って電子1個を取り入れて-CN<sup>-</sup>となり易い性質を持っている。

C<sub>2</sub>の求電子的π電子密度fr<sup>(E)</sup>=2(C<sub>2</sub><sup>ho</sup>)<sup>2</sup>=1.2425, 尚-CN基が電子1個を取り入れCN<sup>-</sup>とイオン化する時は電子親和力εは(α-0.6808β)eVのエネルギーを発生する計算になるが周囲の条件の影響もあり測定値は相当異なるであろう。

-CN基はニトリル型とイソニトリル型とがあるが多くは安定なニトリル型で存在している。ニトリルの反応例<sup>4)</sup>は

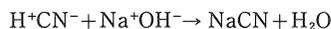
#### 1. 水と反応しギ酸とアモニヤの生成

C<sub>1</sub>の求核的試薬O<sub>2</sub>と反応してHCO<sub>2</sub>HにC<sub>2</sub>の求電子的試薬(H<sup>+</sup>)と反応してNH<sub>3</sub>の生成

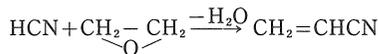


#### 2. アルカリと反応するイオン反応

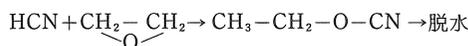
CNはCN<sup>-</sup>にイオン化しアルカリNa<sup>+</sup>と反応



#### 3. 酸化エチレンと反応してアクリルニトリルの生成

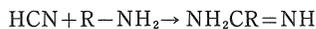


この反応もC<sub>1</sub>の求核的試薬(O<sub>2</sub>)との反応が先行



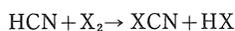
#### 4. R-NH<sub>2</sub>と反応しホルムアミジンの生成

この反応もC<sub>1</sub>の求核的試薬(-NH<sub>2</sub><sup>-</sup>)との反応とC<sub>2</sub>の求電子的試薬(H<sup>+</sup>)との反応の組合せである。



#### 5. ハロゲン(F, Cl, Br, I)と反応しハロゲン化シアンの生成

C<sub>1</sub>の求核的試薬(X:ハロゲン)の取り入れ



[5]  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  ホルムアルデヒド

パラメーターを次の値で計算すると



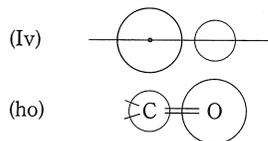
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
(ho)	λ = 2.7763	0.4801	0.8772
(Iv)	λ = -0.5763	0.8760	-0.4803

C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>のπ電子密度の片寄りは相当大きく極性的分子であり

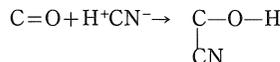
C<sub>1</sub>は求核的反応でfr<sup>(N)</sup>=2(C<sub>1</sub><sup>Iv</sup>)<sup>2</sup>=1.5348

C<sub>2</sub>は求電子的反応性でfr<sup>(E)</sup>=2(C<sub>2</sub><sup>ho</sup>)<sup>2</sup>=1.5340

このπ電子密度分布を円で示すと。



C<sub>1</sub>の求核的反応例<sup>4)</sup>として(CN<sup>1-</sup>)の附加反応と同時にC<sub>2</sub>の求電子的反応(H<sup>+</sup>の附加)も起る反応



又C<sub>1</sub>の求核的反応では酸素を取入れ酸化してギ酸になりその酸素を他から取抜く還元剤としも利用される。

又一方C<sub>2</sub>の求電子的反応性で(H<sup>+</sup>)を引寄せメタノールに還元する性質もある。

尚C<sub>2</sub>の求電子的反応で種々の有機基グニヤール試薬R<sup>+</sup>(MgX)<sup>-</sup>, セミカルバジッド(NH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>), ヒドロオキシアミン(NH<sub>2</sub>OH)などを附加して有機化合物の中間物を作る特性を持っている。

[6] :C=O 一酸化炭素

パラメーターを次の値で計算すると



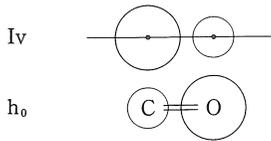
		$C_1$	$C_2$
(ho)	$\lambda = 2.7763$	0.4801	0.8772
(Iv)	$\lambda = -0.5763$	0.8760	-0.4803

$C_1C_2$  の  $\pi$  電子密度の片寄りには前報のホルムアルデヒドと同様で可成り大きく極性分子で

$C_1$  は求核的反応性で  $fr^{(N)}$  は  $2(C_1^{IV}) = 1.5348$

$C_2$  は求電子的反応性で  $fr^{(E)}$  は  $2(C_2^{ho})^2 = 1.5390$

このため  $\pi$  電子密度分布を円の大きさに示して見ると次の様である。



$C_1C_2$  の  $\pi$  電子密度分布は前報のホルムアルデヒド  $\text{H} > \text{C}=\text{O}$  と同値になるがその構造の点で異なる。即ち  $>\text{C}=\text{O}$  の場合は原子間隔が  $1.24 \text{ \AA}$  前後であるのに対し  $\text{C}=\text{O}$  の場合は  $1.13 \text{ \AA}$  程度である。これは  $\text{C}=\text{O}$  の中に  $\dot{\text{C}} \equiv \dot{\text{O}}$  (間隔  $1.11 \text{ \AA}$ ) の構造のものが共鳴して存在している事を示していると考えられる。従って  $C_1$  の求核的反応性はホルムアルデヒドの場合より激しくなる事が考えられる。

