

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23報)

浅 田 幸 作

On the π Electrons Densities of the Atoms
which are Belonging to P-Obits and on the Reactivities
of the Molecules consisted from these Atoms

(the 23rd Report)

Kosaku ASADA

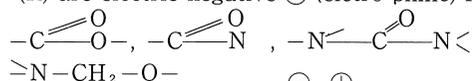
Continued from the hast Report.

On the Vinyl-Ethers

When the additive radicals $-\text{CH}_3$ radical (low grade alkyl) π electrons of >C=C< are polarized both \oplus (nucleo philic) $\text{>}\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{<O-CH}_3$ and when the additire radicals (R) are $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ and more high grade alkyl radicals, π electrons of >C=C< are polarized to both \ominus (electro philic) $\text{>}\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{<O-CH}_2-\text{CH}_3$

On the $\text{N}\equiv\text{C}-$ groups

When the additive radicals (R) are electric neutral or similar to them for instance $-\text{CH}_2\text{>C=C<}$, $\text{N}\equiv\text{C}-$ are polarized to $\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{R}$ and when the additive radicals (R) are electric negative \ominus (elctro philic) for instance

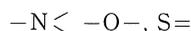


$\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$ are polarized to $\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{R}$ and also

When the additive radicals (R) are electric positive which are changed from negative polarities, for instance $-\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{<}$
 $\text{O}\text{O}\rightarrow$ $\text{O}\text{O}\rightarrow$

$\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$ are polarized to $\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{R}$ and another case

When the additive radicals (R) are electric weak radicals, for instance

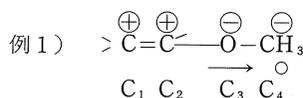


$\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$ are polarized to $\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{R}$ or $\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{R}$

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23報)

III-5) 附加基の極性が弱く >C=C< が同極中
性の分子の続き

イ) ビニールエーテル類



ビニールメチルエーテル

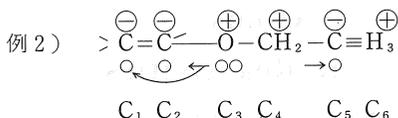
陽性基 $-\text{CH}_3$ が $\overset{\ominus}{\text{O}}$ と陰性基に変性のため電子

を引張るがその力は弱いため π 電子を変移させる事は出来ず全体を \oplus 核性に保ち C_1C_2 は同極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 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。

反応例³⁾は C_1 の \oplus 核的反応性により附加又は置換反応が先行。



ビニールエチルエーテル

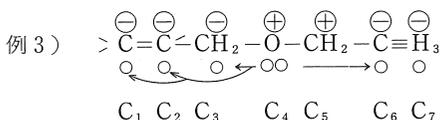
陽性基 $-CH_2-CH_3$ は電子を放出更に陰性原子 $-O-$ が $-O-$ と陽性に変性のため電子を放出それ等が $>C=C<$ に吸収されるがその力は弱く $>C=C<$ の π 電子を変移させる事は出来ず $>C=C<$ 全体を \ominus 電子性に保ち同極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾は C_1 の \ominus 電子性により重合又は附加置換反応が先行。

(15報B オキシド附加物 [2] 参照)



アリールエチルエーテル

C_4 の陽性に変性原子から放出の電子は C_6C_7 の陰性に變性した原子へ吸収され、又 C_4 から放出の電子は C_3 へ吸収され更に C_1C_2 が變性されて陰性を示し $>C=C<$ に吸収されるがその力は極めて弱く π 電子の変移は出来ず全体を \ominus 電子性に保ち同極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

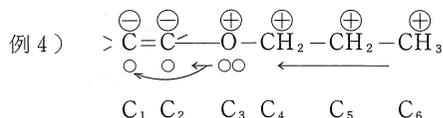
尚アリール基の C_1 と C_3 の間では π 電子が移動し易いため C_3 は C_2 同様 π 電子の活性化が起ると考えられる。

反応例³⁾は C_1 (C_3 も同様) のラジカル的反応性により附加置換反応が先行。

然しラジカル的重合反応は困難と考えられる。

又イオンの反応性は C_5 (Π_{rr} の値が計算から最高) の \oplus 核的反応性により附加反応が先行。

(16報 [11] 参照)



ビニールプロピルエーテル

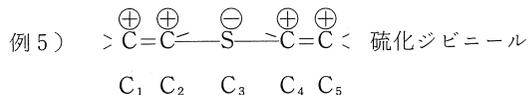
$-CH_2-CH_2-CH_3$ の陽性基からの弱い電子の移動と C_3 の $-O-$ が $-O-$ と陽性に變性のため電子が放出それが $>C=C<$ に吸収されるがその力は弱く π 電子を変移は出来ず全体を \ominus 電子性に保ち同極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカル的反応は強いと予想。

然しこの分子もラジカル的重合は困難と考えられる。

反応例³⁾は C_1 のラジカル的又は \ominus 電子的附加置換反応が先行。



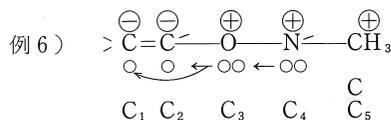
弱い陰性原子 $-S-$ は本来の極性を変えず両側の $>C=C<$ も π 電子の動きはなく本来の極性を示し結局同極中性を保ち活性化されたと思われる。

S は反応性が弱く且つ極めて不安定で分解し易いためラジカル化し易い一面から活性化と見做される。

又 C_1C_2 (C_4C_5 も同様) 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。

然し不安定で分解し易く分解すればラジカルを生じるためそのラジカルによる重合又は附加反応が先行 (16報 [9] 参照)



