

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18報)

浅 田 幸 作

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

Eighteenth Report

Kosaku ASADA

$\pi$  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  $\pi$  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<sup>1)</sup>) 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。

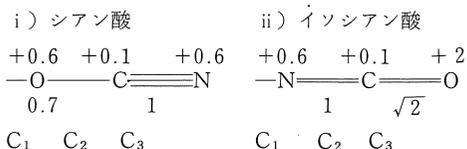
軌道	原子	性格	軌道	原子	性格
1S	H	⊕核性	3P	Al	⊕核性
0	He	0	"	Si	⊕核性
2S	Li	⊕核性	"	P	⊖電子性
"	Be	⊕ "	"	S	⊖ "
2P	B	⊕ "	"	Cl	⊖ " ( <sup>4P</sup> Br ⊖, <sup>5P</sup> I ⊖)
"	C	⊕ "	0	Ar	0
"	N	⊖電子性	4S	K	⊕核性
"	O	⊖ "	"	Ca	⊕ "
"	F	⊖ "	5P	Sr	⊕ "
0	Ne	0	"	Ba	⊕ "
3S	Na	⊕核性	以下略 (金属原子はすべて⊕核性)		
"	Mg	⊕ "			

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  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  に就いて

$f_r$  の値から

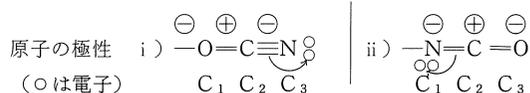
$C_1$  ⊖ 電子的  $C_2$  ⊕ 核的  
 $C_3$  ⊖ 電子的

$C_1$  ⊖ 電子的  $C_2$  ⊕ 核的  
 $C_3$  ⊖ 電子的

$\Pi_{rr}$  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

$\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$  と  
なり  $C_1$  の位置が先行と  
予想



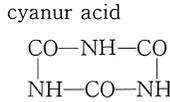
$\pi$  電子の移動は i) ii) 共になく CN 間の  $\pi$  電子が N に変移して N を活性化し反応性を先行する事が予想される。

尚  $C_2C_3$  間の  $\pi$  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<sup>2) 3)</sup>

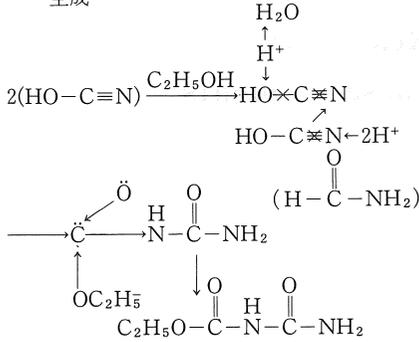
1) 150°C に加熱すると上下に分かれ  
下の部分                      上の部分

cyamelid  
(CHON)<sub>2</sub>



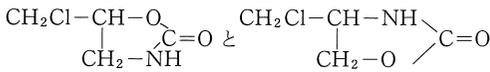
この互変異性体（シアン酸とイソシアン酸）は水溶液中では前者が又気体状態では後者が安定に存在する。

2) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を作用させるとアロファン酸エステルを生成



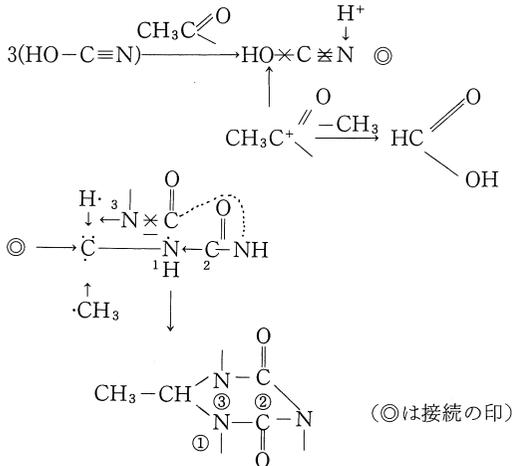
反応機構は C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H-C<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub> の吸収が先行更に C<sub>1</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> の吸収

3) CH<sub>2</sub>Cl-CH-CH<sub>2</sub> を加へ熱すると加水分解し



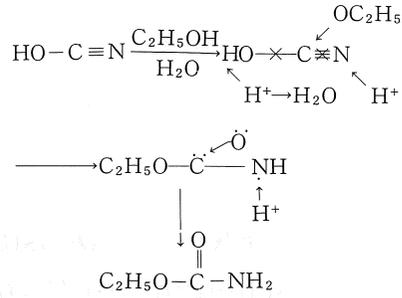
を生成、この機構も C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> の吸収が先行