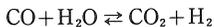
$C_1$  の求核的反応例<sup>4)</sup>としては

(1) 酸素と反応して  $\text{CO}_2$  を生成

求核的試薬(O)との反応

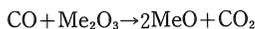
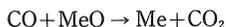


(2) 高温で水蒸気と反応して ( $\text{H}_2+\text{CO}_2$ ) 水性瓦斯の生成

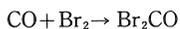
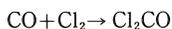


この  $C_1$  の求核的反応は  $700^\circ\text{C}$  附近で多く進むが更に高温になると逆に  $\text{CO}_2+\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}+\text{H}_2\text{O}$  のラジカル反応が進み  $\text{H}_2$  の量を減少する事になる。

(3) 金属酸化物から O を取り金属単体又は低級酸化物に還元する反応

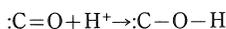


(4) 求核的試薬 ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) を取入れホスゲン又は臭化カルボニルの生成

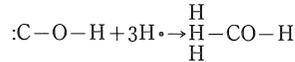


又  $C_2$  の求電子的反応例<sup>4)</sup>としてはメタノールの生成

先づ  $C_2$  の求電子的試薬 ( $\text{H}^+$ ) を取入れて



更に高温気相でラジカル  $\text{H}\cdot$  と  $\text{C}$  が反応し



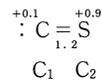
を生成すると考えられる。

この外有機合成化合物としてアルコール、酸、エステル、アルデヒド、ケトンの生成の出発物でもある。

CO は極めて有毒な瓦斯の一つであり前述の様に  $C_1$  の求核的反応が強いため血液中のヘモグロビンとの親和力が酸素の200倍もあり CO とヘモグロビンが極めて安定な化合物を作り酸素とヘモグロビンの反応を妨害するのが中毒で現在まだ適当な防止策はない様である。

[7]  $\text{:C}=\text{S}$  一硫化炭素

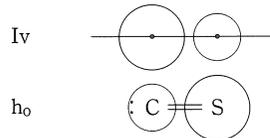
パラメーターを次の値で計算すると



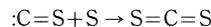
		$C_1$	$C_2$
(ho)	$\lambda = 1.7640$	0.5847	0.8112
(Iv)	$\lambda = -0.7648$	0.8113	-0.5847

$C_1C_2$  の  $\pi$  電子密度の片寄りは相当大きく極性分子であり  $C_1$  は求核的反応性で  $\pi$  電子密度  $fr^{(N)}$  は  $2(C_1^{IV})^2 = 1.3164$ , 又一方  $C_2$  は求電子的反応性で  $\pi$  電子密度  $fr^{(E)}$  は  $2(C_2^{ho})^2 = 1.3161$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大きさに示して見ると

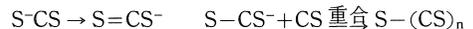


$C_1$  の求核的反応の例<sup>4)</sup>として求核的試薬(S)を取入れて  $\text{CS}_2$  の生成



又加熱によって重合し  $(\text{CS})_n$  となる。

これは加熱で S を生じそれがアニオン触媒として働きアニオン重合に進んだものと見られる。



[8]  $-\text{N}=\text{O}$  ニトロシル基

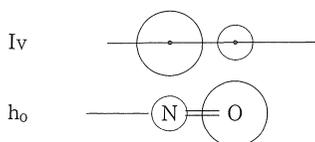
パラメーターを次の値で計算すると



		$C_1$	$C_2$
(ho)	$\lambda = 2.5207$	0.4618	0.8870
(Iv)	$\lambda = 0.0794$	0.8870	-0.4618

$C_1C_2$  の  $\pi$  電子密度の片寄りは可成り大きく極性分子で  $C_1$  は求核的反応性で  $fr^{(N)}$  は  $2(C_1^{IV})^2 = 1.5735$ ,  $C_2$  は求電子的反応性で  $fr^{(E)}$  は  $2(C_2^{ho})^2 = 1.5735$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると

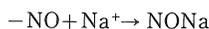


$C_1$ の求核的反應例<sup>4)</sup>としては

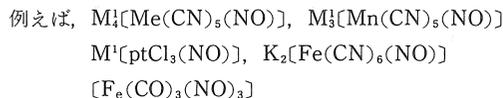
求核的試薬即ち陰性原子又基例えばハロゲン,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SOeF}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HSeO}_4$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{BF}_4$ 等数多くの無機陰性を引寄せて附加化合物を作る。

$C_2$ の求電子的反應例<sup>4)</sup>としては

求電子的試薬即ち陽性原子, 例えばアルカリ  $\text{Na}^+$ などを引寄せて附加化合物を作る。



然し  $-\text{N}=\text{O}$  の N の陽性と O の陰性の強さは可成り接近しているため酷化合物<sup>9)</sup>に配位子として存在する場合は中性の配位子として働く、



等の中には正 1 価, 負 1 価の何れかに見られる場合もあるが現在では中性と見做す事になっている様である。

[9]  $\text{S}=\text{O}$  一酸化硫黄

パラメーターを次の値で計算すると

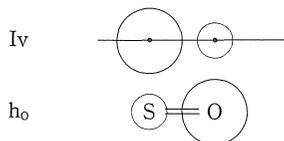


	$C_1$	$C_2$
(ho) $\lambda = 2.7701$	0.5401	0.8416
(Iv) $\lambda = 0.1300$	0.8416	-0.5401