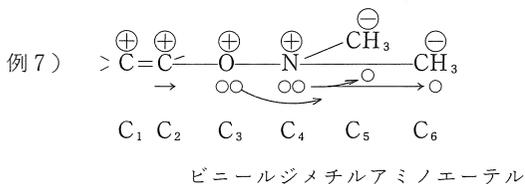
ビニールメチルアミノエーテル

C_4 の $-N<$ は $-N<$ と陽性に變性のため電子を放出する。

更に C_3 の $-O-$ が $-O-$ と陽性に變性のため電子1個を放出それ等が $>C=C<$ に吸収されるがその力は弱く π 電子は変移されず全体を \ominus 電子性に保ち同極中性を示し活性化される。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は極めて大きい。
従ってラジカル的の反応性は極めて強いと予想。

反応例³⁾はC₁のラジカル的及び⊖電子の反応性により重合又は附加置換反応が先行。



-CH₃の陽性基が-CH₃[⊖]と陰性に変性のため電子を吸収。

又一方C₄の-Nは-N[⊕]と陽性に変性し電子を放出されそれ等がC₅C₆へ吸収される事となる。

又C₃の-Oも-O[⊕]と陽性に変性し電子を放出それがC₅C₆へ吸収され他原子へ影響を与えず結局-N<CH₃の構造的陰性によ>C=C<の電子

は引張られるが、その力は弱くπ電子の変移は起きず全体を⊕核性に保ち同極中性を示し活性化。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル的の反応性は困難と予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₁の⊕核的の反応性により附加又は置換反応が先行。

以上ビニールエーテル類では、次の総合的特徴が考えられる。

1. 附加基の極性は弱く>C=C<のπ電子を変移させる力は不足し>C=C<全体を同極中性を示し活性化する。
2. 附加基はC₁C₂のπ電子密度の分散率が小さくラジカル的の反応性は弱く特にラジカル的の重合は極めて困難である事が認められる。

これで>C=C<系の化合物のπ電子密度とその分子の反応性に就いては終了し次はN≡C, C=O, N=O系に就いて

〔IV〕N≡C-, -N=C<系分子の極性と反応性

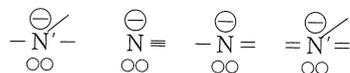
IV-i) N原子に就いては前報で少し説明したが、



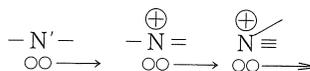
外から力が加われば電子1個を押込まれた形



又更に外からの力で電子2個押込まれた形



電子1個を失った形



外からの力によりπ電子1個失った形



この外にも電子の増減があり得るが略す。

IV-ii) N≡C-分子の極性と反応性

Nは本来強い陰性原子で一方Cは強い陽性原子の

ため外力の影響なくともN≡C[⊖]と分子は強く極性化され原則的にπ電子はC→Nに変移されている。

尚C₁C₂のπ電子密度の分散率は大きくラジカル的の反応性が強いと予想。

又C₁の⊖電子性も強く反応を先行すると予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₁の⊖電子性又はラジカル性により附加置換反応が先行。(9報二原子〔4〕参照)

IV-iii) -N=C<分子の形は一般に少なく環状化合物に見られる場合が多く特質が少ないため省略する。

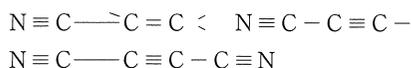
IV-iv) N≡C-, -N=C<系附加化合物の極性と反応性

N≡C-, -N=C<は>C=C<と異なる

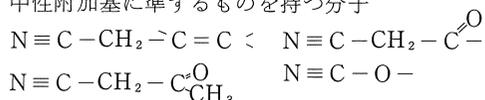
本来N≡C[⊖]-N=C<[⊕]と強い極性を持ち附加基の性格により本来の性格を可成り変化させπ電子の変移も起き易く、従って反応性も複雑に変化する。

次に附加基の種類を上げると

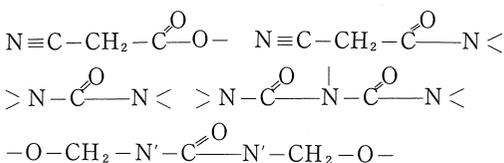
イ) 中性基を持つ分子



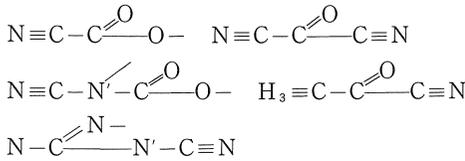
ロ) 中性附加基に準ずるものを持つ分子



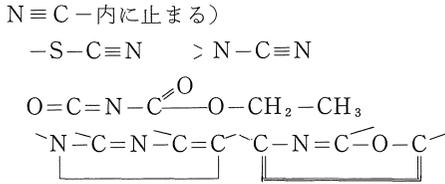
ハ) 陰性的附加基を持つ分子



ニ) 陽性的附加基を持つ分子

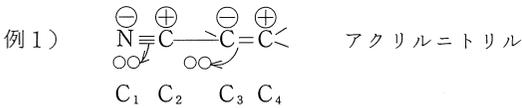


ホ) 弱い極性基を持つ分子 (極性が弱いため電子は

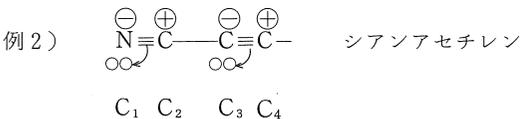


以上の各種を例を上げて極性と反応性に就いて

イ) 中性附加基



この例は前22報 省略す



前分子同様 C₃C₄ は本来中性が C₁C₂ の極性基のため C₃ は C₂ へ親和性のため ⊖ 電子性で接続される。

尚 C₁C₂ 及び C₃C₄ は共に π 電子は変移し活性化するが何れが先行するかは -C≡C- の方が強いと考えられる。

此点 II_{rr} の値からも C₄ の位置が最高値を持っている事からも認められる。

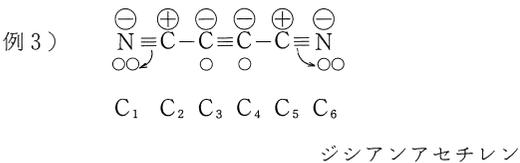
又 C₃C₄ の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾ は C₄ のラジカル反応性により重合又は附加反応が先行。

