

P軌道原子中の π 電子密度と
その分子の反応性に就いて (第19報)

浅田 幸作

π Electron Densities of the Elements
Belonging to P-Orbits and Reactivity
of the Molecules which Contain these Elements

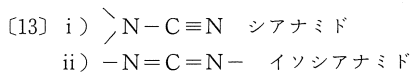
Nineteenth Report

Kosaku ASADA

π electron densities and Reactivity of those compounds containing O=C=N-, CN and ureal groups are calculated. (Continued from the last report) The movements, displacements of electrons of the atoms in these molecules are discussed.

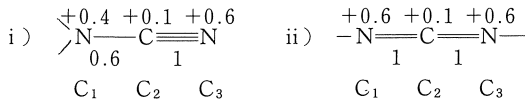
O=C=N-, CN, 系化合物の続き

20報に続いて O=C=N-, NCN, CNC 系化合物に就いて検討。併せて電子の移動と反応の先行性との関係に就いても検討。



原子間巨離は略す。

パラメーターを次の値で計算。

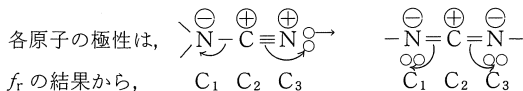


計算の結果 f_r , Π_{rr} , F_r は,

f_r の値から, i) C₁ ⊖ 電子的 C₂ ⊕ 核的 C₃ ⊕ 核的
ii) C₁ ⊖ 電子的 C₂ ⊕ 核的 C₃ ⊖ 電子的

Π_{rr} の値から i) $\Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$ ii) $\Pi_{22} \approx \Pi_{11} = \Pi_{33}$ 。尚 C₂C₃ の π 電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル的反応性は困難と予想。 F_r は略す。



f_r の結果から, C₁ C₂ C₃ 電子の移動は i) では C₂ の π 電子が C₃ 側へ変移 (M効果)¹⁾。

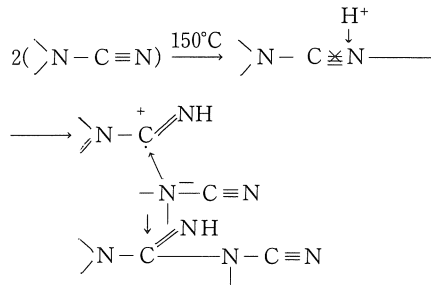
ii) では C₂C₁ 間及び C₂C₃ 間の π 電子が C₁C₃ へ変移 (M効果)。

この結果, イオンの反応性は i) では C₃ の位置が反応を先行と予想される。

ii) では C₁C₂C₃ 同等の反応性を持つ事が予想される。

反応の実施例を挙げると^{2) 3)},

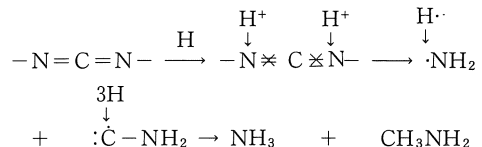
1) 150°Cに加熱すると二分子重合。



反応機構は C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。

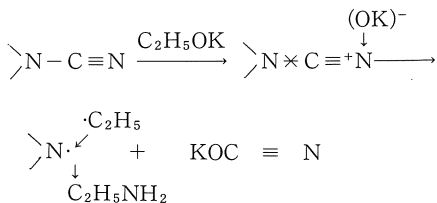
この反応は常温でも長時間で起り得る。

2) Zn と HCl で H を作用させると CH₃NH₂ と NH₃ を生成。



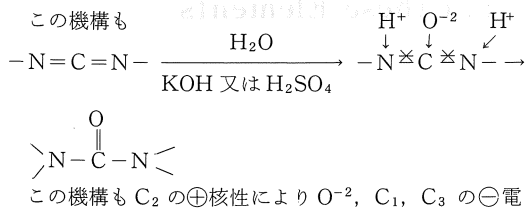
この機構は C₁C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行