$C_1C_2$ の  $\pi$  電子密度の片寄り相当大きく極性分子であり,  $C_1$ は求核的反應性で  $\text{fr}^{(N)}$ は  $2(C_1^{IV})^2 = 1.4166$

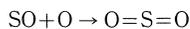
又  $C_2$ は求電子的反應性で  $\text{fr}^{(E)}$ は  $2(C_2^{ho})^2 = 1.4166$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると

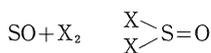


$C_1$ の求核的反應例<sup>4)</sup>としては

(1) 求核的試薬(O)を引寄せせる附加反応



(2) ハロゲン即ち求核的原子を引寄せせる附加反応



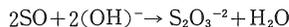
(3) 水と反応して  $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の生成

先づ低圧下で  $\text{SO}$  は  $\text{S}$  と  $\text{SO}_2$  に分解, 更に  $\text{H}_2\text{O}$  と反応

し  $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の生成



(4) アルカリ溶液中では  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の生成



$\text{SO}$  は  $\text{SO}_2$  の様に安定な分子でなく特定条件下で生成するもので不安定で  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の存在で  $\text{SO}_2$  に変化する分子である。

[10]  $-\text{N}=\text{S}$  チオニトロシル基

パラメーターを次の値で計算すると、



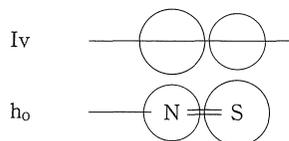
	$C_1$	$C_2$
(ho) $\lambda = 1.9593$	0.6618	0.7497
(Iv) $\lambda = -0.4594$	0.7497	-0.6618

$C_1$ ,  $C_2$ の  $\pi$  電子密度の片寄りは比較的少なく極性は少なく中性分子に近いと見做せる。

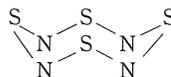
従ってラジカル的反應性と見做し  $\text{fr}^{(R)}$ は

$$(C_1^{ho})^2 + (C_2^{Iv})^2 = 0.9901$$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると、

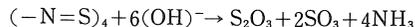


$-\text{N}=\text{S}$  は反應性が弱くラジカル反應の例も文献が少ないが 4 分子がラジカル環化重合して  $(\text{NS})_4$  の化合物があるがその構造は次の様に波形の環状が考えられている。



$-\text{N}=\text{S}$  は可成り不安定で加熱や衝撃によって急激な分解即ち爆発的に分解して  $\text{N}_2$  と  $\text{S}_2$  に分れる性質がある。

又アルカリ性水溶液中では次の反応が起きる。



電気陰性度から考えれば N が求電子的 S が求核的であるが N が求核的 S が求電子的に考えられ、この反応と矛盾しているが、この様な計算の上の僅かな差 ( $C_1C_2$ ) では性質の判断はつけられず、寧ろ原子のもつ電気陰性度によって判断すべきと考えられる。

以上で 10 種程の二原子不飽和分子に就いて述べたが最後にパラメーターを変えた場合に  $\lambda$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  の値がどの位変わるかを計算して見ると

例 1.  $-\text{N}=\text{O}$  に就いて

パラメーターを次の様に変えて計算すると

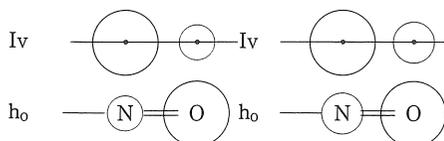
$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} +0.6 \quad +2 \\ -\text{N}=\text{O} \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} +0.5 \quad +1 \\ -\text{N}=\text{O} \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array} \\ & & \begin{array}{c} \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array} \end{array}$$

ho	$\lambda=2.5207$	0.4618	0.8870
Iv	$\lambda=0.0794$	0.8870	-0.4618

ho	$\lambda=1.4933$	0.5760	0.8157
Iv	$\lambda=0.0067$	0.8157	-0.5760

$\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると



## 例 2. $\text{H} \quad \text{H} \quad \text{C}=\text{O}$ に就いて

パラメーターを次の計算に変えて計算すると

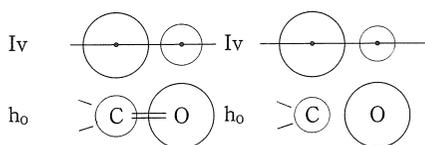
$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} +0.2 \quad +1 \\ >\text{C}=\text{O} \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} +0.2 \quad +2 \\ >\text{C}=\text{O} \\ \text{C}_{11} \quad \text{C}_2 \end{array} \\ & & \begin{array}{c} \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array} \end{array}$$

ho	$\lambda=2.7763$	0.4801	0.8772
Iv	$\lambda=-0.5763$	0.8760	-0.4803

ho	$\lambda=2.3042$	0.3554	0.9347
Iv	$\lambda=-0.1042$	0.9347	-0.3555

$\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると



その差は小さく殆んど同じ傾向と見てよい。

次に不飽和結合を持たない分子に就いても分子の中に  $\pi$  結合が含まれていると考えられる分子の  $\pi$  電子密度と反応性に就いて述べる。

### [a] F-O 弗化酸素 (F-O)<sub>2</sub> が安定

電気陰性度が F=3.98, O=3.44 とその差のため O の孤立電子対が引張られ  $\pi$  電子系を作る。

$\text{F}=\ddot{\text{O}}$  の  $\pi$  結合が出来る量は原子間隔<sup>5)</sup>から計算して見ると、この分子の間隔は  $1.38 \pm 0.03 \text{ \AA}$  而して F-O の一重結合間隔は  $1.46 \text{ \AA}$ 、二重結合間隔は  $1.12 \text{ \AA}$

