

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18報)

浅 田 幸 作

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

Eighteenth Report

Kosaku ASADA

π electron densities and reactivity of those compounds containing $O=C=N-$, CN, and ureal groups are calculated proving that their reactions are ionic for the most part. The peculiarity of these compounds is discussed in detail.

CN, CON 系化合物

分子内で π 電子が移動する場合反応性との関係を検討する事は極めて重要で (M効果E効果I効果其他¹⁾) その場合各原子の本来の性格である極性を示して置く必要がある。

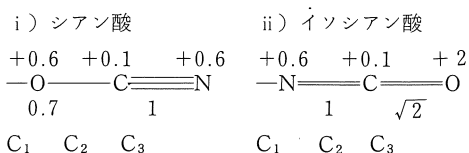
軌道	原子	性格	軌道	原子	性格
1S	H	⊕核性	3P	Al	⊕核性
0	He	0	"	Si	⊕核性
2S	Li	⊕核性	"	P	⊖電子性
"	Be	⊕ "	"	S	⊖ "
2P	B	⊕ "	"	Cl	⊖ " (^{4PBr} ⊖)
"	C	⊕ "	0	Ar	0
"	N	⊖電子性	4S	K	⊕核性
"	O	⊖ "	"	Ca	⊕ "
"	F	⊖ "	5P	Sr	⊕ "
0	Ne	0	"	Ba	⊕ "
3S	Na	⊕核性	以下略 (金属原子はすべて⊕核性)		
"	Mg	⊕ "			

Hückel 法で計算された f_r の値から得た各原子の極性によって電子の分子内移動変移等を解明し反応の先行を検討する事も必要因子でそれ等に就いても併せて言及する。

本報では OCN, CN 系化合物に就いて述べる。

[1] i) $-O-C\equiv N$ ii) $-N=C=O$

パラメーターを次の値で計算



Hückel 法によって得られる f_r , Π_{rr} , F_r に就いて

f_r の値から

C_1 ⊖ 電子的 C_2 ⊕ 核的

C_3 ⊖ 電子的

Π_{rr} の値から

$\Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$ と

なりイオンの反応性は C_3

の位置が先行と予想

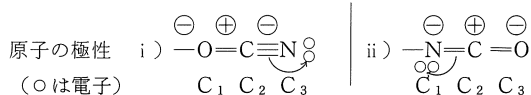
C_1 ⊖ 電子的 C_2 ⊕ 核的

C_3 ⊖ 電子的

$\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$ と

なり C_1 の位置が先行と

予想



π 電子の移動は i) ii) 共になく CN 間の π 電子が N に変移して N を活性化し反応性を先行する事が予想される。

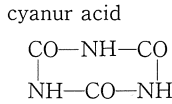
尚 C_2C_3 間の π 電子密度の分散率は小さい。従ってラジカル的反応性は困難と予想され F_r は省略。

シアン酸の反応の実施例は^{2) 3)}

1) 150°C に加熱すると上下に分かれ

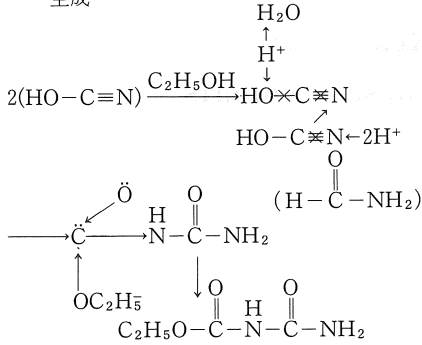
下の部分 上の部分

cyamelid
(CHON)₂



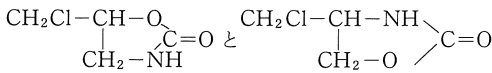
この互変異性体（シアン酸とイソシアン酸）は水溶液中では前者が又気体状態では後者が安定に存在する。

2) C₂H₅OH を作用させるとアロファン酸エステルを生成



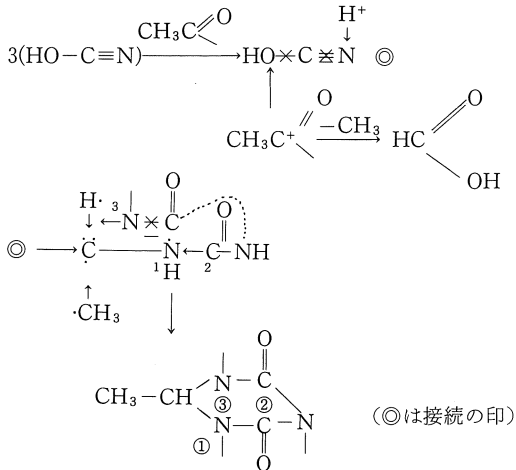
反応機構は C₃ の ⊖ 電子性により H-C⁺-NH₂ の吸収が先行更に C₁ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収

3) CH₂Cl-CH-CH₂ を加へ熱すると加水分解し



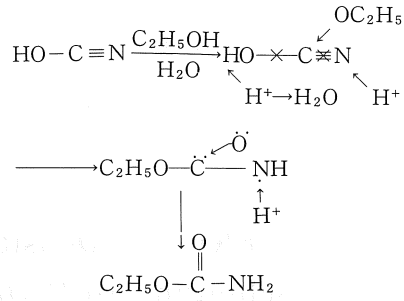
を生成、この機構も C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行

4) 冷 CH₃C(=O) を反応させるとトリクエン酸を生成



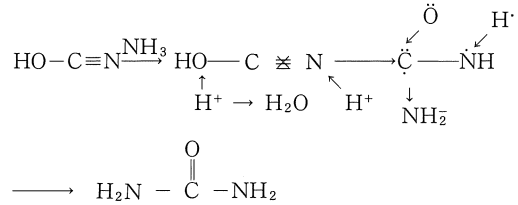
この機構も C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行