3) alc.K と 100°C に加熱で K-O-CN を生成。



この機構は C₃ の ⊕核性 (i) 型と ii) 型は互変異性のため i) ⇌ ii) となる) により (OK)⁻ の吸収が先行。

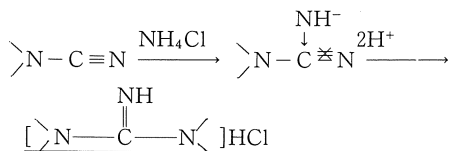
4) KOH 又は H₂SO₄ の存在下で尿素を生成。



子性により H⁺ の吸収が殆んど同時に進行。

5) 希硫酸では尿素の外に二量体 (ジシアンジアミド) 及びジシアンジアミジン >NC:(NHNHCON<) を生成式略す。

6) NH₄Cl の alc. 溶液と 100°C の密閉器中の反応でグアニジンの HCl 塩を生成。



この機構は C₃ の ⊖電子性により 2H⁺ の吸収が先行。

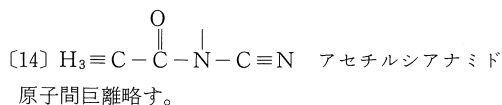
7) H₂S を作用させると、チオ尿素を生成。

式略す。この機構も 4) と同様。

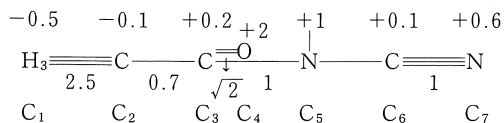
8) 亜硝酸の濃溶液中で分解酸化し N₂, CO₂, NH₂CH 等を生成。

式略す。この機構は分解により生じたラジカルによるラジカルの酸化。

以上、互変異性化合物 N-C≡N では C₃ の位置が ⊖電子性にも ⊕核性にも働き得る特質を持つ一例である。



パラメーターを次の値で計算。



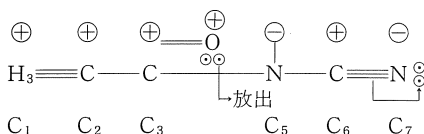
計算の結果, f_r, Π_{rr}, F_r は,

f_r の値から, C₁ ⊕核的 C₂ ⊕核的 C₃ ⊕核的
C₄ ⊕核的 C₅ ⊖電子的 C₆ ⊕核的
C₇ ⊖電子的

Π_{rr} の値から, Π₇₇ > Π₆₆ > Π₅₅ > Π₃₃ > Π₁₁ > Π₂₂ > Π₄₄ となりイオンの反応性は C₇ の位置が先行と予想される。

尚, C₃C₄ 及び C₆C₇ の π 電子密度の分散率は小さい。従ってラジカルの反応性は困難と予想される。F_r の計算略す。

この分子の各原子の極性は f_r から,



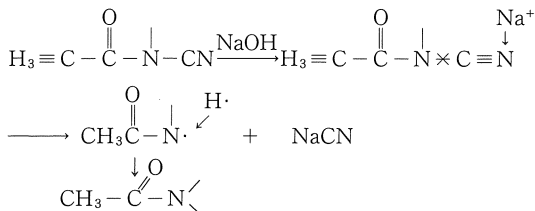
電子の移動はなく変移のみである。

C₄ の対電子一個は放出するが吸収されないため M 効果は生じない。

一方, C₆C₇ は π 電子が C₇ に変移する M 効果で C₇ は活性化し反応性は C₇ の ⊖電子性の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると³⁾,

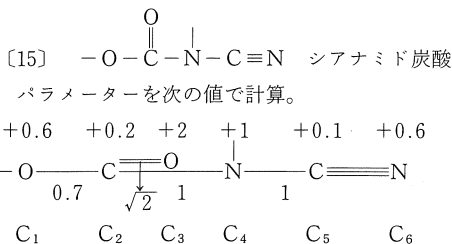
1) NaOH 水溶液中で反応してアセトアミドと Na シアナイドを生成。



反応機構は C₇ の ⊖電子性により Na⁺ の吸が先行。

2) この分子は加熱によって爆発性の危険状態になる性質を持つ。

3) この分子は不安定で常温でも保存中 NH₃ ガスを放出。



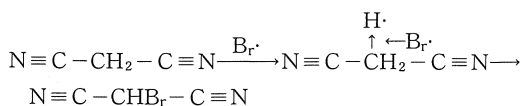
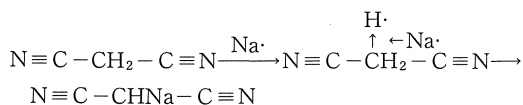
計算の結果, f_r, Π_{rr}, F_r は,