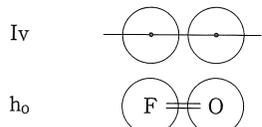
この値から二重結合の生成率は 24% 程度となる。この  $\pi$  結合に就いて  $\pi$  電子密度を計算するとパラメーターは次の値として

$$\begin{array}{c} +0.1 \quad +2 \\ \text{F}=\text{O} \\ \sqrt{2} \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array}$$

		$\text{C}_1$	$\text{C}_2$
ho	$\lambda=2.4651$	0.7185	0.6956
Iv	$\lambda=0.6349$	0.6934	-0.7205

$\text{C}_1\text{C}_2$  の数値から極性分子ではなく中性分子の性格が強い。従ってラジカルの反応性で  $\pi$  電子密度  $\text{fr}^{(R)}$  は  $(\text{C}_1^{\text{ho}})^2 + (\text{C}_1^{\text{Iv}})^2 = 0.9970$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると



この分子は非常に不安定で分解し易く F と O の元素に遊離しラジカルの反応で金属、水、酸素と結合し弗化物、酸化物を作る性質を持っている。

### [b] F-S 弗化硫黄 (F-S)<sub>2</sub> が安定

この分子も F-O 同様電気陰性度 F=3.98, S=2.58 の差のため S の孤立電子対が引張られ  $\text{F}=\ddot{\text{S}}$  と  $\pi$  電子系を作る。この系を作る量を原子間隔<sup>5)</sup>から計算すると F-S 一重間隔は  $1.76 \text{ \AA}$

且つこの F-S は  $1.585 \text{ \AA}$  二重間隔は  $1.50 \text{ \AA}$

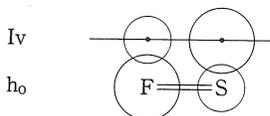
これから計算すると二重結合生成率は 67% 程度となる。この  $\pi$  電子元素に就いて  $\pi$  電子密度を計算するとパラメーターは次の値として

$$\begin{array}{c} +2.1 \quad +0.9 \\ \text{F}=\text{S} \\ 1.2 \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array}$$

		$\text{C}_1$	$\text{C}_2$
ho	$\lambda=2.8416$	0.8507	0.5257
Iv	$\lambda=0.1584$	0.5257	-0.8506

$\text{C}_1\text{C}_2$  の数値から極性分子と考えられ  $\text{C}_1$  は求電子的反応性で  $\pi$  電子密度  $\text{fr}^{(E)}$  は  $2(\text{C}_1^{\text{ho}})^2 = 1.4474$ ,  $\text{C}_2$  は求核的反応性で電子密度  $\text{fr}^{(N)}$  は  $2(\text{C}_2^{\text{Iv}})^2 = 1.4470$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると



この分子も極めて不安定で分解し易く元素 F 及び S を遊離する性質がある。

### [c] Cl-F 弗化塩素

この分子も同様に電気陰性度 F=3.98, Cl=3.16, この差により  $\text{F}=\ddot{\text{Cl}}$ , Cl から電子対を引張り  $\pi$  電子系を作る。その量は F-Cl の間隔  $1.63 \pm 0.01 \text{ \AA}$ <sup>5)</sup>

一重結合の間隔  $1.71 \text{ \AA}$

二重結合の間隔1.45 Å

この値から二重結合率を計算すると31%程度となる。

この  $\pi$  電子系に就いて  $\pi$  電子密度を計算する。但しパラメーターを次の値として

$$\begin{array}{c} +1.8 \quad +2.1 \\ \text{Cl}=\text{F} \\ 0.8 \quad \quad \quad \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array}$$

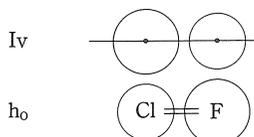
	$C_1$	$C_2$
ho $\lambda=2.7639$	0.6386	0.7695
Iv $\lambda=1.1361$	0.7695	-0.6386

$C_1C_2$ 共に強い陰性の原子同士の結合で分子は結局極性の少ない中性的な形となりラジカル的反応性を持っていると考えられる。

ラジカルの  $\pi$  電子密度  $fr^{(R)}$ は、

$$(C_1^{ho})^2 + (C_1^{Iv})^2 = 0.9999,$$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると



$C_2$ のFはラジカル的にHとはHFに、又S, Se, Te, P, As, Sb, Siなどと結合し弗化物を作る。

又Br, I, ともラジカル的に反応して $BrF_3$ ,  $IF_5$ を作る。

尚 $H_2O$ ともラジカル的に反応してHFとOを作る。

[d] F-Br 弗化臭素

この分子も $Cl=F$ 同様現象で $\pi$ 電子系を作る。その量は $F \overset{\curvearrowright}{\text{Br}}$ 間隔 $1.7556 \text{ \AA}$ , 一重間隔 $1.86 \text{ \AA}$ , 二重間隔 $1.60 \text{ \AA}$

この値から計算すると二重結合率は40%程度となる。この $\pi$ 電子系の $\pi$ 電子密度を計上する。但しパラメーターは次の値として

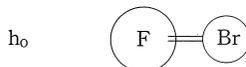
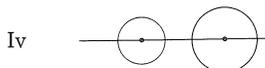
$$\begin{array}{c} +2.1 \quad +1.4 \\ \text{F}-\text{Br} \\ 0.7 \quad \quad \quad \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \end{array}$$