5) C₂H₅OH と反応しカルバミン酸エステルを生成



この機構も C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行

6) NH₃ と反応し尿素を生成

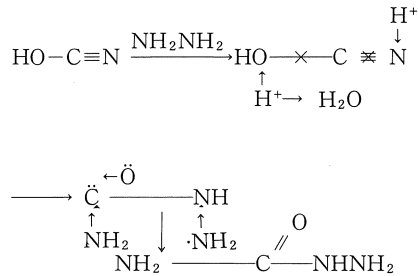


この機構も 5) と同様

7) RNH₂ と反応し尿素誘導体を生成

この機構も 6) と同様

8) NH₂NH₂ と反応し H₂N-C(=O)-NHNH₂ を生成



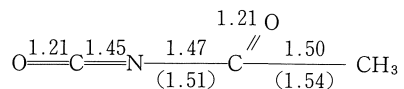
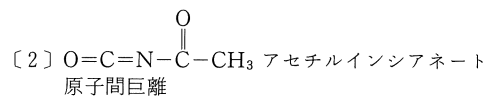
この機構も 6) と同様

以上、-O-C≡N（シアン酸）では一応電子の移動は行われてはいないがM効果更にE効果（電子異性効果）も手伝って電子を変移する働きのためにN原子は強く ⊖ 電子性を表わし反応を先行する性質を持つ事になる。

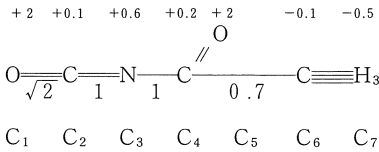
即ち $-\text{O}-\overset{\oplus}{\text{C}}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}$ M効果（静的） E効果（動的）と兩者重なって働く。

静的：元来原子間に分極される性質

動的：反応が始まるときの動的に分極される性質



パラメーターを次の値で計算



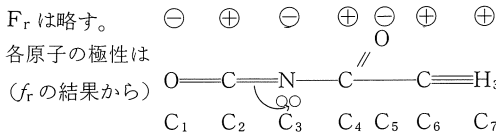
計算の結果 f_r , Π_{rr} , F_r は,

f_r の値から $\text{C}_1 \ominus$ 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(弱)
 $\text{C}_7 \oplus$ 核的(弱)

Π_{rr} の値から $\Pi_{33} > \Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{55} > \Pi_{66}$ ($\Pi_{66}\Pi_{77}$ は略す) となりイオンの反応性は C_3 の位置が先行と予想される。

尚 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 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。

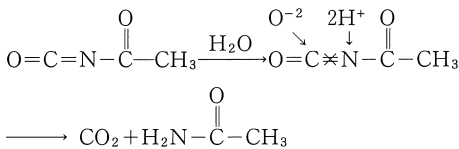


即ち電子の移動はない。然し前 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-$ 同様 (原子は本来の性格を表わしている。本報初頭参照)

$\text{O}=\text{C}=\text{N}-$ の M 効果 E 効果のため N 原子は \ominus 電子性に強く分極されており反応の先行性が予想される。

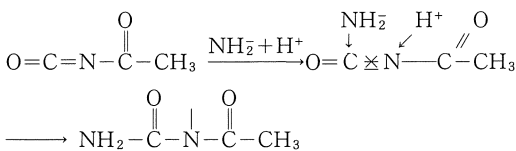
反応の実施例³⁾ はイオンの反応で

1) 水を加えると加水分解し CO_2 と $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ を生成



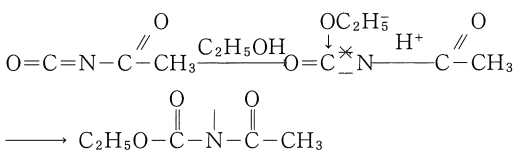
反応機構は C_3 の \ominus 電子性により 2H^+ を吸収が先行

2) NH_3 ガスを通すとアセチル尿素を生成



この機構も C_3 の \ominus 電子性により H^+ の吸収が先行

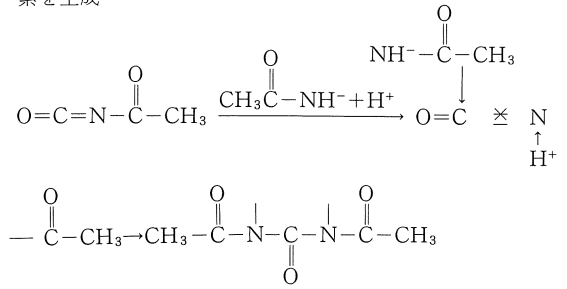
3) 無水 alc. と反応しアセチルウレタンを生成



この機構も 2) 同様 C_3 の \ominus 電子性により H^+ の吸収

が先行

4) アセトアミドと加熱すると Symmetry ジアセチル尿素を生成

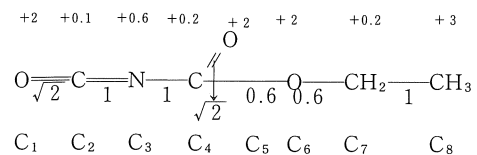


この機構も 2) 同様 C_3 の \ominus 電子性により H^+ の吸収が先行

以上 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-$ 系の N の持つ M 効果 E 効果の強く働いた反応である。

[3] $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ カルボエトオキシールイソシアネート 原子間距離略す

パラメーターを次の値で計算



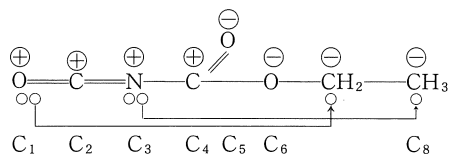
計算の結果 f_r , Π_{rr} , F_r は,

f_r の値から $\text{C}_1 \oplus$ 核的 $\text{C}_2 \oplus$ 核的 $\text{C}_3 \oplus$ 核的
 $\text{C}_4 \oplus$ 核的 $\text{C}_5 \ominus$ 電子的 $\text{C}_6 \ominus$ 電子的
 $\text{C}_7 \ominus$ 電子的 $\text{C}_8 \ominus$ 電子的

尚この分子で $\text{C}_6\text{C}_7\text{C}_8$ の π 電子密度は極めて小さい。従って Π_{66} , Π_{77} , Π_{88} は省略。