f_r の値から, C₁ ⊕核的 C₂ ⊖電子的 C₃ ⊖電子的
C₄ ⊖電子的 C₅ ⊖電子的 C₆ ⊖電子的

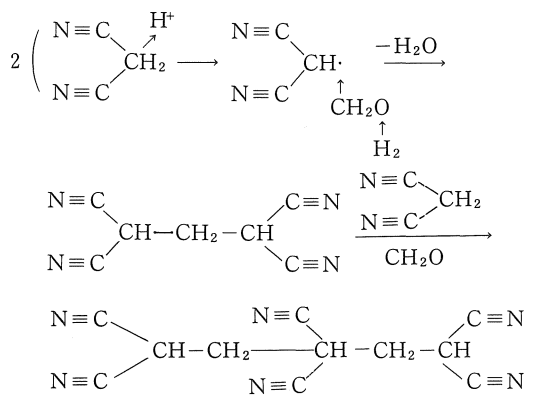
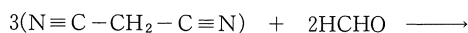
想される。

反応の実施例を挙げると^{2) 3)}

1) C₃ は両側の π 電子の引出しにより活性化されてラジカル反応が進み易く Na[·] 又は Br[·] が H[·] との置換反応が進行。



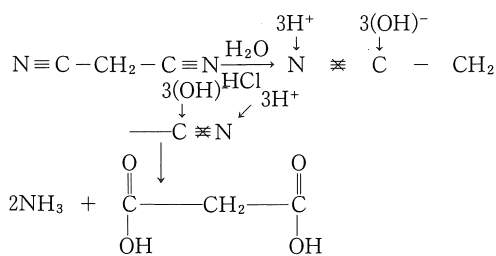
2) ビペリジンの存在下で alc. 中の HCHO と反応し、ヘキサシアンペンタンを生成。



この機構は C₃ が活性化のため H[·] を放出，生じたラジカルへ ·CH₂O を吸収が先行。

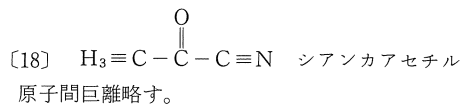
続いて CH₂O の脱水縮合反応により三分子結合。

3) 濃塩酸水溶液と反応し，加水分解によりマロン酸を生成。



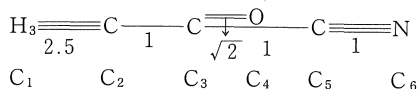
この機構は C₁C₅ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。

続いて C≡N が切断，C(OH)₃ は脱水し $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}- \\ \uparrow \\ \text{OH} \end{array}$ を生成。



パラメーターを次の値で計算。

$$-0.5 \quad -0.1 \quad +0.2 \quad +2 \quad +0.1 \quad +0.6$$



計算の結果 f_r , Π_{rr} , F_r は，

f_r の値から，C₁ ⊕核的 C₂ ⊖電子的 C₃ ⊕核的
C₄ ⊕核的 C₅ ⊖電子的 C₆ ⊖電子的

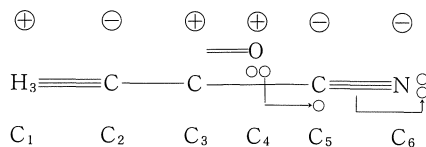
Π_{rr} の値から， $\Pi_{66} > \Pi_{55} > \Pi_{44} \approx \Pi_{33} > \Pi_{11} > \Pi_{22}$ となりイオンの反応性は C₆ の位置が先行と予想される。

尚，C₅C₆ の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

F_r の値から， $F_4 > F_6 > F_1 > F_2 > F_5 > F_3$ となりラジカルの反応性は C₄ の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の性格は， f_r から，



C₅C₆ の π 電子が C₆ に変移し C₆ は活性化された M 効果，E 効果によって C₆ の位置が反応を先行すると予想される。

一方，C₄ の対電子の一個が C₅ に移動し C₄ は ⊕核性に，C₅ は ⊖電子性に極性を变化する。この π 電子移動による C₄C₅ の活性は弱いと考えられイオンの反応を先行する程度にはならないと考えられる。