又イオンの反応では C₄ (II_{rr} の最高値) の ⊕ 核的反応性により附加置換反応が先行。

(19報 [25] 参照)



C₃C₄ は陰性に変性により N≡C 基を引張る力が働くがその力は極めて弱く N≡C- は本来の C≡N の変移の性質を変えず活性化。

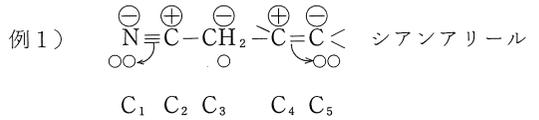
又 C₃C₄ の π 電子密度の分散率は100%である。

従ってラジカル反応性は極めて強い予想。

反応例³⁾⁴⁾ は C₃ (C₄ も同様) のラジカル反応性により附加置換反応が先行 (C₃(C₄) が先行は前述)

又イオンの反応としては C₁ (C₆ も同様) の電子性により附加置換反応が先行。(10報 [27] 参照)

ロ) 中性附加基に準ずるもの



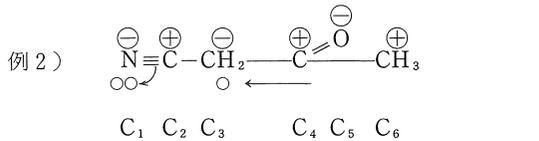
C₃ の -CH₂- は -CH₂[⊖]- と陰性に変性によるがその力は弱い陰性のため両側へ影響する力は少なく π 電子の変移は変わらず活性化。

尚 N≡C- と >C=C< の反応性は勿論 >C=C< の方が強い。

又 C₁C₂ 及び C₄C₅ の π 電子密度の分散率は小さい。従ってラジカル反応性は困難と予想。

反応例³⁾ は C₅ の ⊖ 電子性 (II_{rr} の値が最高) により附加置換反応が先行。

(19報 [24] 参照)



シアンメチルケトン

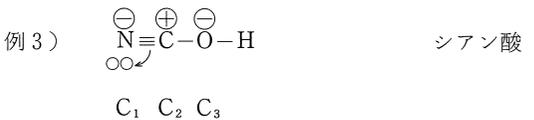
C₄C₅ の陰性基と C₆ の陽性基は相殺され残る電子は C₃ の -CH₂- 即ち変性された陰性基に吸収され

N≡C- へは影響を及ぼさず結局 N≡C- 基は本来の変移を示し活性化。

又 C₁C₂ の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾ は C₁ の ⊖ 電子性により重合又は附加置換反応が先行。(19報 [23] 参照)

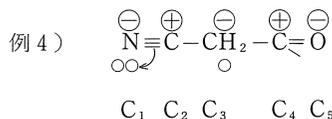


C₃の \ominus O \ominus , (=Oも同様)の陰性は弱くN≡C-の極性を変える程の力は働かないため本来の変移N≡C-を変えず活性化。

又C₁C₂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。

反応例³⁾はC₁の \ominus 電子性により附加置換反応が先行 (18報〔1〕参照)



シアナアセトアルデヒド

C₄C₅の陰性基-C=Oの電子を引張る力は \ominus CH₂-の変性した陰性基の吸収する力で止められ

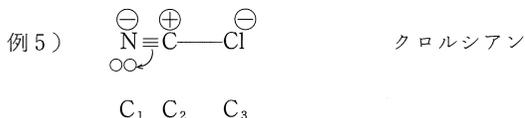
N≡C-基は影響を与えずN≡C-は本来の性格を変えずC₂←C₁と変移し活性化。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₅(C₁より強い事は前に説明)の \ominus 電子性により附加置換反応が先行

(19報〔21〕参照)



C₃のClの陰性は弱く電子を引張る力は弱くN≡C-の本来の極性を変える事は出来ずN≡C-のπ電子はC₂→C₁と本来の変移が進み活性化。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾はC₁の \ominus 電子性により附加置換反応が先行。 (18報〔4〕参照)

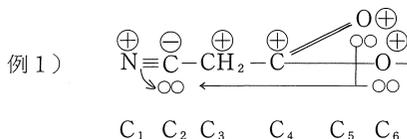
ハロゲン附加基では他にBr, IもあるがClと大体同様にN≡C-のπ電子を引張る力は弱くN≡C-のπ電子の動きを変える様な力はない。

以上で(ロ)の中性附加基に準ずるものの例を終るがこの項の附加基もその力は弱くN≡C-の強い極性基の性格を変える事は不可能である事が認められる。

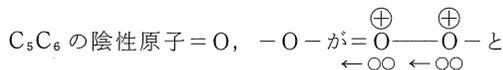
次は陰性, 陽性附加基に就いて。

ハ) 陰性附加基 (N≡C-の電子が \oplus N≡C-と逆転

的に引張られる形)



シアン酢酸



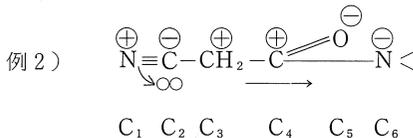
陽性に変性のため電子が放出それがC₄C₃を通りC₂の陰性に変性のため吸収され他原子に影響せず安定化。

従ってC₄C₅C₆の構造的陰性基の働きによりN≡C-はC₁→C₂へπ電子は逆に変移し活性化。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾はイオンの反応ではC₁の \oplus 核的反応性により附加置換反応が先行。 (19報〔20〕参照)



シアナアセトアミド

C₄C₅C₆の陰性基は強くN≡C-のπ電子を引張る力のためN≡C-のπ電子は逆変移しC₁→C₂に移動して活性化。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は大きい。

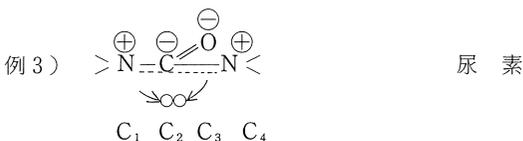
従ってラジカル的反応性は強いと予想。

又C₄C₆間のC-Nにも何%かの二重結合が考えられその二重結合のπ電子の変移が起り活性化が可能。

反応例³⁾はC₁の \oplus 核性による附加置換反応が先行。

又ラジカル的反応としてC₆(F_rが最高値)のラジカル的反応性により附加置換反応が先行。

(19報〔22〕参照)