4) 冷 CH<sub>3</sub>C(=O) を反応させるとトリクエン酸を生成



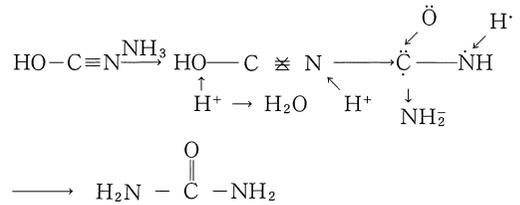
この機構も C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> の吸収が先行

5) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH と反応しカルバミン酸エステルを生成



この機構も C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> の吸収が先行

6) NH<sub>3</sub> と反応し尿素を生成

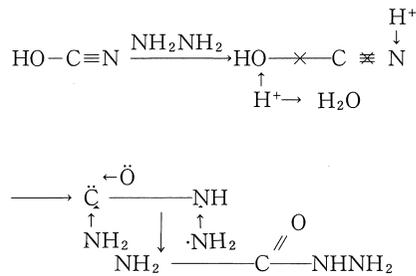


この機構も 5) と同様

7) RNH<sub>2</sub> と反応し尿素誘導体を生成

この機構も 6) と同様

8) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> と反応し H<sub>2</sub>N-C(=O)-NHNH<sub>2</sub> を生成



この機構も 6) と同様

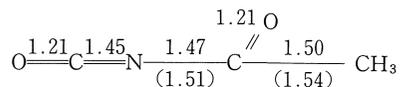
以上、-O-C≡N（シアン酸）では一応電子の移動は行われてはいないがM効果更にE効果（電子異性効果）も手伝って電子を変移する働きのためにN原子は強く ⊖ 電子性を表わし反応を先行する性質を持つ事になる。

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。

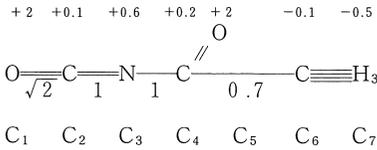
静的：元来原子間に分極される性質

動的：反応が始まるとき動的に分極される性質

[2] O=C=N-C(=O)-CH<sub>3</sub> アセチルイソシアネート  
原子間巨離



パラメーターを次の値で計算



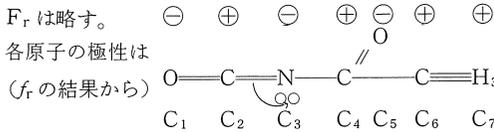
計算の結果  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は,

$f_r$  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)

$\Pi_{rr}$  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  $\text{C}_3$  の位置が先行と予想される。

尚  $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  の  $\pi$  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。

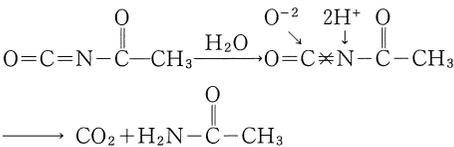


即ち電子の移動はない。然し前  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-$  同様 (原子は本来の性格を表わしている。本報初頭参照)

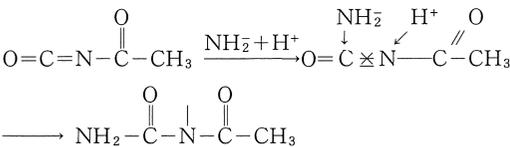
$\text{O}=\text{C}=\text{N}-$  の M 効果 E 効果のため N 原子は  $\ominus$  電子性に強く分極されており反応の先行性が予想される。

反応の実施例<sup>3)</sup> はイオンの反応で

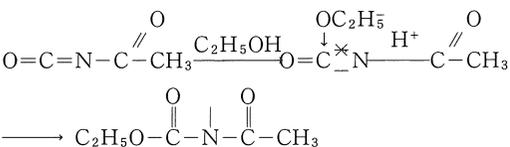
1) 水を加えると加水分解し  $\text{CO}_2$  と  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$  を生成



反応機構は  $\text{C}_3$  の  $\ominus$  電子性により  $2\text{H}^+$  を吸収が先行  
 2)  $\text{NH}_3$  ガスを通すとアセチル尿素を生成



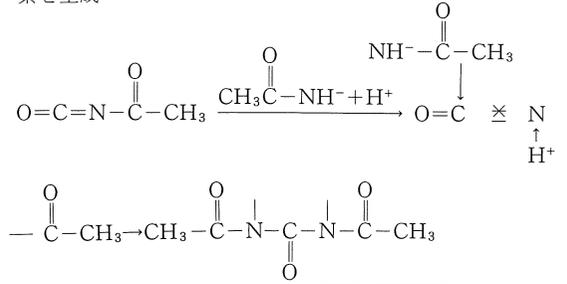
この機構も  $\text{C}_3$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{H}^+$  の吸収が先行  
 3) 無水 alc. と反応しアセチルウレタンを生成