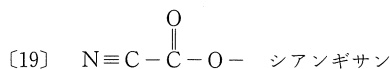
結局，C₄ は π 電子を一個取去られて自由原子価を増加したためラジカルの反応性を先行する力を得たと考えられる。

この現象は，前 [27] の $\text{N}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ の場合も同様に C₄ の位置がラジカルの反応性を先行する事が認められる。

この現象は π 電子の移動によって反応の先行位置を決定する要素となり得る例である。

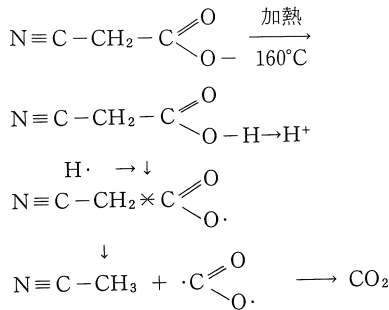
以上，CNO 系環状化合物では $-\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{C}}=$ の電子移動による M 効果は，強く反応性が先行する事を示す例である。(シアンミド炭酸参照)

CNC 系化合物

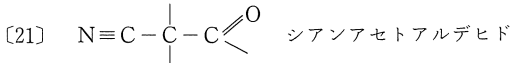


更に C₁C₂ 間の三重結合を切断。生じたラジカルによるラジカル結合。

2) 160°Cに加熱すると、CO₂ と CH₃CN を生成。



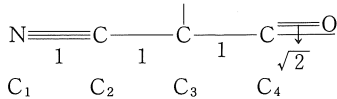
反応機構は高温でラジカルの反応と考えられ、C₆ はラジカルの C₅ のラジカルの反応性により O: を吸収が先行。更に C₄ に移動。



原子間距離は略す。

パラメーターを次の値で計算。

$$+0.6 \quad +0.1 \quad +0.1 \quad +0.2 \quad +2$$



計算の結果、 f_r , Π_{rr} , F_r は、

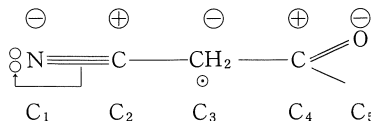
f_r の値から、C₁ ⊖電子的 C₂ ⊕核的 C₃ ⊖電子的
C₄ ⊕核的 C₅ ⊖核的

Π_{rr} の値から、 $\Pi_{11} > \Pi_{33} > \Pi_{44} \approx \Pi_{22} > \Pi_{55}$ となりイオンの反応性は、C₁ の位置が先行すると予想される。

尚、C₁C₂ の π 電子密度の分散率は小さいが C₄C₅ の分散率は極めて大きい。

従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

F_r の値から、 $F_5 > F_1 > F_3 > F_4 > F_2$ となりラジカルの反応性は C₅ の位置が先行と予想される。この分子の各原子の極性は、 f_r から、

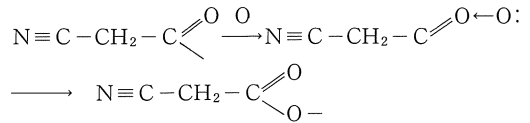


電子の移動は、C₁C₂ の π 電子が C₁ へ変移し M 効果 E 効果により C₁ は活性化され ⊖ 電子性の反応性が先行すると予想される。

一方、C₃ の ⊖ 電子性による過剰電子は分子中には吸収される原子はなく電子の移動はない。

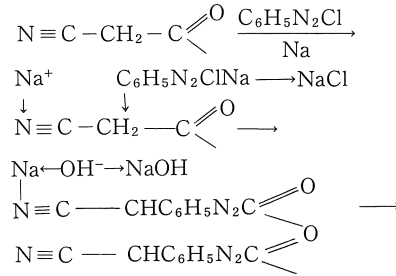
反応の実施例を挙げると^{2) 3)}

1) 硝酸で酸化するとシアン酢酸を生成。



この機構は C₅ のラジカルの反応性により O: を吸収が先行。更に C₄ に移動。

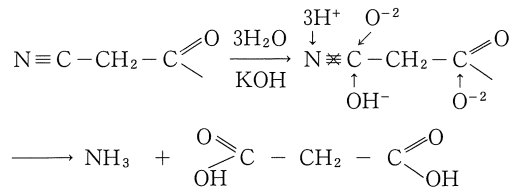
2) ベンゾールジアゾニウムクロライド C₆H₅N₂Cl の Na 化水溶液と反応しベンゾールアゾシアシアセトアルデヒドを生成。