Π_{55} までの順位は $\Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{55} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は C_1 の位置が先行と予想 F_r の値から $F_3 > F_5 > F_6 > F_1 > F_4$ $F_7 F_8$ 略す, となりラジカル反応性は C_3 の位置が先行と予想される。

尚 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ の π 電子密度は小さいが分散率は大きい。従ってラジカル反応性は可能と予想。次に各原子の極性は電子の移動は下図の様に (\circ は電子)



C_1 の対電子の一個は C_7 へ移動 } (共に途中の原子)
 C_3 の対電子の一個は C_8 へ移動 } (を通して移動)

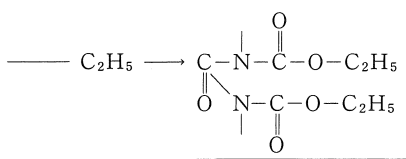
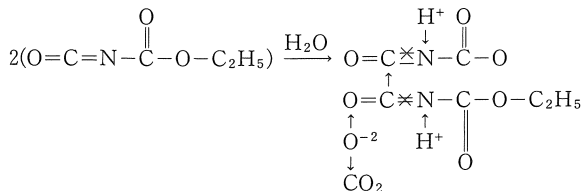
この二つの電子移動の内 C_3 の移動は N 原子の M, E 効果の逆の移動の形で電子の活性化される力は弱いと考

えられる。

一方 C_1 の電子移動によるM効果の方が活性が強く反応を先行する力を持つ事になったと考えられる。

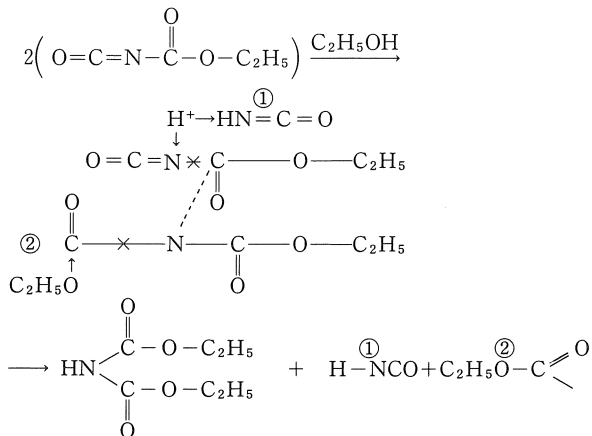
反応の実施例³⁾ はイオンの反応が多く

1) 水によって加水分解されてカルボキシルジウレタンを生成



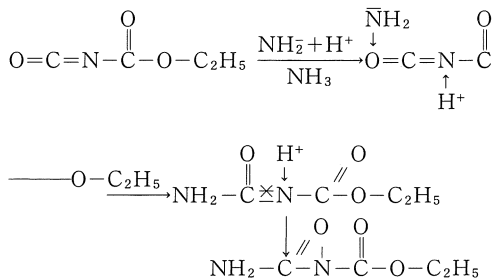
反応機構は C_1 の \oplus 核性により O^{-2} の吸収が先行 CO_2 を分離、更に C_3 の \ominus 電子性により H^+ の吸収

2) アルコールを作用させるとアンモニジカルボン酸ジエチルエステルを生成

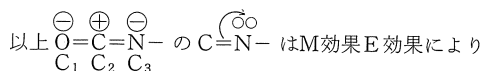


この機構も C_1 の \oplus 核性により OC_2H_5 の吸収が先行

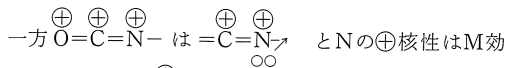
3) NH_3 を作用させるとアルフォン酸エチルエステルを生成



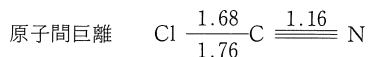
この機構も前2)同様 C_1 の \oplus 核性により NH_2 の吸収が先行



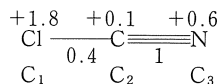
C_3 の \ominus 電子性が反応を先行。



[4] $Cl-C \equiv N$ クロルシアン



パラメーターを次の式で計算、

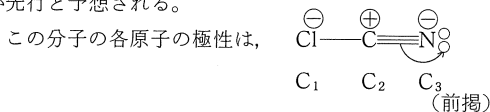


計算の結果か f_r , Π_{rr} , F_r は、

f_r の値から C_1 \ominus 電子の C_2 \oplus 核的 C_3 \ominus 電子の Π_{rr} の値から $\Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$ となりイオンの反応性は C_3 の位置が先行と予想される。

尚 C_2C_3 の π 電子密度の分散率は大きい。

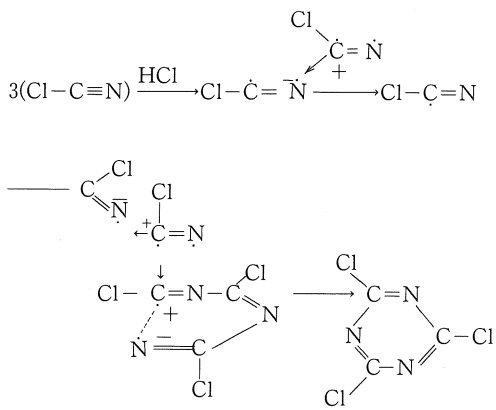
従ってラジカル反応性は可能と予想される F_r の値から $F_1 > F_3 > F_2$ となりラジカル反応性は C_1 の位置が先行と予想される。