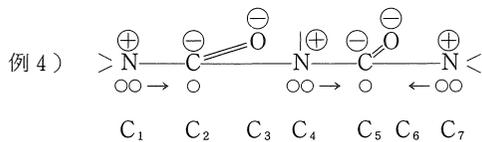
C₁(C₄も同様)の-N<が陽性-N<に変性のため電子1個を放出しそれをC₂の陽性が陰性C=O \ominus に変性のため吸収しN→Cの逆変移の形に電子を

移動し活性化 (M効果)

尚 C_2C_3 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 (C_4) の \oplus 核性により附加置換反応が先行。(18報 [7] 参照)



ビウレット

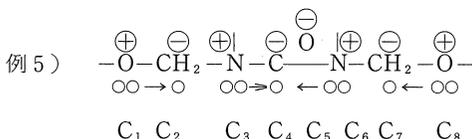
前分子同様 N の陰性が $\ominus N <$ と陽性に変性のため

電子を放出それを C_2C_5 の C が $\ominus C$ と陰性に変性のため吸収 $N \rightarrow C$ と逆変移の形に電子を移動し $C_1C_2C_4C_5C_7$ は活性化 (Π_{rr} は $C_1=C_7$ が最高値)

又 C_2C_3 及び C_5C_6 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 (C_7 も同様) の \oplus 核的反応性により附加置換反応が先行。(18報 [8] 参照)



NN'-ジメチロール尿素

C_1 (C_8 も同様) の $-O-$ は $\ominus O-$ と陽性に変性し

電子を放出それを C_2 (C_7 も同様) の陽性基が

$\ominus CH_2-$ と陰性基に変性した基が吸収。

又 C_3 (C_6 も同様) の $-N <$ の陰性基が $\ominus N <$ と陽

性基に変性し放出した電子は C_4 の変性した陰性基

$\ominus C=$ が吸収結局全原子が活性化。

又 C_4C_5 の π 電子密度の分散率は大きい。

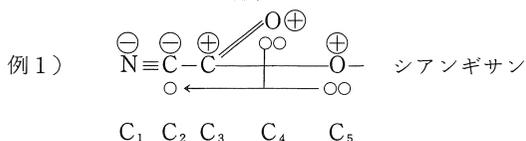
従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 (C_8 も同様) の \oplus 核性により附加置換反応が先行 (C_1 (C_8) は Π_{rr} の値が最高のため)

(18報 [9] 参照)

=) 陽性附加基 ($\ominus N \equiv C -$ へ押込む電子の力が弱く

中に止まり $\ominus N \equiv C -$ の形)



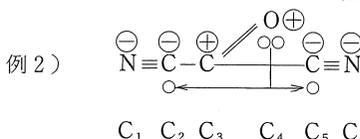
C_4C_5 の陰性原子が陽性 $\oplus O$, $\ominus O-$ と変性のた

め電子を放出, それが C_3 を通り C_2 の変性した $\ominus C -$ の陰性に吸収されるがその力は弱く $N \equiv C -$ の π 電子の動きには影響して結局 $N \equiv C -$ の π 電子は本来の変移をせず活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾は遊離酸は C_1 の \ominus 電子性による重合反応が先行。(19報 [19] 参照)



ジシアノカルボニル

C_4 の陰性原子が陽性 $\oplus O$ に変性のため電子を放出

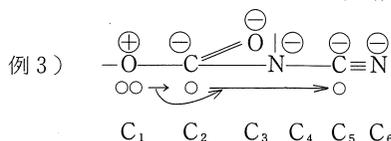
それが C_2C_5 の変性された $\ominus C -$ の陰性基に吸収されるがその力は弱く $N \equiv C -$ の π 電子には影響を与へ, 結局 $N \equiv C -$ の π 電子は本来の変移はせず活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 (C_6 も同様) のラジカル的又は \ominus 電子性により重合又は附加置換反応が先行。

(19報 [16] 参照)



シアナミド炭酸

C_1 の陰性原子が $\ominus O-$ 陽性に変性し電子を放出そ

れが C_2 と C_5 の陰性 $\ominus C=$, $\ominus C \equiv$ に分散して吸収される。

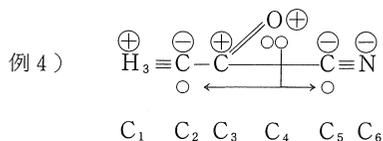
然しその力は弱く C_5C_6 の $-C \equiv N$ の π 電子の変移には影響を与へ, 結局 $-C \equiv N$ の π 電子は本来の

変移 $\ominus C \equiv N$ を行わず活性化。

又 C_2C_3 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例⁴⁾は酸の形では存在せずNa,K,Ca の塩あり
(19報 [15] 参照)



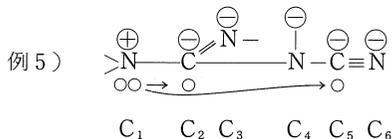
シアナアセチール

C₄の陰性が陽性 = O と変性のため電子を放出それをC₂C₅の陽性が陰性 ≡ C - に変性により吸収する
がその力は弱く - C ≡ N の π 電子の変移には影響を与えて、結局 - C ≡ N の π 電子は本来の変移をせず活性化。

又C₅C₆のπ電子密度の分散率は大きい。
従ってラジカル的反応性は可能と予想。

反応例³⁾⁴⁾はラジカル的反應ではF_rの値最高のC₄の位置が先行。

又イオンの反應ではΠ_rの最高値のC₆の⊖電子性による附加置換反應が先行。(19報 [18] 参照)