反応機構は C₁ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。

更に C₃ の ⊖ 電子性により Na⁺ の吸収、H⁺ と置換。

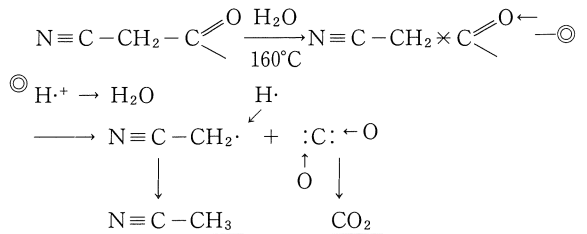
3) KOH で加水分解するとマロン酸を生成。



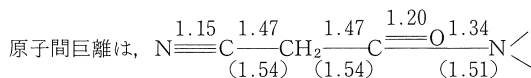
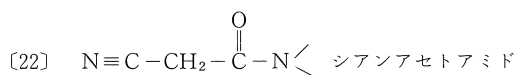
この機構は C₁ の ⊖ 電子性により 3H⁺ の吸収が先行。

更に C₂C₄ の ⊕ 核性により O⁻², OH⁻ の吸収。

4) 160°Cに加熱すると CO₂ と CH₃CN を生成。

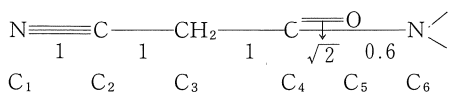


反応機構は高温のためラジカルの反応により C₅ へ H の吸収が先行。H₂O を分離、C₃C₄ 間切断。以上 NCC 系の三例から、N≡C の M 効果による C₁ の活性化に優る様な電子の移動は他原子にはなく、従ってイオンの反応も起きない事が観察される。



パラメーターを次の値で計算。

+0.6 +0.1 +0 +0.2 +2 +1.5



計算の結果, f_r, Π_{rr}, F_r は,

f_r の値から, $\text{C}_1 \oplus$ 核的 $\text{C}_2 \ominus$ 電子的 $\text{C}_3 \oplus$ 核的
 $\text{C}_4 \oplus$ 核的 $\text{C}_5 \ominus$ 電子的 $\text{C}_6 \ominus$ 電子的

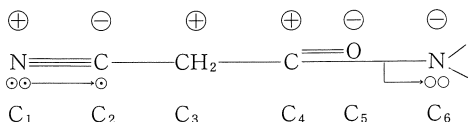
Π_{rr} の値から, $\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{33} > \Pi_{66} > \Pi_{44} \approx \Pi_{55}$ となりイオンの反応性は C_1 の位置が先行と予想される。

尚, C_1C_2 のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的の反応性は可能と予想される。

F_r の値から, $F_5 \approx F_6 > F_1 > F_3 > F_2 > F_4$ となりラジカル的の反応性は, $\text{C}_5 \approx \text{C}_6$ の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は, f_r から,

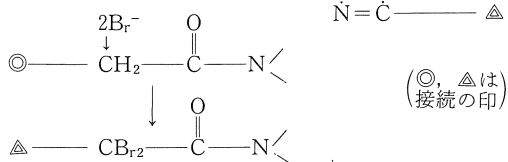
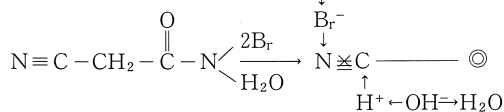


電子の移動は C_1 の対電子の一個が C_2 へ移動し, C_1 は \oplus 核性に, C_2 は \ominus 電子性に変性する。この移動により C_1C_2 間は, M効果の逆の移動でM効果に比較して弱い C_1C_2 は活性化。

一方, C_4C_6 の $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}\langle$ のπ電子変移としては弱い。

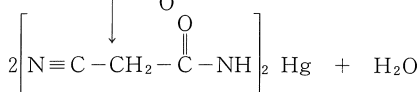
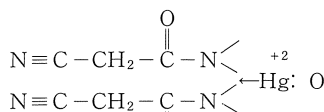
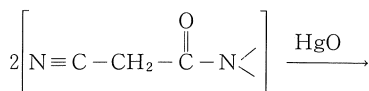
反応の実施例を挙げると^{2) 3)}