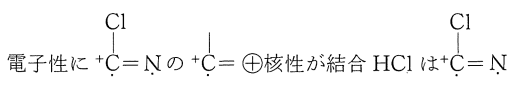
電子の移動がない。

C_2C_3 間は前 [1][2] 分子同様様M, E効果により C_3 が活性強く反応を先行する事が予想される。反応の実施例³⁾ を挙げると、

1) ベンゼン中で HCl を加えると重合して塩化シアヌルを生成

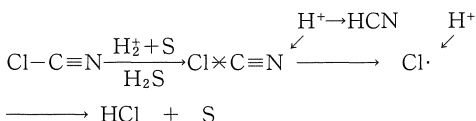


反応機構は C≡N がラジカル化し C₃ のラジカル的 ⊖



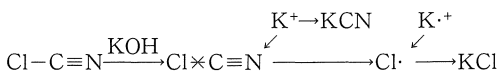
結合の促進剂的触媒。

2) H₂S を反応させると HCl, HCN に分解。



この機構も C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行

3) KOH を反応させると KCl と KCN に分解。



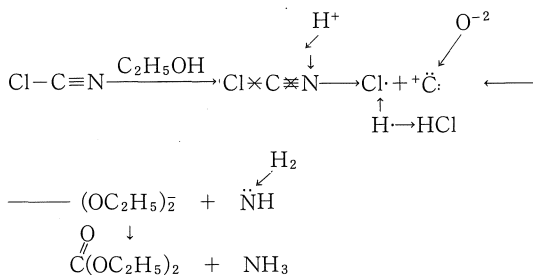
この機構も 2) 同様 C₃ の ⊖ 電子性により K⁺ の吸収が

先行

4) K₂S を反応させると KCNS と KCl を生成。

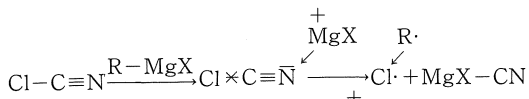
機構は 3) 同様。

5) C₂H₅OH に溶解すると炭酸エステル, 塩化アンモンを生成。



この機構も C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。

6) グリニャー試薬の作用で R-Cl と MgX-CN を生成

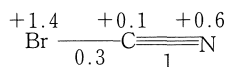


この機構も C₃ の ⊖ 電子性により MgX の吸収が先行

[5] Br-C≡N 臭化シアン



パラメーターを次の値で計算。



C₁ C₂ C₃

計算の結果, f_r, Π_{rr}, F_r は,

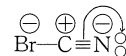
f_r の値から C₁ ⊖ 電子的 C₂ ⊕ 核的 C₂ ⊖ 電子的 .Π_{rr} の値から Π₃₃ > Π₂₂ > Π₁₁ となりイオンの反応性は C₃ の位置が先行と予想される。

尚 C₂C₃ 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 F₁ > F₃ > F₂ となりラジカル的の反応性は C₁ の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は,



電子の移動はなく C₂C₃ 間の C₁ C₂ C₃

M効果 E効果により C₃ が活性化されている点 [4] と同様。

反応の実施例^{2) 3)} は殆んどイオンの反応で,

1) KOH と反応させると KBr と KCN に分解。

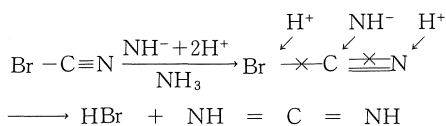
この機構も Cl-CN の場合同様。

NaOH の場合も同様。

2) K₂S と反応させると KCNS と KBr を生成。

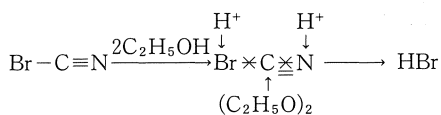
この反応も Cl-BN の場合と同様。

3) NH₃ と反応しシアナミドを生成。

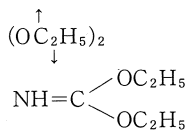


この機構も C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行

4) アルコールと反応しレミドエステルを生成。

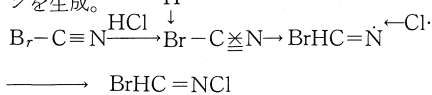


+ C₃ = NH



この機構も 2) 3) 同様 C₃ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。

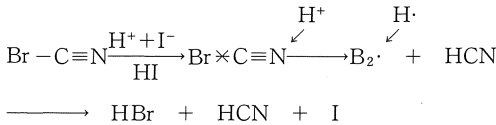
5) 無水 HCl と反応し N-クロロブROMメチレンイミンを生成。



→ BrHC=NCI

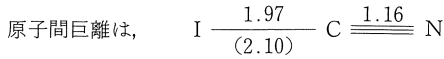
この反応は瓦斯状でラジカル的に C₁ へ H を吸収が先行

6) HI と反応し I と HCN, HBr を生成。

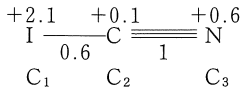


この機構も C_3 の \ominus 電子性により H^+ の吸収が先行。

[6] $\text{I}-\text{C}\equiv\text{N}$ ヨーカシアン



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 $\text{C}_1 \ominus$ 電子的 $\text{C}_2 \oplus$ 核的 $\text{C}_3 \ominus$ 電子的 Π_{rr} の値から $\Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$ となりイオンの反応性は C_3 の位置が先行と予想される。

尚 C_2C_3 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。

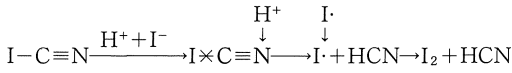
F_r の計算は略す。

この分子の原子の極性は, $\ominus \text{I} - \text{C} \equiv \text{N} \ominus$

前 Cl , Br のシアン化物同様 C_1 C_2 C_3
 π 電子の移動はなく C_2C_3 間の M 効果 E 効果による C_3 の活性化は Cl , Br の場合と同様。

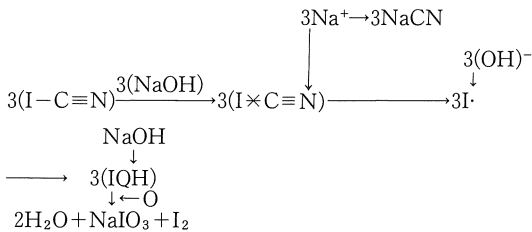
反応の実施例^{2) 3)} はイオンの反応が多く,

1) HI を作用させると HCN と I_2 を生成。



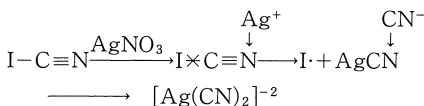
反応機構は Cl , Br の化合物同様 C_3 の \ominus 電子性により H^+ の吸収が先行。