この機構も 2) 同様  $\text{C}_3$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{H}^+$  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

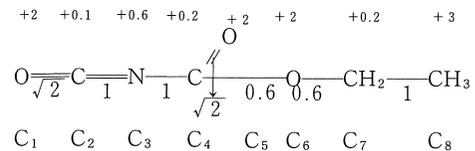


この機構も 2) 同様  $\text{C}_3$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{H}^+$  の吸収が先行

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



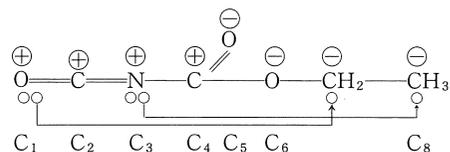
計算の結果  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は,

$f_r$  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  $\pi$  電子密度は極めて小さい。従って  $\Pi_{66}$ ,  $\Pi_{77}$ ,  $\Pi_{88}$  は省略。

$\Pi_{55}$  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  $\text{C}_1$  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  $\text{C}_3$  の位置が先行と予想される。

尚  $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  の  $\pi$  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)



$\text{C}_1$  の対電子の一個は  $\text{C}_7$  へ移動 } (共に途中の原子)  
 $\text{C}_3$  の対電子の一個は  $\text{C}_8$  へ移動 } (を通して移動)

この二つの電子移動の内  $\text{C}_3$  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

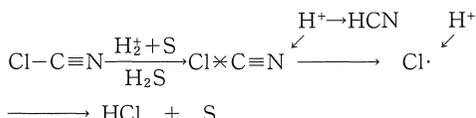


反応機構は C≡N がラジカル化し C<sub>3</sub> のラジカル的 ⊖



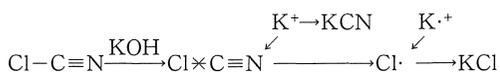
結合の促進剂的触媒。

2) H<sub>2</sub>S を反応させると HCl, HCN に分解。



この機構も C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> の吸収が先行

3) KOH を反応させると KCl と KCN に分解。



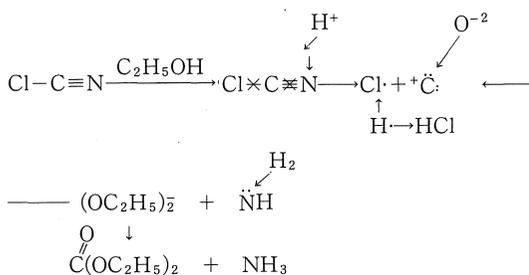
この機構も 2) 同様 C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により K<sup>+</sup> の吸収が

先行

4) K<sub>2</sub>S を反応させると KCNS と KCl を生成。

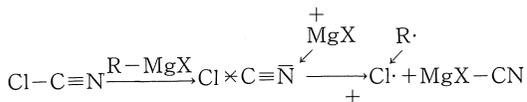
機構は 3) 同様。

5) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 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 C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> 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

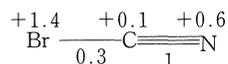


この機構も C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により MgX の吸収が先行

[5] Br-C≡N 臭化シアン



パラメーターを次の値で計算。



C<sub>1</sub>      C<sub>2</sub>      C<sub>3</sub>

計算の結果, f<sub>r</sub>, Π<sub>rr</sub>, F<sub>r</sub> は,

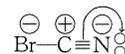
f<sub>r</sub> の値から C<sub>1</sub> ⊖ 電子的 C<sub>2</sub> ⊕ 核的 C<sub>2</sub> ⊖ 電子的 .Π<sub>rr</sub> の値から Π<sub>33</sub> > Π<sub>22</sub> > Π<sub>11</sub> となりイオンの反応性は C<sub>3</sub> の位置が先行と予想される。

尚 C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 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<sub>r</sub> の値から F<sub>1</sub> > F<sub>3</sub> > F<sub>2</sub> となりラジカル的の反応性は C<sub>1</sub> 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 C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 間の C<sub>1</sub> C<sub>2</sub> C<sub>3</sub>