	$C_1$	$C_2$
ho $\lambda=2.5326$	0.8507	0.5257
Iv $\lambda=0.9672$	0.5257	-0.8507

$C_1C_2$ の $\pi$ 電子密度の片寄り可成り大きい方であると見做されるので極性分子と考えられる。

$C_1$ は求電子的反応性で $\pi$ 電子密度 $fr^{(E)}$ は $2(C_1^{ho})^2=1.4474$ ,  $C_2$ は求核的反應性で $\pi$ 電子密度 $fr^{(N)}$ は $2(C_2^{Iv})^2=1.4474$

この $\pi$ 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



この分子も不安定で分解し易く水の存在で分解し,  $C_1$ は求電子試薬( $H^+$ )と反応し $C_2$ は求核試薬( $OH^-$ )と反応しHFとBrOHを作る<sup>4)</sup>。



この外に $-O-Cl$ ,  $-O-Br$ ,  $-O-I$ などは何%かの $\pi$ 電子系を作ると考えられる。

## 2. 三原子分子

パラメーターの値は前節で述べた文献<sup>1)</sup>に従っており $\lambda$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ の計算はHückel法<sup>1)</sup>による行列式を作りその式から電子計算機で計算された値を用いた。

電子計算機による計算は応用化学科安田伍朗講師の御協力に依った。慈に厚く謝意を表す。

[1]  $CH_2=CH-Cl$  塩化ビニール

パラメーターを次の値で計算すると

$$\begin{array}{c} +0 \quad +0.18 \quad +2 \\ \text{>C}=\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{Cl} \\ 1 \quad 0.4 \quad \quad \quad \\ \text{C}_1 \quad \text{C}_2 \quad \text{C}_3 \end{array}$$

(0.4は原田氏の文献<sup>2)</sup>)

	$C_1$	$C_2$	$C_3$
ho $\lambda=1.0093$	0.6766	0.6828	-0.2757
Iv $\lambda=-0.9392$	-0.7258	-0.6816	-0.0928

但し数字は最高被占軌道(フロンティア)(ho)と最低空準位軌道(Iv)の $C_1C_2C_3$ のみを記述し他は省略した。

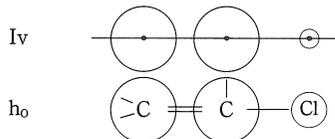
この分子は非共役系で $C_1C_2$ の値のみで足りる事になる。

その片寄りは少なく中性的結合でラジカル的反應性が予想される。

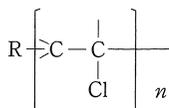
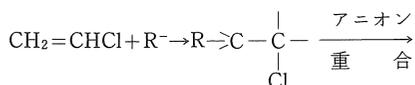
$C_1$ のラジカル的反應性の $\pi$ 電子密度 $fr^{(R)}$ は $(C_1^{ho})^2 + (C_1^{Iv})^2 = 1.1836$ ,  $C_2$ も同様ラジカル的反應性で $\pi$ 電子密度 $fr^{(R)}$ は $(C_2^{ho})^2 + (C_2^{Iv})^2 = 0.9308$

$C_1C_2$ 共にラジカル的反應性を持つてはいるが $C_2$ の方はCl原子の存在で位置障害があり $C_1$ の方が反応し易い事は当然考えられる。

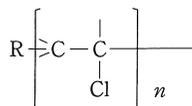
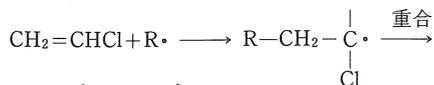
この $\pi$ 電子密度を円の大ききで示して見ると



$C_1$ には僅かではあるが $\pi$ 電子密度の差( $C_1^{ho}$ と $C_1^{Iv}$ の間)があり求核的試薬( $R^-$ )( $Cl^-$ )などによってアニオン重合や塩素化を起す性質もある<sup>4)</sup>。

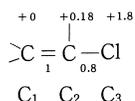


$\text{C}_1$  のラジカル触媒 ( $\text{R}^\bullet$ ) によるラジカル重合はよく知られた反応である。



$\text{CH}_2=\text{CHCl}$  は前述した様に非共役であり  $\text{C}_3$  の Cl は  $\pi$  電子の移動も少なく又反応性は弱い。

次にパラメーターを変えて計算して見ると



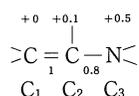
(米沢氏等の値<sup>1)</sup>)

	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$
ho	$\lambda=0.7969$	0.7011	0.5587
Iv	$\lambda=-1.0236$	0.6849	-0.7011
			0.1986

$\text{C}_1\text{C}_2$  の  $\pi$  電子密度の片寄り少なくラジカル反応性であるが (ho) と (Iv) の値が逆転し僅かであるがカチオン性 (求電子的) を示しておく事は異様でパラメーターの値の選び方による様でこの原田氏<sup>2)</sup>の方が妥当な様に考えられる。

## [2] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$ ビニールアミン

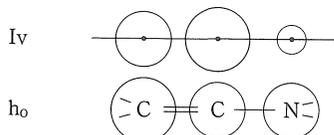
パラメーターを次の値で計算すると



	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$
ho	$\lambda=0.7091$	0.7055	-0.4989
Iv	$\lambda=-1.0770$	0.6635	-0.7145
			0.2218

$\text{C}_1\text{C}_2$  の値から  $\pi$  電子密度の片寄り少なく  $\text{C}_1$  はラジカル反応性が強く  $\text{C}_2$  は求核的反応性が考えられるが  $-\text{NH}_2$  基の障害で反応性は弱く  $\text{C}_3$  は  $\pi$  電子密度が少なく ((ho)(Iv)共に) 反応性は弱い。