2) NaOH 水溶液中で反応を起し NaCN , NaI , NaIO_3 を生成。



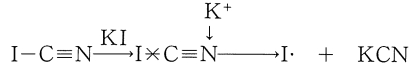
この機構も C_3 の \ominus 電子性により Na^+ の吸収が先行

3) AgNO_3 を作用させると $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-1}$ 錯塩を生成し AgI は生成せず。



この機構も 1) と同様。

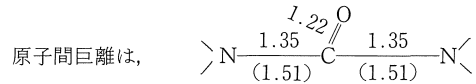
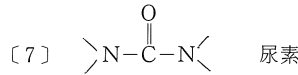
4) 分析用試薬として酸の存在で KI を加え I の遊離量を定量し $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の評定に使用。



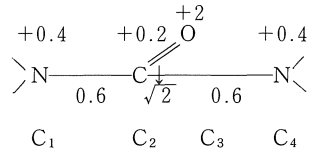
この機構も 1) と同様、この機構も 1) と同様。

以上 $\text{C}\equiv\text{N}$ のハロゲン化物では π 電子の移動はなく、 CN の M 効果 E 効果によって N 原子の活性化で反応性を先行する力を得る例である。

尿素系化合物



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 $\text{C}_1 \oplus$ 核的 $\text{C}_2 \ominus$ 電子的 $\text{C}_3 \ominus$ 電子的

$$\text{C}_4 = \text{C}_1$$

Π_{rr} の値から $\Pi_{11} = \Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は $\text{C}_1 = \text{C}_4$ の位置が先行と予想される。

尚 C_2C_3 の π 電子密度の分散率は大きい。

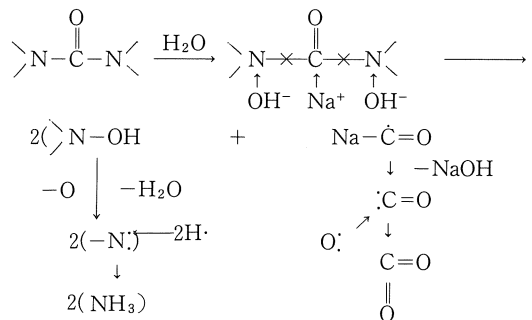
従ってラジカル反応性は可能と予想される。 F_r の値から $F_1 = F_4 > F_3 > F_2$ となりラジカル反応性も、 $\text{C}_1 = \text{C}_4$ の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は, $\oplus \text{N} - \overset{\ominus}{\text{O}} = \text{C} - \oplus \text{N}$

C_1C_4 の対電子一個が C_2 へ >C_1 C_2 C_3 C_4
 移動。その結果 C_1C_4 の N は \oplus 核性となり電子は M 効果の逆の効果を生じて活性を得て反応性を先行する事になると考えられる。

反応の実施例は^{2) 3)} 殆んどイオンの反応で,

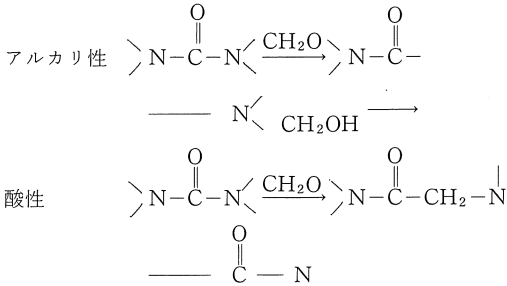
1) 希アルカリ水溶液中で加水分解すると NH_3 と CO_2 に分解。



反応機構は C₁C₄ の⊕核性により OH⁺ の吸収が先行

2) HCHO と反応しアルカリ性ではメチロール尿素を生成。

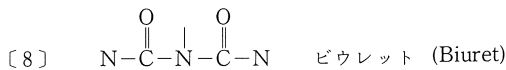
酸性ではメチレン尿素に変形し更にこの反応を繰返し樹脂化。



この反応は C₁C₄ の⊕核性により H⁺ を放出し生じたラジカルへ・CH₂O を吸収が先行。

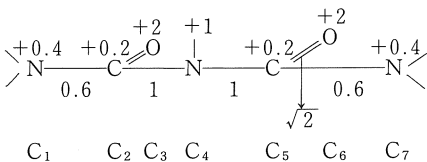
C₁C₄ の⊕核性による反応で BrO⁻, NO₃等の吸収反応例もあり。

以上 N-C= 系化合物における N の電子移動は M 効果の逆移動による活性化の例で可成り多い。



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,

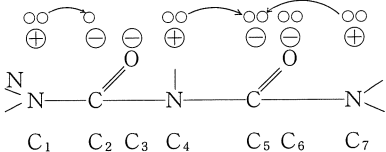
f₁ の値から C₁ ⊕核的 C₂ ⊖電子的 C₃ ⊖電子的
C₄ ⊕核的 C₅ ⊖電子的 C₆ ⊖電子的
C₇ = C₁

Π_{rr} の値から Π₁₁ = Π₇₇ > Π₄₄ > Π₂₂ = Π₅₅ > Π₃₃
= Π₄₄ となりイオンの反応性は C₁ = C₇ の位置が先行と予想される。

尚 C₂C₃ 及び C₅C₆ の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想される。F_r の値から, F₁ = F₇ > F₃ = F₆ > F₄ > F₂ = F₅ となりラジカル反応性は C₁ = C₇ の位置が先行と予想される。

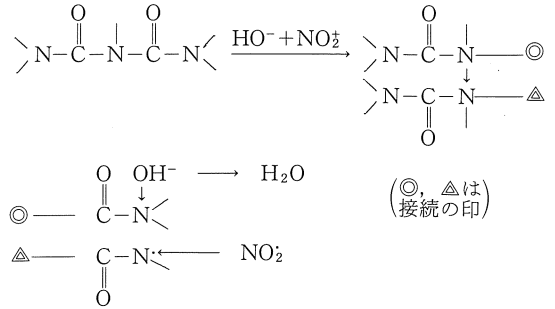
この分子の各原子の極性は, 電子移動によって極性の



変化。即ち C₁, C₃, C₇ の対電子の一個が C₂, C₄ へ移動 (前尿素と同様) によって C₁C₇ の N が活性化され ⊕核的の反応が先行と予想される。