1) 水溶液中で Br_2 と反応するとジブロムシアンアセトアミドを生成。



反応機構は C_1 の \oplus 核性により Br_2 の吸収が先行。更に C_2 の \ominus 電子性により H^+ の吸収, C_1C_2 のπ結合一本切断。以下略す。

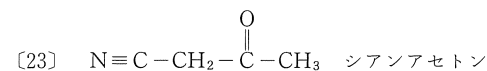
2) HgO を作用させると, $\text{Hg}[\text{NHCOCH}_2\text{CN}]_2$ を生成。



反応機構は C_6 のラジカル的 \ominus 電子性により Hg^{+2} の吸

収が先行。 H^+ と置換, H_2O を分離。

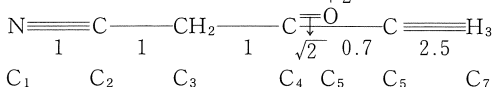
同時に C_5 も $:\text{Hg}^{+2}$ を吸収, HgO を分離生じた C_4 へラジカル的に O : を吸収し原形 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ に戻る。



原子間距離は略す。

パラメーターを次の値で計算。

+0.6 +0.1 +0 +0.2 +2 -0.1 -0.5



計算の結果, f_r, Π_{rr}, F_r は,

f_r の値から, $\text{C}_1 \ominus$ 電子的 $\text{C}_2 \oplus$ 核的 $\text{C}_3 \ominus$ 電子的
 $\text{C}_4 \oplus$ 核的 $\text{C}_5 \ominus$ 電子的 $\text{C}_6 \oplus$ 核的
 $\text{C}_7 \oplus$ 核的

Π_{rr} の値から, $\Pi_{11} > \Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{44} > \Pi_{77} \approx \Pi_{66} > \Pi_{55}$ となりイオンの反応性は C_1 の位置が先行と予想される。

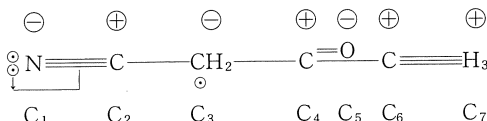
尚, C_1C_2 のπ電子密度の分散率は小さい。

然し, C_4C_5 の分散率は大きい。

従ってラジカル的の反応性は可能と予想される。

F_r の値から, $F_5 > F_1 > F_7 > F_6 > F_3 > F_2 > F_4$ となりラジカル的の反応性は C_5 の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は, f_r から,



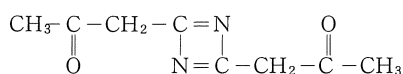
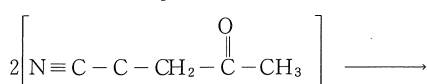
電子の移動は, C_1C_2 のπ電子が C_1 へ変移によるM効果, E効果によって C_1 が活性化され C_1 の位置を先行する事が予想される。

尚, C_3 の電子一個の過剰は吸収する原子がないため活性化されない事になる。

反応の実施例を挙げると^{2) 3)}

1) この化合物は極めて重合し易く二量体を作る $[\text{N}\equiv$

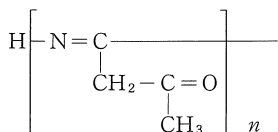
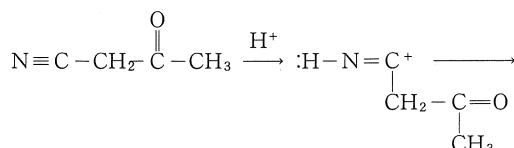
$C-CH_2C(=O)-CH_3$ が安定に存在。