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると、

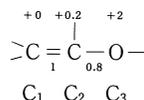


この分子は非常に不安定で単量体としては殆んど存在せず実在するのは  $-N<$  の 2 個の H を種々のアルキル、アシル基で置換した誘導体が多い。それ等の誘導体も殆んどラジカル反応性を持ち重合体を作っているがそれに就いてはそれぞれの多分子項で述べる事にする。

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$  の反応例は不安定分子のために小さくラジカル重合物も殆んどなく前記の様に誘導体の重合物のみである。

## [3] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ ビニールアルコール

パラメーターを次の値で計算すると



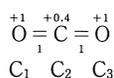
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$
ho	$\lambda=0.8396$	-0.7002	0.5878
Iv	$\lambda=-1.0065$	0.6925	-0.6971
			0.1853

$\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$  の値から  $\text{C}_1$  は  $\pi$  電子密度の片寄り少なくラジカル反応性が強い事が予想されるがこの単量体は非常に不安定で実生せず異性体の  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$  アセトデヒドとしてのみ実在している。

従って  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$  の重合物は醋酸ビニールの重合物を酸化するによって作られている。

## [4] $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 二酸化炭素

パラメーターを次の値で計算すると

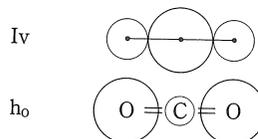


	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$
ho	$\lambda=1.0000$	0.7071	0.1550
Iv	$\lambda=-0.7457$	-0.4451	0.7770
			-0.4451

$\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$  の値から  $\text{C}_1\text{C}_3$  の  $\pi$  電子密度は求電子的反応性が強く、 $\text{C}_2$  は求核的反応性が強い

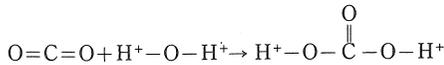
$\text{C}_1\text{C}_2$  の  $\pi$  電子密度は  $2(\text{C}_1^{\text{ho}})^2=1.0000$ ,  $\text{C}_3$  の密度は  $2(\text{C}_2^{\text{Iv}})^2=1.2075$

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示すと

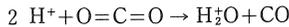


$\text{C}_1\text{C}_3$  の求電子的反応  $\text{C}_2$  の求核的反応例<sup>4)</sup>としては

(1) 水に溶けて炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  を生ずる。

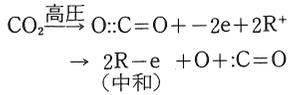


(2) 水素と反応して CO と H<sub>2</sub>O を生成

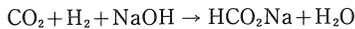


(3) 高压下で CO と O に分解

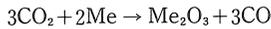
C<sub>1</sub>の求電子的試薬(R<sup>+</sup>)によって還元



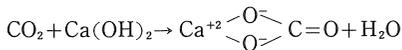
(4) アルカリ性で水素と反応しギ酸アルカリを生成



(5) 金属と反応して酸化物と CO を生成



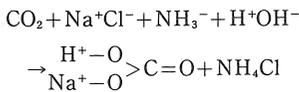
(6) Ca(OH)<sub>2</sub>と反応し CaCO<sub>3</sub>を生成



(7) C<sub>2</sub>の C 原子は求核的反應で自然界の植物へ吸収され酸素を遊離する (同化作用)。

(8) 有機化合物との反應では C<sub>2</sub>の C の求核的反應で C が供与体として有機化合物に反應する。

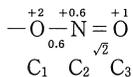
(9) ソルベーのアンモニヤソーダ法では C<sub>1</sub>の求電子的反應で H<sup>+</sup>及び Na<sup>+</sup>と反応



CO<sub>2</sub>は自然界に極めて親しまれている分子で有機化学領域では還元的即ち求電子的な方向が強く無機学的領域では酸化的即ち求核的な方向が強い事が特質である。

#### [5] -O-N=O 亜硝酸基

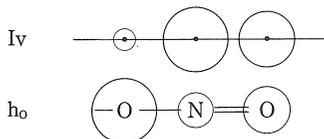
パラメーターを次の値で計算すると



	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
ho λ=1.7558	0.7577	-0.3083	-0.5752
Iv λ=-0.7016	-0.1686	0.7589	-0.6289

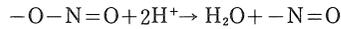
C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の値から C<sub>1</sub>は求電子的, C<sub>2</sub>は求核的, C<sub>3</sub>はラジカル的反應性が強い事が予想される。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

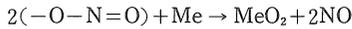


C<sub>1</sub>の求電子的な反應例<sup>9)</sup>としては

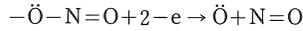
(1) 求電子的試薬(H<sup>+</sup>)を引寄せ酸化する酸化剤としての作用



(2) 求電子的試薬 (金属 Me<sup>+</sup>) を引寄せ酸化物とする

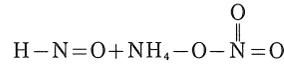
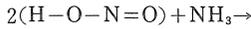


(3) 高温に熱するとエレクトロン e を放ち O に還元する。

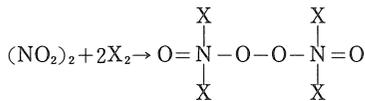


C<sub>2</sub>の求核的な反應例<sup>9)</sup>としては

(1) 求核的試薬(O)と NH<sub>3</sub>を吸収して硝酸塩を生成



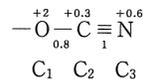
(2) ハロゲン(X<sup>-</sup>)は求核的試薬として二量体(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>に附加する。