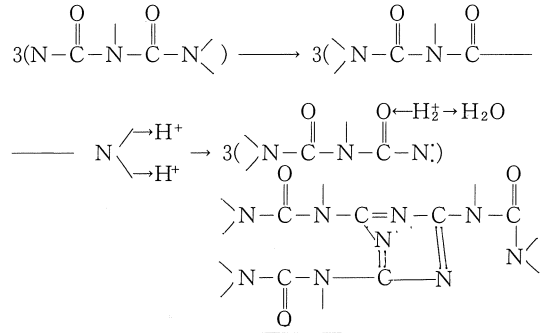
反応の実施例^{2) 3)} はイオンの反応が多く,

1) 混酸を作用させるとニトロ化。



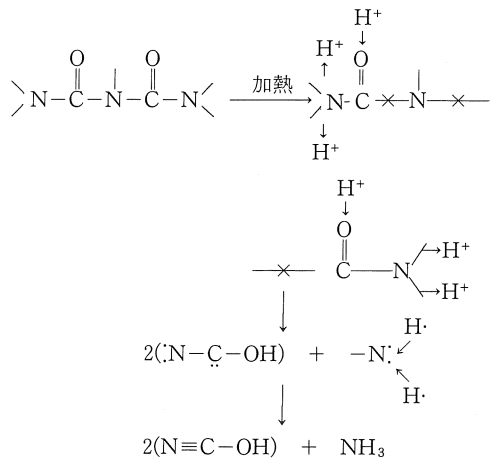
反応機構は C₁C₇ の⊕核性により OH⁻ の吸収が先行。

2) 加熱によりトリシアン尿素を作成。



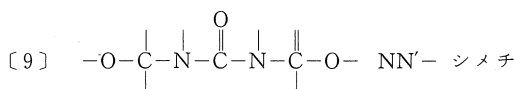
この機構は C₇ の⊕核性により 2H⁺ の放出が先行。

3) 融点付近まで熱すると NH₃ とシアン酸に分散。



この機構も C₁C₇ の⊕核性により 2H⁺ の放出が先行。

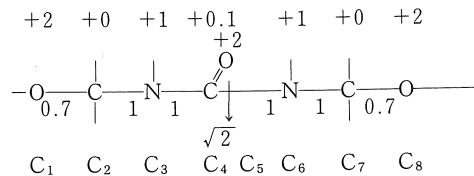
以上の外にも C₁C₇ の⊕核性によるイオンの反応例が認められるが略す。



ロール尿素

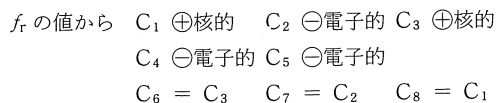
原子間距離は略す。

パラメーターを次の値で計算。



C₁C₂C₃ と C₈C₇C₆ は対象形。

計算の結果から f_r , Π_{rr} , F_r は,



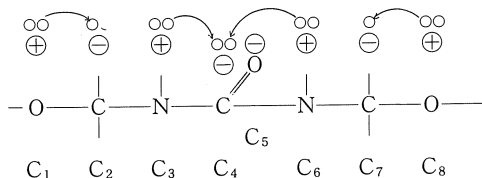
Π_{rr} の値から $\Pi_{11} = \Pi_{88} > \Pi_{33} = \Pi_{66} > \Pi_{22} = \Pi_{77} > \Pi_{44} > \Pi_{55}$ となりイオンの反応性は C₁ = C₈ の位置が先行と予想される。

尚 C₄C₅ の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応は可能と予想される。

F_r の値から $F_1 = F_8 > F_5 > F_3 = F_6 > F_2 = F_7 > F_4$ となりラジカル反応性は C₁ = C₈ の位置が先行と予想される。

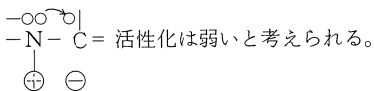
この分子の各原子の極性は電子の移動が多い。



即ち C₁C₈ の対電子の各一個が C₂, C₇ へ移動。

この二つの移動により活性化の大きい位置は C₁C₈ の \ominus で ⊕核性を示し M 効果により反応を先行すると考えられる。

尚 C₃C₆ の C₄ への移動は前述の通り M 効果の逆移動



これ等活性化強弱に就いては後で検討。

反応の実施例³⁾ は極めて少ない。

i) 濃塩酸の作用で C₁₈H₃₃O₁₂N₁₃ の塩化物。

ii) 希塩酸の作用で同様な組成の塩化物。

i) は安定な結晶。ii) は不安定な結晶。

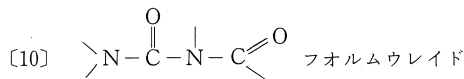
この反応は判然としないが恐らく C₁C₈ の ⊕核性によ

り H⁺ を放出し C₁C₈ は $\dot{\text{O}}^-$ となり $\cdot\text{Cl}$ をラジカル的に吸収する反応と $\dot{\text{O}}^-$ は 2H⁺ を吸収し H₂O を分離し

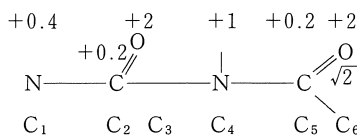
$\cdot\text{C—N—}$ を生成、ラジカル重合物を生成する反応とが進むと考えられる。

濃塩酸では重合が比較的規則的に進行。

希塩酸ではこの重合反応が規則的に進まず他の反応も並行的に進むと考えられる。



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 ⊖電子的
C₄ ⊖電子的 C₅ ⊖電子的 C₆ ⊖電子的

Π_{rr} の値から $\Pi_{44} > \Pi_{22} = \Pi_{55} > \Pi_{33} > \Pi_{66} > \Pi_{11}$ となりイオンの反応性は C₄ の位置が先行と予想。

