

P軌道原子中の $\pi$ 電子密度と  
その分子の反応性に就いて (第24報, 補充〔4〕)

浅田 幸作

On the  $\pi$  Electrons Densities of the Atoms  
Which are Belonging to P-Orbits  
and On the Reactivities  
of the Molecules consisted from these Atoms

(Supplement-4)

Kosaku ASADA

Supplement-4)

On the Atomic Distances and Conjugations.

On the lastly report the reason that the application of Hückel method., to organic unsaturated compounds which contain  $>C=C<$ ,  $-C\equiv N$ ,  $N=O$ ,  $C=O$  etc. due to possess. Several amounts of  $\pi$  Electrons in the Atoms of mono-atomic connections.

These  $\pi$  Electrons are produced by shortening of Atomic distances and these shortening due to excite probably neubouring-Atoms of  $>C=C<$ ,  $-C\equiv N$  etc. Rationality of application of Hückel method to CNO unsat, Org. compounds will be proved from the Data which calculated by " $\pi$ -electron only Hückel method".

補充〔4〕原子間距離と共役性

前節で $>C=C<$ ,  $-C\equiv N$ 等を持つ化合物に Hückel法<sup>1)</sup>を適用した理由は化合物の構造が何%かの共役性を持つためと報告した。

この理由を今少し解明するために化合物の原子間距離と二重結合性との関係を説明する必要がある。それに就いては井本氏<sup>2)</sup>の原子間距離と二重結合性とは大体比例すると言う報告がある。

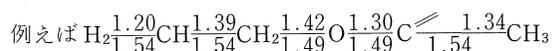
筆者の取上げたC, N, Oを含む化合物は文献によると次に示す様に単結合の文献値よりも小さい。

(結合線の上の数字は文献<sup>3)</sup>其他報文から筆者が適正と考えた値)

結合線の下は単結合距離として報ぜられている値

この値は(原子半径の和 $-0.09\Delta$ )<sup>4)</sup>の計算値とは異なる。

注:  $\Delta$ は電気陰性度の差



この上下の数字の差に相当する何%かの二重結合が含まれていると考えられる。

従って各原子に何%かの $\pi$ 電子が生成しており、その $\pi$ 電子の間に共鳴が起き各 $\pi$ 電子は動き易い事となる。

その結果この分子の全原子に何%かの共役性が生成する事は可能と考えられる。

但し、末端 $-CH_3$ 基は超共役により $\pi$ 電子を生成し同様に働くものと考えられる。

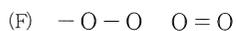
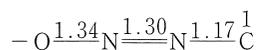
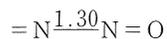
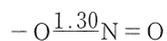
この考え方に従って筆者の取上げた $>C=C<$ ,  $-C\equiv N$ ,  $>C=O$   $-N=O$ を含む不飽和化合物中の単結合の部分の原子間距離を記載する。

(これに相当する何%かの $\pi$ 電子の生成)単位(A)  
(A)  $>C=C<$ 附加化合物

1) アルキルアルキレン系  $>C=C< - C -$



響は比較的強い。



O原子は自然界に多く従って他の原子への影響も良く知られているので省略

総括的に隣接原子を比較的強く活性化するのはC≡Nであり次が>C=C<となる様である。

以上の原子間距離から単結合にも何%かの二重性がある事は当然であり、その結果生じた $\pi$ 電子による $\pi$ 近似のHückel法の適用が可能と考えるものである。この考えに基づいてHückel法による計算で得られる( $Irr$ ) (自己分極率) ( $Fr$ ) (自由原子価) の最高値の位置を別表に掲げるがその位置と実例の先行位置が良く一致する。

この外アクリル系, ケトン系は異節共役系を持つ化合物でありHückel法の適用は勿論可能で記述を省略する。

これでHückel法適用の可能な事が立証されたと考えるものである。

#### 参考文献

- | 著者                | 書名   | 発行所   |
|-------------------|--|---|
| 1. 米沢 氏外          | 量子化学入門(上)  | 化学同人  |
| 2. 井本 稔氏          | 有機電子論(I)   | 共立出版  |
| 3. H.J.M Bow<br>外 | TABLE OF INTER-<br>ATOMIC DISTANCE<br>AND CONFIGURA-<br>TIONS IN MOLEC-<br>ULES AND IONS | LONDON<br>THE CHEMICAL<br>SOCIETY<br>BURINTON<br>HOUSE<br>WI 1958 |
| 4. 久保昌二氏          | 原子価と分子構造   | 丸 善   |
| 5. Beistein       | Hand Buch Org.<br>Chemie<br>Vierte Auflage   | Deutsche Chem.<br>Gesellschaft                                    |