C<sub>3</sub>はラジカル的反應性を持っているがその強さは弱い様である。

#### [6] -O-C≡N シアン酸基

パラメーターを次の値で計算すると



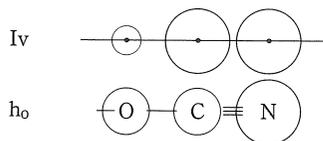
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
ho λ=1.3262	0.5723	-0.4819	-0.6634
Iv λ=-0.3843	-0.2291	0.6823	-0.6937

C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の値から C<sub>1</sub>は求電子的の反應性が予想されるが, π 電子密度 fr<sup>(E)</sup>=2(C<sub>1</sub><sup>ho</sup>)<sup>2</sup>=0.6551で余り強くない様に考えられる。

又 C<sub>2</sub>は求核的反應性を持ち π 電子密度 fr<sup>(N)</sup>は 2(C<sub>2</sub><sup>Iv</sup>)<sup>2</sup>=0.9311で可成り強いと考えられる。

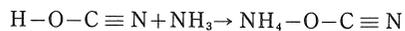
尚 C<sub>3</sub>はラジカル的反應性が考えられる。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



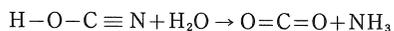
C<sub>1</sub>の求電子的の反應例<sup>9)</sup>としては

シアン酸の(H<sup>+</sup>)が NH<sub>3</sub>を引寄せ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に変化させこれが C<sub>1</sub>の求電子的の性質によって引寄せられる反應

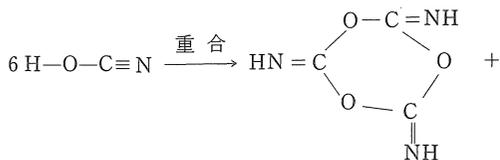


C<sub>2</sub>の求核的の反應の例<sup>9)</sup>としては

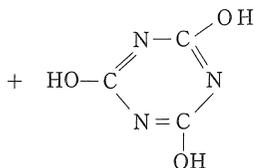
(1) 水溶液中で加水分解し CO<sub>2</sub>を作り分離した H と N はラジカル的の反應で NH<sub>3</sub>を生成



(2) 重合反応により  $C_2$  は求核的試薬(O)を捕えてシアメリド (三重合体) と N (求核的試薬となる) を捕えシアヌル酸 (三重合体) を作る。

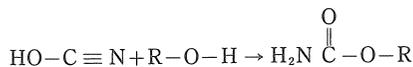


シアメリド

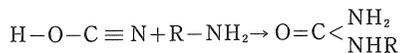


シアヌル酸

(3) アルコール(R-O-H)と反応し  $C_2$  の求核的試薬(O)の吸収による  $\text{CO}_2$  の生成と  $C_3$  のラジカル的反応による  $\text{H}\cdot$  の吸収で  $\text{NH}_2$  の生成

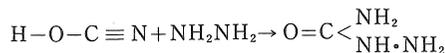


(4)  $C_2$  の求核的試薬( $-\text{NH}_2$ )の吸収と  $C_3$  のラジカル的反応による R $\cdot$  の吸収



尿素誘導體

(5)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  と反応し  $C_2$  の求核的試薬( $-\text{NH}_2$ )の吸収と  $C_3$  の N のラジカル的反応による  $\text{H}\cdot$  の吸収

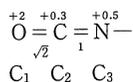


セミカルバジド

シアン酸基には互変異性体  $\text{NHCO}$  イソシアン酸基あり, 両者の混合物が共存しているが, 水溶液中ではシアン酸が, 気体状態ではイソシアン酸が多く存在する様である。

[7]  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-$  イソシアン酸基

パラメーターを次の値で計算すると

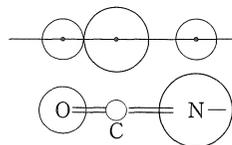


$C_1 \quad C_2 \quad C_3$

	$C_1$	$C_2$	$C_3$
ho $\lambda$	0.7289	-0.1064	-0.8260
Iv $\lambda$	-1.1764	0.7558	-0.4272

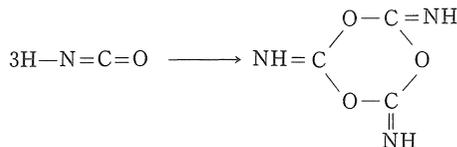
前項のシアン酸と比較すると  $C_1$  と  $C_3$  が全く逆になっており,  $C_1$  は弱いラジカル的反応性で,  $C_2$  は求核的反応性,  $C_3$  は求電子的反応性が強いと予想される。

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると



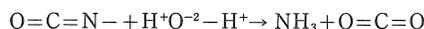
$C_2$  の求核的反応例<sup>9)</sup>としては

重合反応により  $C_2$  に求核的試薬(O)が作用しシアメリド (三重合体) を作る。



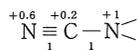
シアメリド

水溶液中で加水分解し  $C_3$  は求電子試薬( $\text{H}^+$ )の吸収,  $C_2$  は求核的試薬(O)の吸収で  $\text{CO}_2$  と  $\text{NH}_3$  の生成