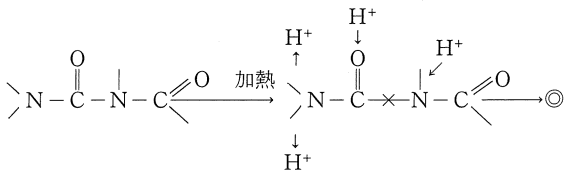
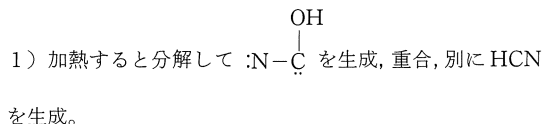
尚 C₂C₃ 及び C₅C₆ の π 電子密度の分散率はどれも小さい。従ってラジカル反応は困難と予想される。 F_r は略す。

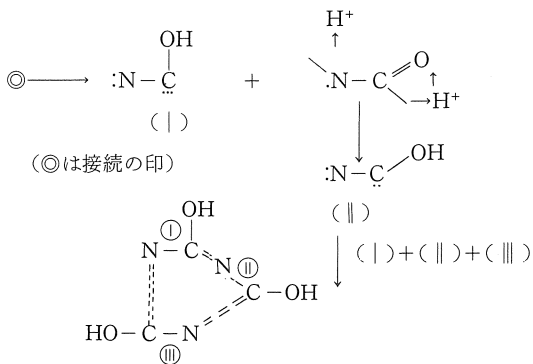
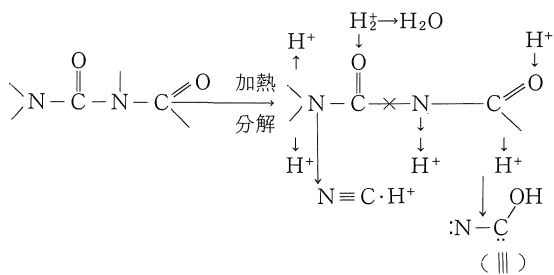
この分子の各原子の極性は $\oplus \oplus \ominus \ominus \ominus \ominus$
は C₁ の対電子の一個が C₅ に移動(途中原子を通

り) この移動は前述の様に M 効果の逆移動に相当し、その効果は余り大きくない。

一方 C₂C₄ の CN は M 効果によって N が活性化し反応性は C₄ の位置が先行と予想される。

反応の実施例³⁾ はイオンの反応で、

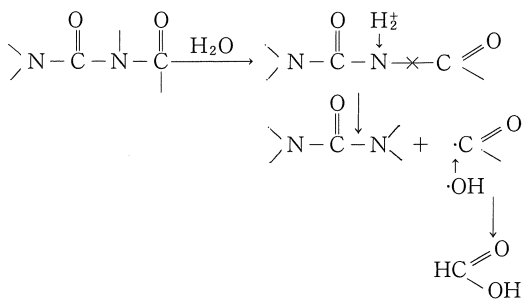




反応機構は C₄ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。更

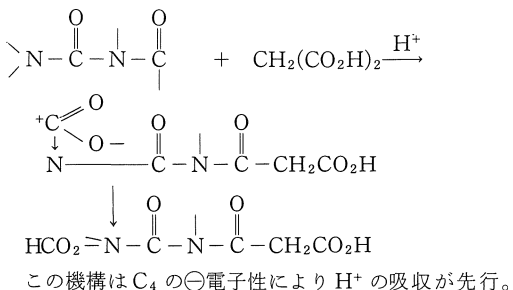
に N=C(O)OH を生成しそれが N=C(O)OH となりそれが 3 個重合。

2) 希硫酸で加水分解し蟻酸と尿素を生成。



この機構も C₄ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。

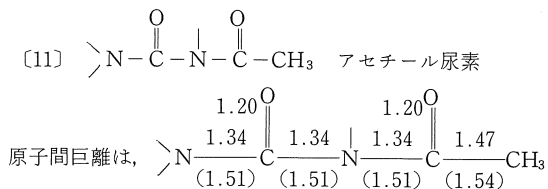
3) マロン酸と氷醋酸を加え熱するとフォルミールマロン酸を生成。



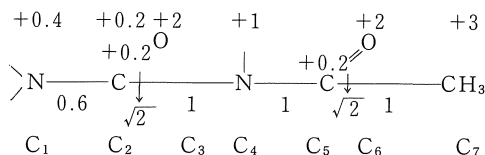
この機構は C₄ の ⊖ 電子性により H⁺ の吸収が先行。

(酸性で C₄ は閉じる)。

更に C₁ へ C(=O)O- を C₅ へ +CH₂CO₂H を吸収。



パラメーターを次の値で計算。



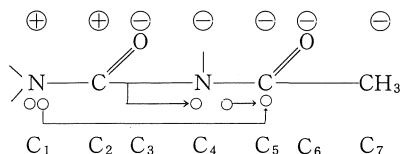
計算の結果 f_r, Π_{rr}, F_r は,

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

Π_{rr} の値から, Π₄₄ > Π₂₂ > Π₃₃ > Π₅₅ > Π₆₆ > Π₁₁ > Π₇₇ となりイオンの反応性は C₄ の位置が先行すると予想される。

尚 C₂C₃ 及び C₅C₆ 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,



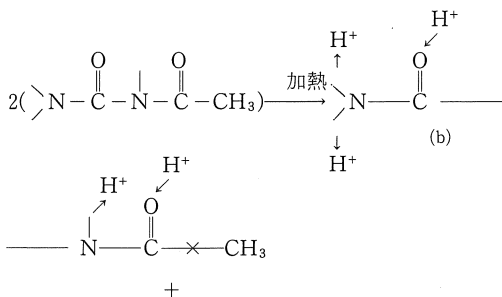
C₁ の対電子の一個が C₅ へ移動 (途中原子を通り) 然しこの N → C の電子移動は M 効果の逆移動で活性化の強さは弱い。C₂ C₄ C₅ C₇