ジシアンジアミド

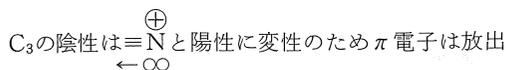
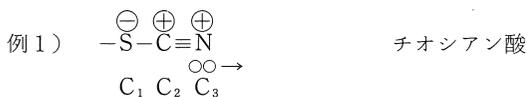
C₁の陰性が - N < と陽性に変性のため電子を放出それをC₂の陽性が - C = と陰性に変性によって吸収され又C₅の陽性が - C ≡ と陰性に変性のためその放出電子を吸収するがその力は弱く - C ≡ N の π 電子の変移には影響を与へ、結局 - C ≡ N は本来の変移をせず活性化。

尚C₂C₃, C₅C₆のπ電子密度の分散率は極めて小さい。

従ってラジカル的反應性は困難と予想。

反応例³⁾⁴⁾は活性化された位置がC₁C₂C₃C₅C₆の内Π_rの値最高のC₃の⊖電子性により附加反應が先行。(20報 [28] 参照)

ホ) 陰性の弱い附加基(陰性が弱いためπ電子が、N ≡ C - 内に止まる)



されるがその電子は吸収される基はなく分子内に止まるため変移せず活性化しない。

従って反応性の強い原子はΠ_rの最高値であるC₁の⊖電子性が反応を先行。

又C₂C₃のπ電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル的反應性は困難と予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₁の⊖電子性により附加置換反應(分解)が先行。(20報 [30] 参照)



シアナミド(イソシアナミド) (互変異性)

此分子も前分子同様C₃の陰性は ≡ N と陽性に変性
← ∞

のためπ電子は放出されるがその電子の吸収原子はなく分子内に止まるため変移せず活性化しない。

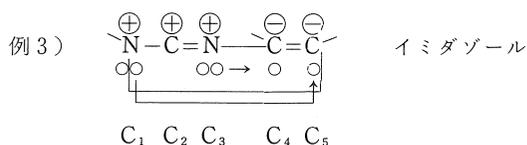
又反応性の強い原子はΠ_rの最高値の位置C₃の⊕核性(イソ体は⊖電子性)が反応を先行と予想。

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應性は困難と予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₃の⊕核性により附加置換反應。

又イソ体ではC₃の⊖電子性により附加置換反應が先行。(19報 [13] 参照)



C₃の陰性が = N - と陽性に変性のためπ電子を放出。

一方C₁の陰性も ⊖ | N - と陽性に変性のため電子を放出是等電子はC₄C₅の陰性 - C = に変性の原子二つ
| ∞

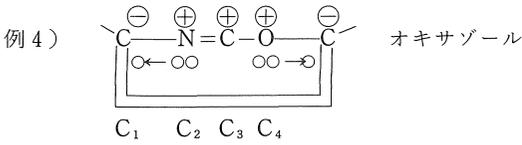
へ分散吸収される。結局C₃から放出されるπ電子はC₄の陰性に変性されたC原子吸収される事が可能ため安定化され活性化、その結果C₁C₂C₃C₄C₅共にM効果によって活性化されるが反応はΠ_rの最高値C₂の位置が先行と予想。

又C₄C₅のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反應性は可能と予想。

反応例³⁾⁴⁾はイオンの反応はC₂の⊕核性により附加置換反応が先行。

又ラジカル反応ではC₅ (F₅が最高値)の位置の附加置換反応が先行。(20報〔35〕参照)



この分子もC₂の陰性が \ominus と陽性に变性のため

π 電子を放出, 一方C₄の陰性が \ominus と陽性に变性のため電子を放出, この二つ放出電子の内C₂の方はC₁の变性された陰性原子 \ominus に吸収され π 電子の吸収安定化で活性化, 又C₄の放出電子はC₅の变性した陰性原子 \ominus に吸収安定化。

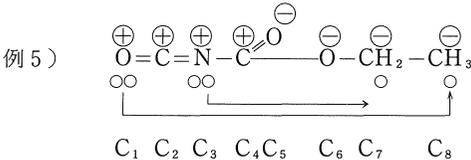
又C₂C₃の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想。

反応例はこの化合物は揮発性で比較的不安定で分解し易く文献も殆んどない。

尚この化合物のイオンの反応の先行は Π_{rr} の最高値がC₅≡C₃となりC₅の⊖電子性による反応が先行。

又ラジカル反応ではC₄が(F_r最高値)反応が先行と予想される。(20報〔34〕参照)



カルボニルイソシアネート

C₁の陰性が \ominus と陽性に变性のため電子を放出,

一方C₃の陰性も \ominus と陽性に变性のため π 電子を

放出するがC₃の放出電子はC₇の陰性に变性 \ominus -CH₂-

の基へ吸収され安定化し活性化, 又C₁の放出電子

はC₈の陰性に变性の \ominus -CH₃に吸収安定化し活性化。

結局活性化される原子はC₁C₂C₃C₇C₈でこの内イオンの反応では Π_{rr} の最高値C₁の位置ラジカル反

応ではF_rの最高値C₃の反応が先行と予想。

又C₁C₂C₃の π 電子密度は小さいがその分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想。

反応例³⁾⁴⁾はイオンの反応が多くC₁の⊕核性により附加置換反応が先行。(18報〔3〕参照)

以上N≡C-(-N=C<)系分子の総括的特性を上げれば

1) N≡C-(-N=C<)系は>C=C<と異なりNとCの極性に差があるため中性附加基及びそれに近い基では π 電子はC→Nへの変移が強い。

2) 附加基が陰性の場合には π 電子はN→Cと逆に変移。

3) 附加基が陽性又はそれに近い場合は \ominus N≡C-
 \ominus -N=C<と同極中性で変移せず。

4) 附加基が陽性, 陰性が混合している場合は π 電子は動かずN≡C-, -N=C<と同極中性を示す。

[V] >C=O系

[VI] -N=O系

[VII] i) O=O ii) -N=N-

[V] \ominus \ominus
>C=O 一酸化炭素
C₁ C₂

CとOは極性に大きい差があり π 電子は変移し易い。

従って π 電子密度の分散率は小さいのが当然でラジカル反応性は困難となる。

反応例³⁾はC₁が⊕核的にO²⁻を吸収反応が先行。

(9報2原子〔6〕参照)