この機構は C_1 の \ominus 電子性により相手の C_2 の C^+ を吸

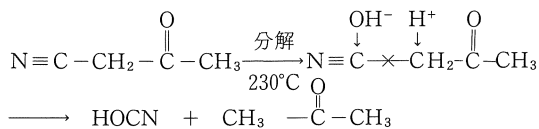
取。

2) H^+ を吸収しカチオン重合。



この機構は C_1 の \ominus 電子性により H^+ の吸収。

3) $230^\circ C$ 以上では分解しアセトン、シアン酸を生成。



この機構は高温で分解と $C_2 \cdot OH^-$, $C_3 \cdot H^+$ の吸収はラジカルのイオンの反応。

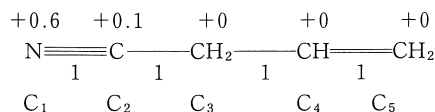
以上 NCC 系の 5 例では $N \equiv C -$ に強い電子の変移があり且つ他の原子には殆んど電子の移動がない分子では $N \equiv C -$ の M 効果により反応性が先行する性質を示している。

これに対し $N \equiv C -$ 以外の原子に電子の移動の存在する分子では、反応を先行する原子は変わった位置になる事が考えられる。

[24] $N \equiv C - CH_2 - CH = CH_2$ シアン化アリル

原子間距離は略す。

パラメーターを次の値で計算。



計算の結果, f_r , Π_{rr} , F_r は,

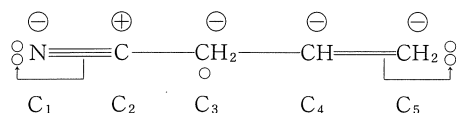
f_r の値から, $C_1 \ominus$ 電子的 $C_2 \oplus$ 核的 $C_3 \ominus$ 電子的
 $C_4 \oplus$ 核的 $C_5 \ominus$ 電子的

Π_{rr} の値から, $\Pi_{55} > \Pi_{22} \doteq \Pi_{33} > \Pi_{44} > \Pi_{11}$ となり,

イオンの反応性は C_5 の位置が先行と予想される。

尚, C_1C_2 及び C_4C_5 の π 電子密度の分散率は小さい。従ってラジカルの反応性は困難と予想される。 F_r の計算は略す。

この分子の各原子の極性は, f_r から,

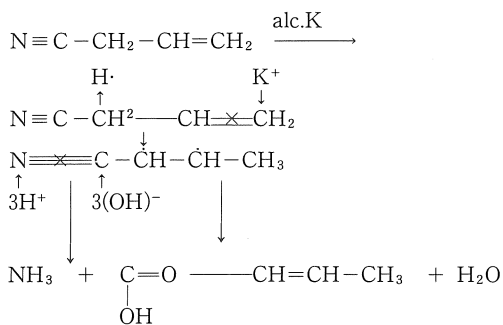


電子の移動は C_2C_1 間の π 電子が C_1 に変移するための M 効果, E 効果によって C_1 の \ominus 電子性反応が先行と予想。

一方, C_4C_5 の π 電子が C_5 に変移するための M 効果による C_5 の \ominus 電子性反応の先行と二つの反応の内 $C - C$ 間 M 効果の方が, $N - C$ 間の M 効果より活性化が強いと考えられ, 結局 C_5 の \ominus 電子性が反応を先行すると予想される。

反応の実施例を挙げてと^{2) 3)}

アルコール性カリを作用させると, クロトン酸を生成。



(イ) K^+ は $K^+ + H_2O \rightarrow KOH + H^+$ となり H^+ と置換。

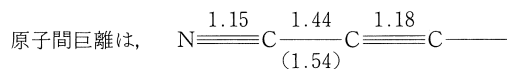
(ロ) $3(OH)^- - C -$ は $H_2O + \begin{array}{c} O \\ || \\ C - \end{array}$ となる。

この機構は C_5 の \ominus 電子性により K^+ の吸収が先行。

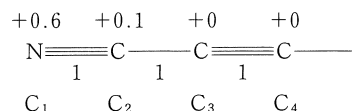
又 C_3 は両側の π 電子の押出しで活性化し, $H \cdot$ を放出。

((イ)(ロ)の反応参照)

[25] $N \equiv C - C \equiv C -$ シアンアセチレン



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果, f_r , Π_{rr} , F_r は,

f_r の値から, $C_1 \ominus$ 電子的 $C_2 \oplus$ 核的 $C_3 \ominus$ 電子的
 $C_4 \oplus$ 核的

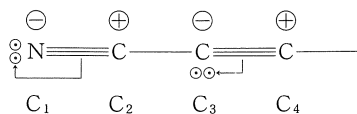
Π_{rr} の値から, $\Pi_{44} > \Pi_{11} > \Pi_{33} > \Pi_{22}$ となり, イオンの反応性は C_4 の位置が先行と予想される。