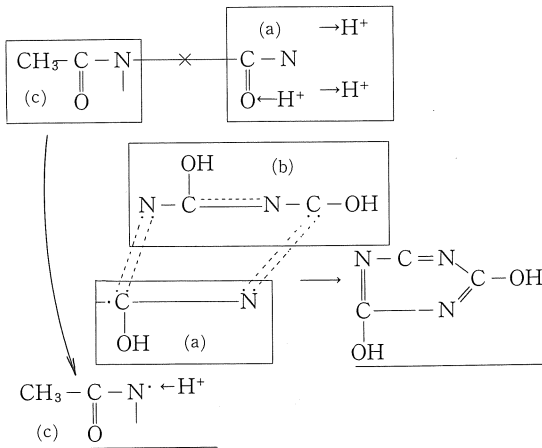
一方 C₂C₄ の -C(=O)N-C(=O)CH3 では C₄ は両側

から電子の押し出しにより活性化が強いと考えられ、結局 C₄ の位置が反応を先行と予想される。

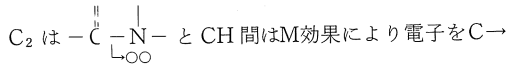
反応の実施例を挙げてると^{2) 3)},

加熱すると分解しアセトアミドとシアヌル酸を生成。

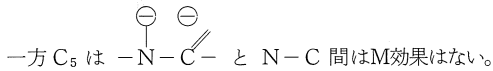




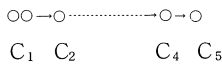
反応機構は C_4 は \ominus 電子性により H^+ を吸収し反応を先行。



N に変移し N は電子を受け活性化。

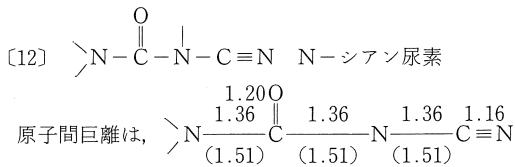


結局 C_4 の N は両側から電子の押し出しのため電子を放出する性質に変移し $N-C(=O)-N-C(=O)-OH$ の形と



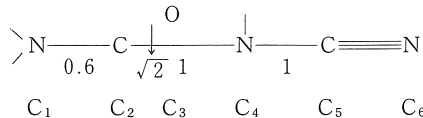
なり $\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{N}}$ とラジカル的に結合。

以上の様に C_4 は $-\overset{\ominus}{\text{N}}-$ の \ominus 電子性により H^+ を吸収する性質を持つものが両側の原子が電子を押し出す結果 C_4 は H^+ を放出する。



パラメーターを次の値で計算。

$+0.4 \quad +0.2 \quad +2 \quad +1 \quad +0.1 \quad +0.6$



計算の結果から f_r, Π_{rr}, F_r は、

f_r の値から、 $C_1 \oplus$ 核的 $C_2 \ominus$ 電子的 $C_3 \ominus$ 電子的
 $C_4 \oplus$ 核的 $C_5 \ominus$ 電子的 $C_6 \ominus$ 電子的

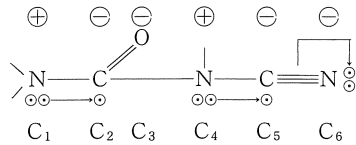
Π_{rr} の値から、 $\Pi_{66} > \Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{55} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は C_6 の位置が先行と予想される。

尚 C_5C_6 の π 電子密度の分散率は小さい。

然し C_2C_3 の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想される。 F_r の値から $F_1 > F_3 > F_6 > F_4 > F_5 > F_2$ となりラジカル反応性は 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 の結果から、



C_1 の対電子の一個 C_2 へ移動。

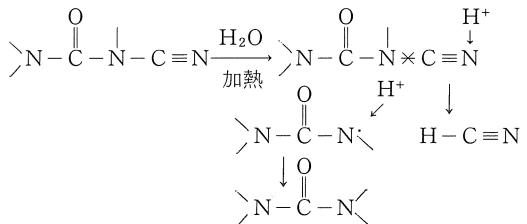
C_4 も同様に一個 C_5 へ移動。

C_5C_6 は π 電子一対 C_6 へ変移。

この内 C_1C_4 の移動は M 効果の逆移動でその効果による活性化は比較的弱いと考えられる。それに対し C_5C_6 の変移は M 効果は大きいと考えられ結局、反応性は C_6 の位置が先行すると予想される。

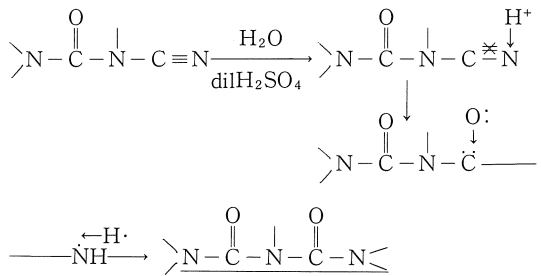
反応の実施例を挙げると $2^{1) 3)}$,

1) 加熱によって加水分解し尿素とシアン酸に分解。



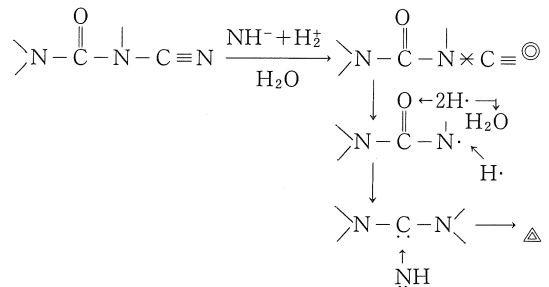
反応機構は C_6 の \oplus 電子性により H^+ の吸収が先行。

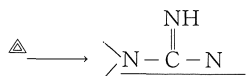
2) 希硫酸中で加熱するとビウレットを生成。



この機構も C_6 の \ominus 電子性により H^+ の吸収が先行。

3) NH_3 の作用でグアニジン生成。





この機構も C_6 の \ominus 電子性により H^+ の吸収が先行。

以上、尿素系化合物では $-\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{|}{\text{N}}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 等の CN 間の電子移動によって生じる M 効果 E 効果の大きい位置が反応性を先行する事が実施例によって認められる。

次報は CN, CNO 系の他の化合物に就いて検討。

参考文献

- | 著 名 | 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 |

(受理 昭和62年 1月25日)