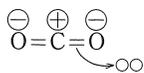
V-1) >C=O系附加基を持つ分子の極性と反応性。一般に含C=O化合物ではC=Oは分子全体を支配する様な主要素とはならないがそれ自体は特性を持つ。

i) 中性又はそれに準ずる基の場合

例1) \ominus \oplus \ominus
-N=C=O
イソ イソシアネ酸

\ominus \oplus \ominus
-O-C-O-
炭 酸

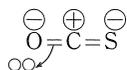
所 在
9報三原子〔7〕
10報四原子〔13〕
9報三原子〔4〕
10報三原子〔17〕
10報四原子〔13〕



9報三原子〔4〕

二酸化炭素

9報三原子〔4〕



10報三原子〔17〕

硫化カルボニール

これ等は附加基の極性が弱くπ電子を動かす力には不足するため本来の変移を保つ。

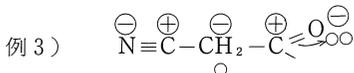
尙是等の分子の反応例に就いては各々報告中に述べている。(報中参照)



C₁ C₂ C₃ C₄

(10報四原子〔9〕参照)

C₁C₂はC₃C₄のπ電子を動かす力はなく従って自体の極性による。

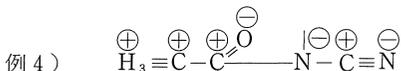


C₁ C₂ C₃ C₄ C₅

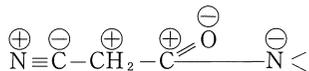
シアンアセトアルデヒド

(19報〔21〕参照)

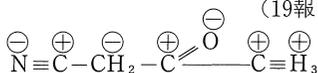
C₁C₂からの影響はC₃の変性の陰性に吸収されC₄C₅へ加わる力は弱くてC₄C₅は本来の変移を保つ。



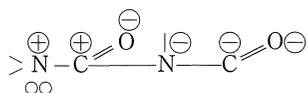
(19報〔14〕参照)



(19報〔22〕参照)



(19報〔29〕参照)

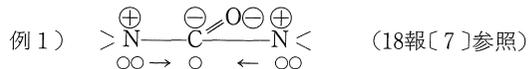


(18報〔10〕参照)

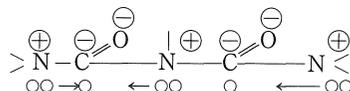
是等の分子では陽性-CH₃-CH₂-又陰性が陽性N⁺に変性した基と陰性に變性した-CH₂-及O⁻→

び陰性-N⁻とが互いに打消し合い相殺され残された極めて弱い極性のため>C=Oは外力の影響が極めて少なく本来の変移>C=Oを保つ。

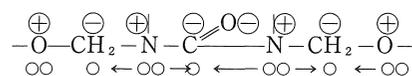
ii) 附加基は陽性的ではあるが力は弱くπ電子は動かさず⊖電子性C=Oと同極中性を示す場合。



(18報〔7〕参照)



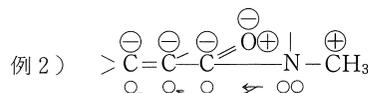
(18報〔8〕参照)



(18報〔9〕参照)

尿素系の分子では-N⁻が陽性-N⁺に変性のため

電子を放出その電子の力は弱く>C=Oの内に入り込み>C=Oと同極中性を示す形となる。

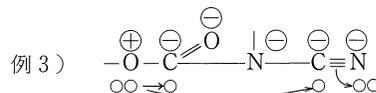


C₁ C₂ C₃ C₄ C₅ C₆

(13報〔13〕参照)

この分子でも陽性に變性の-N⁺と-CH₃の陽性

性の力はある程度あるがC=Oへ押込む力はC=Oの形に止まる。

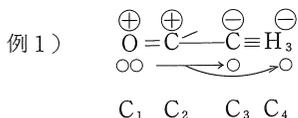


C₁ C₂ C₃ C₄ C₅ C₆

(19報〔15〕参照)

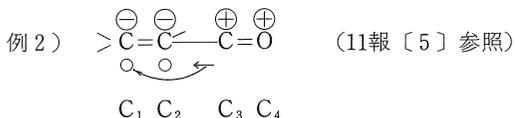
炭酸基の-O-は陽性-O⁺に変性のため電子を放出それが>C=Oへ押込む力は弱く>C=Oと中に止まる。

iii) 附加基が弱い陰性により>C=Oと⊕核性の同極中性を示す場合。

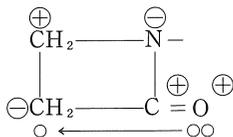
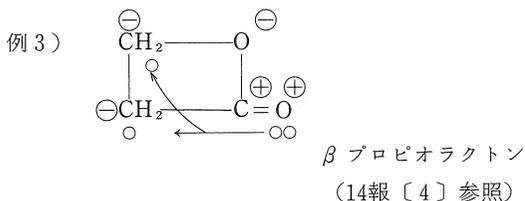


(10報四原子〔4〕参照)

$-\text{C}\equiv\text{H}_3$ が陰性 $-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{H}_3$ に変性のため $\text{C}=\text{O}$ の π 電子は引張られ $\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ と \oplus 核性の同極中性を示す形。

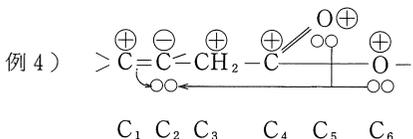


$>\text{C}=\text{C}<$ が陰性に变性的ため $>\text{C}=\text{O}$ から π 電子は引張られ $\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ と同極中性を示す形。

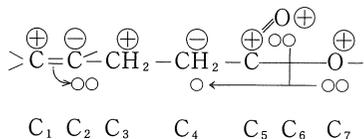


β プロピオラクタム (14報〔5〕参照)