尚, C_1C_2 のπ電子密度の分散率は小さいが, C_3C_4 の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

F_r の値から, $F_1 > F_4 > F_2 > F_3$ となりラジカル的反應性は C_1 の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は, f_r から,

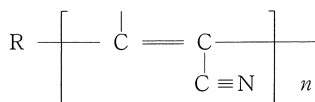
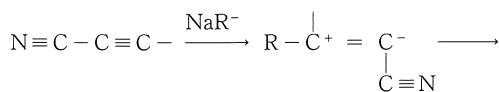


電子の移動は C_1C_2 間はπ電子の変移でM効果によって C_1 は活性化され, ⊖電子性による反応が先行と予想される。

一方, C_3C_4 間のπ電子変移による C_3 の活性化で C_3 の⊖電子性の反応が先行すると考えられるが, C_3 の位置は周囲の原子による障害のため C_4 の⊕核性の反応が先行する事になり, この活性は $C \rightarrow C$ 間で $N \leftarrow C$ 間よりも活性化が強いと考えられ, 結局 C_4 の位置が先行と予想される。

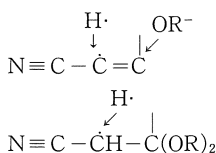
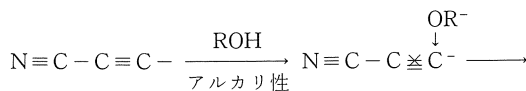
反応の実施例を挙げると^{2) 3)}

1) アルカリ触媒 (NaR^-) により, アニオン重合。



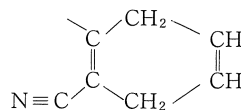
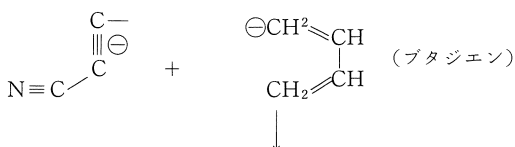
機構は C_4 の⊕核性により R^- を吸収が先行。

2) アルカリ性下でアルコールと反応しβ位に附加する。



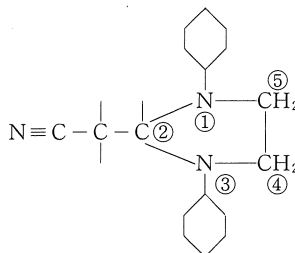
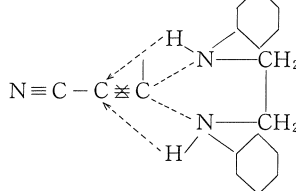
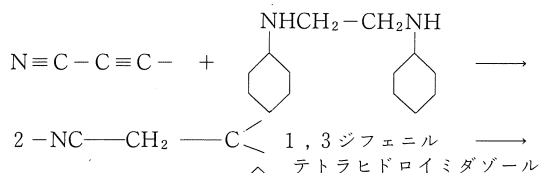
この機構は C_4 の⊕核性により OR^- の吸収が先行。

3) デールスアルダー反応により環化。



C_4 の⊕核性とブタジエンの⊖電子性の結合が先行。

4) NN' -ジフェニルエチレンジアミンと反応し2-シアニエチル, 1,3ジフェニル-テトラヒドロイミダゾールを生成。



この機構は C_3C_4 のπ結合の二つを切断が先行, 生じた C_4 のラジカルは, フェニルアミン $-NH$ の H と置換。

一方, C_3 に生じた二つのラジカルへ $H \cdot$ の吸収。

以上の二例は, $N \equiv C-$ の外に $C=C$ 系の分子を含む場合は, 反応を先行する箇所が変わる事を示す一例である。 次報に続く

参考文献

著者	書名	発行所
1) 井本 稔	有機電子論 (I)	共立全書
2) 化学大辞典 編集委員会	化学大辞典 1~10巻	共立出版K.K.
3) Beilstein	Handbuch Der Organischen Chemie Vierte Auflage	Deutschen Chemischen Gesellschaft
4) 米沢貞次郎 氏他四氏共著	量子化学入門 (I)	化学同人