別表CNO化合物（数字は原子間距離）

	反応性		(π <sub>γ</sub> ) 最高値 の位置	(F <sub>γ</sub> ) 最高値 の位置 (×はなし)	実例 の先行 位置	本報 (及び5) ※
	イオン反応 (○あり)	ラジカル反応 (×なし)				
1. アルキレン系						
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.38]{\text{C}_1-\text{C}_2} \text{C}_3\text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 ×	イオン反応 C <sub>1</sub>	15報 (及び5)
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.38]{\text{C}_1-\text{C}_2} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.38]{\text{C}_2-\text{C}_3} \text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 ×	イオン反応 C <sub>1</sub>	同上
$\text{CH}_2-\text{CA} \xrightarrow[1.38]{\text{C}_1-\text{C}_2} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.51]{\text{C}_2-\text{C}_3} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.38]{\text{C}_3-\text{C}_4} \text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 ×	イオン反応 C <sub>1</sub>	同上
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.38]{\text{C}_1-\text{C}_2} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.51]{\text{C}_2-\text{C}_3} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.52]{\text{C}_3-\text{C}_4} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.38]{\text{C}_4-\text{C}_5} \text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 ×	イオン反応 C <sub>1</sub>	同上
2. エーテル系						
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.42]{\text{C}_1-\text{O}} \xrightarrow[1.34]{\text{O}-\text{C}_3} \text{CH}_3$	○	×	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 ×	イオン反応 C <sub>1</sub>	15報
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.42]{\text{C}_1-\text{O}} \xrightarrow[1.42]{\text{O}-\text{C}_2} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.34]{\text{C}_2-\text{C}_3} \text{CH}_2$	○	×	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 ×	イオン反応 C <sub>1</sub>	同上
3. アミン系						
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{N}} \xrightarrow[1.34]{\text{N}-\text{C}_3} \text{CH}_3$	×	○	イオン反応 ×	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	5)
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{N}} \begin{matrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_3 \end{matrix}$	○	○	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	17報
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{N}} \begin{matrix} < \text{CH}_2 \xrightarrow[1.51]{\text{C}_2-\text{C}_3} \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{matrix}$	○	○	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	同上
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.42]{\text{C}_1-\text{C}_2} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.39]{\text{C}_2-\text{N}} <$	○	○	イオン反応 C <sub>4</sub>	ラジカル反応 C <sub>4</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	同上
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.42]{\text{C}_1-\text{C}_2} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.39]{\text{C}_2-\text{N}} \begin{matrix} < \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_3 \end{matrix}$	○	○	イオン反応 C <sub>2</sub>	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	同上
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{N}} \begin{matrix} < \text{CH}_2 \xrightarrow[1.39]{\text{C}_2-\text{N}} \text{CH}_3 \\ < \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$	○	○	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	同上
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{N}} \text{N} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{C}} \text{O} \xrightarrow[1.34]{\text{C}-\text{C}_3} \text{CH}_3$	○	○	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 C <sub>7</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	同上 機構?
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{N}} \text{N}=\text{C}=\text{S}$	○	○	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 C <sub>6</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	同上 機構?
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{N}} \text{N} \xrightarrow[1.39]{\text{C}_1-\text{C}_2} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.51]{\text{C}_2-\text{C}_3} \text{CH}_2 \xrightarrow[1.34]{\text{C}_3-\text{C}_4} \text{CH}_3$	○	○	イオン反応 C <sub>1</sub>	ラジカル反応 C <sub>7</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	同上
$\text{HN} \begin{matrix} < \text{CH}=\text{CH} \xrightarrow[1.51]{\text{C}_2-\text{C}_3} \text{CH}_2 \\ < \text{CH}_2 \end{matrix}$	○	○	イオン反応 C <sub>2</sub> =C <sub>5</sub>	ラジカル反応 C <sub>2</sub> =C <sub>5</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	同上
4. 有機酸ビニール系						
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.42]{\text{C}_1-\text{O}} \xrightarrow[1.44]{\text{O}-\text{C}} \text{C} \leq \text{O}$	×	○	イオン反応 ×	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	11報
$\text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow[1.42]{\text{C}_1-\text{O}} \xrightarrow[1.44]{\text{O}-\text{C}} \text{C} \leq \text{O} \xrightarrow[1.34]{\text{O}-\text{C}_3} \text{CH}_3$	×	○	イオン反応 ×	ラジカル反応 C <sub>1</sub>	イオン ラジカル 反応 反応 C <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	同上

(※ 5 は参考文献の 5)

(受理平成 2 年 2 月 20 日)