共に $\text{O}=\text{O}$ の陰性が陽性 $\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{O}$ に変性的ため電子を放出それを陰性に变性した $-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-$ へ吸収 $>\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ 同極中性の形。



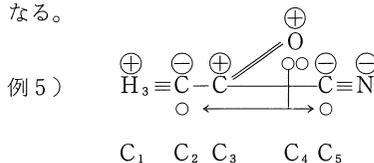
(15報〔9〕参照)



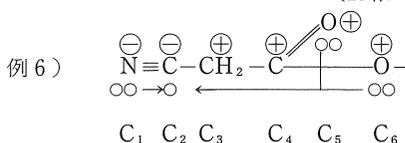
(15報〔10〕参照)

C_2 が陰性 $=\overset{\ominus}{\text{C}}<$ に変性的ため電子を吸収及び C_4 が陰性に变性 $-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-$ した基が電子を吸収。

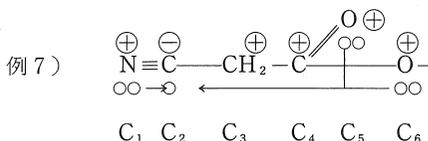
一方 C_5 又は C_6 の陰性が陽性 $\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{O}$ に又 C_6 又は C_7 の陰性が陽性 $-\overset{\oplus}{\text{O}}-$ に変性的ため電子を放出、それを前述の陰性基が吸収し $>\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ の \oplus 核性同極中性となる。



(19報〔18〕参照)



(19報〔19〕参照)

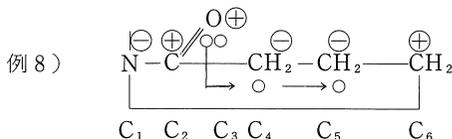


(19報〔20〕参照)

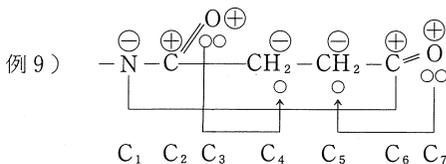
例 5 では C_4 の陰性が陽性 $\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{O}$ に変性的ため電子を放出それを C_2 及び C_5 の変性された陰性基 $\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}-$ 、 $-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv$ に吸収され $>\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ の \oplus 核性同極中性の形となる。

例 6 も大体同様に電子は吸収され $>\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ の \oplus 核性同極中性を示す。

例 7 も大体同様の機構で略す。



(21報〔42〕参照)



(21報 [46] 参照)

例 8 では C_3 の陰性が陽性 $=O$ に変性のため電子を放出それが C_4C_5 の陰性 $-CH_2-$ に変性した基へ吸収され安定化 $C=O$ と \oplus 核性同極中性を示す形。

例 9 でも C_2C_3 及び C_6C_7 の $C=O$ の O が陽性に變性的ため電子を放出それを C_4C_5 の $-CH_2-$ 陰性に變性した基に吸収され安定化。

⊕: 分子中の電子が變移又は變性による陽性基は電子を放出陰性基はその電子を吸収し安定化する。

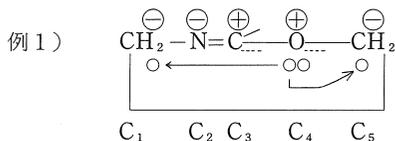
もしその電子が吸収されない場合は分解発熱などの危険の原因となる場合が多いと考えられる。

又活性化原子の多い場合は Π_{rr} , F_r の値を計算その最高値の位置が反応を先行と考えられる。

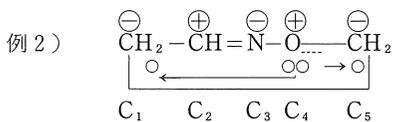
iv) 附加基の極性が弱く $>C=O$ が $>C=O$ と極性が逆転する形。

この形は極めて少なく殆んど一重結合の場合が多い。

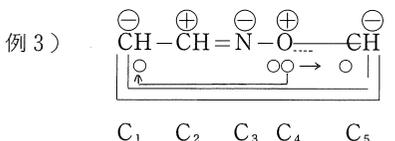
その例を上げれば



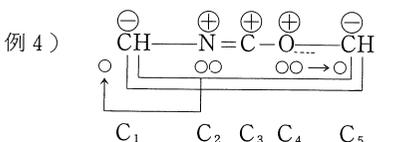
(20報 [32] 参照)



(20報 [31] 参照)



(20報 [33] 参照)



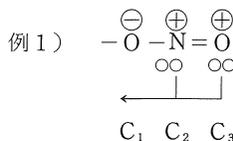
(20報 [34] 参照)

共に $-O-C <$ 基が $-O=C >$ と逆移動の形に電子が移動する形でこの電子は何%かの π 電子がその移動に関与すると考えられる。

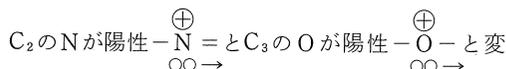


NとOは極性に可成りの差があり變移し易く變移は $N \rightarrow O$ に進む。(9報二原子 [8] 参照)

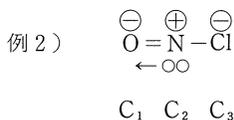
$-N=O$ 系の附加基には酸素原子が多く例示すれば



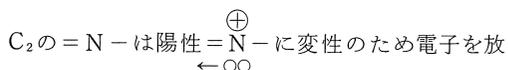
亜硝酸基 (附加基の陰性が弱い場合)



(9報三原子 [5] 参照)



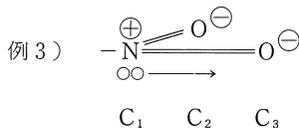
塩化ニトロシル (附加基の陰性少し強い)



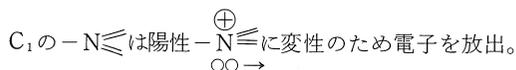
従って分解又は酸化還元等の作用を行う。

反応例⁴⁾はイオンの反応性は C_1 の位置 (Π_{rr} の値最高) の \ominus 電子性により附加置換反応が先行。

(9報三原子 [10] 参照)