[8]  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}<$  シアナミド基

パラメーターを次の値で計算すると

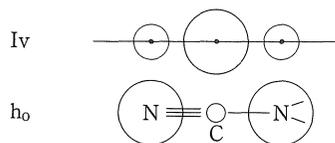


$C_1 \quad C_2 \quad C_3$

	$C_1$	$C_2$	$C_3$
ho $\lambda$	0.7883	0.7400	0.1393
Iv $\lambda$	-0.9548	-0.4969	0.7726

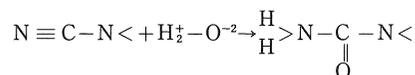
$C_1C_2C_3$  の値から  $C_1C_3$  は求電子的,  $C_2$  は求核的反応性が予想される。

この  $\pi$  電子密度分布を円の大ききで示して見ると



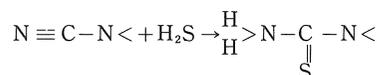
$C_1$  の求電子的,  $C_2$  の求核的反応の例<sup>9)</sup>として

(1) 酸性水溶液中で加水分解し  $C_1$  は求電子試薬( $\text{H}^+$ )を,  $C_2$  は求核的試薬(O)を捕え尿素を生成

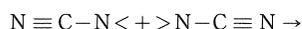


(2) 硫化水素と反応しチオ尿素を生成

この反応も  $C_2$  が求核的試薬(S)を捕える。

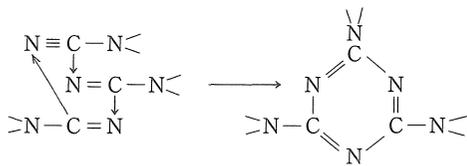


(3) 熱により分子重合してジシアナミドを生成  $C_2$  が求核的試薬(N)を捕える。

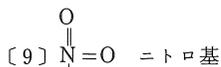
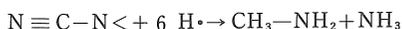




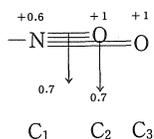
三分子重合してメミラン生成  
C<sub>2</sub>のN捕捉



(4) 水素瓦斯を作用させると瓦斯反応でラジカル的となり CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>と NH<sub>3</sub>を生成 (気相反応)



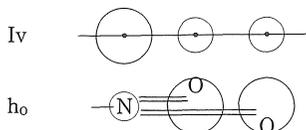
パラメーターを次の値で計算すると



	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
ho	λ=1.0000	-0.2639	0.7071
Iv	λ=-0.2100	0.7740	0.4478

C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の値から C<sub>1</sub>は求核的強く、C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>は求電子的反応性が強い事が予想される。

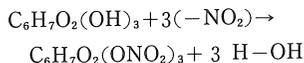
このπ電子密度分布を円の大きさで示して見ると、



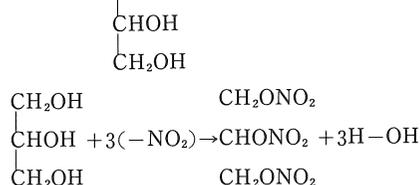
C<sub>1</sub>の求核的反応の例<sup>4)</sup>として

Oの吸収による求核的反応

(1) セルローズ C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>の(OH)のO吸収



(2) グリセリンCH<sub>2</sub>OHのOHのO吸収

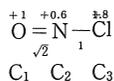


C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の酸素は不安定で僅かな衝撃や加熱によって分解し酸素を遊離し激しい求電子的反応を発生するため有機物質の炭素が共存すると爆発的な求電子的反応が進む

ため爆薬として利用される。

[10] O=N-Cl 塩化ニトロシル

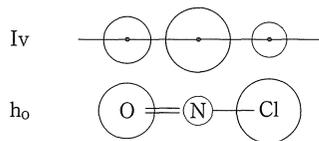
パラメーターを次の値で計算すると次の様なλ, C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>が得られる。



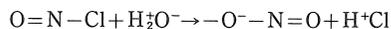
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
ho	λ=1.4870	0.6541	-0.2259
Iv	λ=-0.8511	-0.5804	0.7620

C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の値から C<sub>1</sub>は弱いラジカル的の反応性、C<sub>2</sub>は求核的、C<sub>3</sub>は求電子的の反応性が強い事が予想される。

このπ電子密度を円の大きさで示して見ると



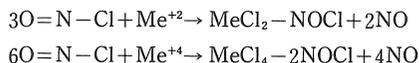
C<sub>2</sub>の求核的の反応、C<sub>3</sub>の求電子的の反応の例<sup>4)</sup>として水溶液中で加水分解し C<sub>2</sub>は求核的の試薬(O)を吸収し C<sub>3</sub>は求電子的の試薬(H<sup>+</sup>)を吸収して亜硝酸と塩酸を生成



有機化合物 R<sup>+</sup>を C<sub>3</sub>が吸収し塩化化合物を作る。

又 C<sub>2</sub>は求核的の試薬(R-O<sup>-</sup>)を吸収し有機物(R)のニトロ化反応を行う。

尚又 C<sub>3</sub>は金属(Me<sup>+</sup>)と求電子的の反応によって塩化物ニトロシル附加物を作る。



#### 参考文献

- 1) 米沢貞次郎外 4 名, 量子化学入門(1), 化学同人
- 2) 原田義也, 量子化学, 裳華房
- 3) 大津隆行, ラジカル重合(1), 化学同人
- 4) 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 1~10巻, 共立出版 K.K.
- 5) Chemical Soc. of London, "Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions": Chem. Soc. Buckingham House
- 6) 柴田村治, 錯体化学入門, 共立出版 K.K.

(受理 昭和58年1月16日)