ニトロ基 (附加基の陰性強い)

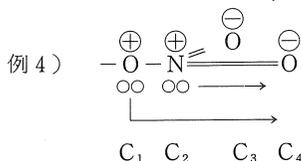


その電子は吸収される原子がないため不安定化して分解酸化作用の原因となり危険な状態にある。

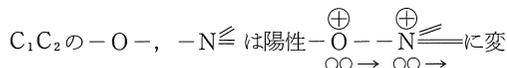
又 C_1C_2 及び C_1C_3 の π 電子密度の分散率は小さい。
従ってラジカル的反応性は困難と予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 の \oplus 核性 (I_{rr} の値が C_1 が最高)により繊維, 又はグリセリンの $(OH)^-$ を吸収が先行。

(9報三原子〔9〕参照)



硝基 (附加基の陰性弱い)



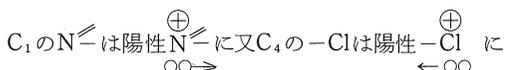
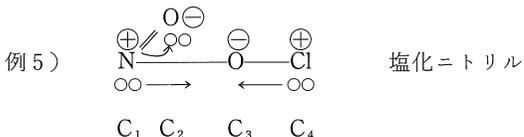
性のため電子を放出その電子は吸収される原子がないため不安定で分解酸化等の作用の原因となり危険な状態にある。

又 C_2C_3 及び C_2C_4 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。

反応例³⁾は分解し易く生じた O , NO , NO_2 は附加置換反応を先行。

又 NO_2 は H_2SO_4 , HCl より反応し易い特徴を持つ。

(10報四原子〔11〕参照)



変性し電子を放出その電子は吸収される原子は分子内にないため不安定な状態で分解し易く分解により活性化された原子又は基は附加又は置換反応を先行。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル的反応は困難と予想。

反応例³⁾⁴⁾は水によって加水分解し酸を生成, その機構は C_4 (I_{rr} が最高)の位置の切断が先行。

(10報四原子〔7〕参照)

〔Ⅶ〕 i) $O=O$ ii) $-N=N-$

i) $O=O$ 酸素

O 原子のパラメーターは研究者によって異なるが

仮りに $O=O$ とパラメーターを使うと

$$\lambda = 1.6 \quad \lambda = 0.4$$

$$C_1 \quad 0.8575 \quad 0.8575$$

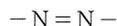
$$C_2 \quad 0.5145 \quad -0.5145$$

となり O の化合物即ち酸化物, 酸, アルコール, エーテル等は各それ等の項で説明が行われているのでここでは省略する。

ii) $-N=N-$ アゾ基

$-N=N-$ は $>C=C<$ (エチレン) と量子化学的には極めて錯似点を持つ。

λ , C_2 の値を比較すると

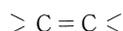


$$\lambda = 1.600 \quad \lambda = -0.400$$



$$1/\sqrt{2} \quad 1/\sqrt{2}$$

$$1/\sqrt{2} \quad -1/\sqrt{2}$$



$$\lambda = 1.000 \quad \lambda = -1.000$$



$$1/\sqrt{2} \quad 1/\sqrt{2}$$

$$1/\sqrt{2} \quad -1/\sqrt{2}$$

両者の係数は一致している。

この数字から見ると両者よく似た化合物と考えられるが自体の性状は全く異なった内容のものでエチレンは石油製品中の一部製産品で天然に生産されるものに対しアゾ基は全く天然に存在せずアミン系化合物を酸化シジアゾニウム塩 $R-N:N-Cl$ として生成され各種のアゾ化合物を誘導される点全く異なった化学分野で活躍する。即ちエチレンは高分子化学などの原料として又一方アゾ基は色素化合物として染料方面に広く利用される姿はエチレンは男性的なエネルギー面に活動するのに対しアゾ基は女性的な優雅に色彩を司る点对照的である。

尚 $-N=N-$ は単独には存在せずアルキル又は芳香族のジアゾニウム (\oplus 核性)の Cl 塩として安定に存在シフェノール類等とカップリングしてアゾ化合物を生成。

この反応は $R-N:N$ 即ち $R-N:\begin{matrix} \oplus \\ \text{N} \end{matrix}$ の陽性が電子

を放出し活性化, 一方その電子を $\ominus\text{C}\equiv\text{C}\text{OH}$ とイオンの結合反応で吸収される。

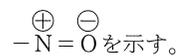
以上で一応稿を終るにあたって各項の総括はその時々述べたが最後の $>C=O$, $N=O$, $O=O$, $-N=N-$ に就き総括的に上げれば再録にもなるが

1. 附加基が中性又は陰性が陽性の極めて弱い極性

の場合は本来の $>C=O$ $\begin{matrix} \oplus \\ \text{N} \end{matrix}=\begin{matrix} \ominus \\ \text{O} \end{matrix}$ の形を持つ。

2. 附加基が陽性の場合には電子を押込み $>C=O$ を

示し $-N=O$ では殆んど陽性を附加する場合も



3. 附加基が陰性の場合には $\overset{\oplus}{C}=\overset{\oplus}{O}$ となり $-N=O$

でも陰性の場合には大部分は $\overset{\oplus}{-N}=\overset{\oplus}{O}$ を示す。

参考文献

- | 著者 | 書名 | 発行所 |
|---|----------------|--|
| 1. 井本 稔 | 有機電子論(I) | 共立出版K.K |
| 2. 米沢, 永田
加藤, 今村
諸熊 | 量子化学入門(上) | 化学同人 |
| 3. 化学大辞典編
集委員会 | 化学大辞典
1~10巻 | 共立出版K.K |
| 4. Beilstein Hand Buch Der
Organischen Chemie
Vierte Auflage. | | Deutschen
Chemischen
Gesellschaft. |
- (受理 昭和63年1月25日)