M効果E効果により C<sub>3</sub> が活性化されている点[4]と同様。

反応の実施例<sup>2) 3)</sup> 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。

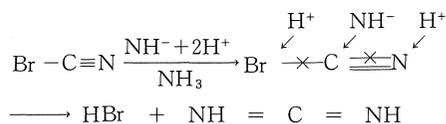
この機構も Cl-CN の場合同様。

NaOH の場合も同様。

2) K<sub>2</sub>S と反応させると KCNS と KBr を生成。

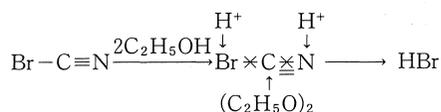
この反応も Cl-BN の場合と同様。

3) NH<sub>3</sub> と反応しシアナミドを生成。

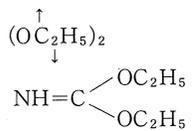


この機構も C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> の吸収が先行

4) アルコールと反応しレミドエステルを生成。

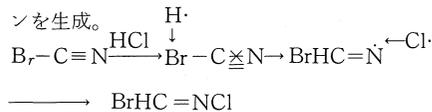


+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O = NH



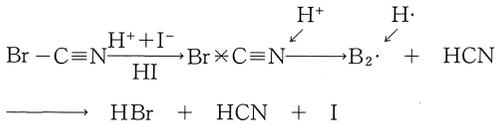
この機構も 2) 3) 同様 C<sub>3</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> の吸収が先行。

5) 無水 HCl と反応し N-クロロブROMメチレンイミンを生成。



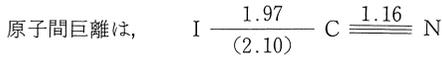
この反応は瓦斯状でラジカル的に C<sub>1</sub> へ H を吸収が先行

6) HI と反応し I と HCN, HBr を生成。

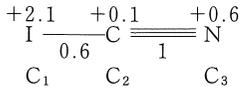


この機構も  $\text{C}_3$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{H}^+$  の吸収が先行。

[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  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  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  $\Pi_{rr}$  の値から  $\Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$  となりイオンの反応性は  $\text{C}_3$  の位置が先行と予想される。

尚  $\text{C}_2\text{C}_3$  の  $\pi$  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。

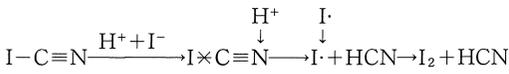
$F_r$  の計算は略す。

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

前  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  のシアン化物同様  $\text{C}_1$   $\text{C}_2$   $\text{C}_3$   $\pi$  電子の移動はなく  $\text{C}_2\text{C}_3$  間の  $\text{M}$  効果  $\text{E}$  効果による  $\text{C}_3$  の活性化は  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  の場合と同様。

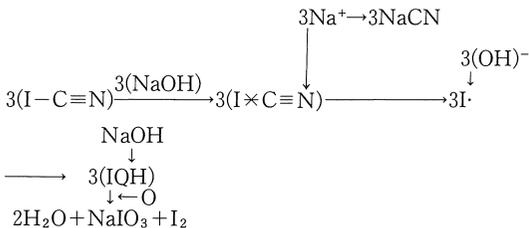
反応の実施例<sup>2) 3)</sup> はイオンの反応が多く,

1)  $\text{HI}$  を作用させると  $\text{HCN}$  と  $\text{I}_2$  を生成。



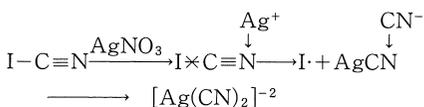
反応機構は  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  の化合物同様  $\text{C}_3$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{H}^+$  の吸収が先行。

2)  $\text{NaOH}$  水溶液中で反応を起し  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaIO}_3$  を生成。



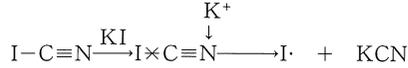
この機構も  $\text{C}_3$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{Na}^+$  の吸収が先行

3)  $\text{AgNO}_3$  を作用させると  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-1}$  錯塩を生成し  $\text{AgI}$  は生成せず。



この機構も 1) と同様。

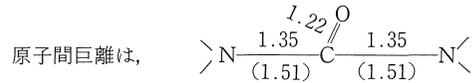
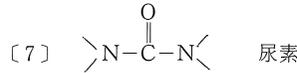
4) 分析用試薬として酸の存在で  $\text{KI}$  を加え  $\text{I}$  の遊離量を定量し  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の評定に使用。



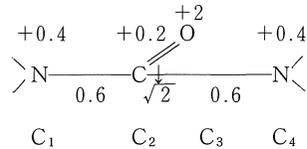
この機構も 1) と同様  $\text{C}_3$  の機構も 1) と同様。

以上  $\text{C}\equiv\text{N}$  のハロゲン化物では  $\pi$  電子の移動はなく,  $\text{CN}$  の  $\text{M}$  効果  $\text{E}$  効果によって  $\text{N}$  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  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  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

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

$\Pi_{rr}$  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  $\text{C}_2\text{C}_3$  の  $\pi$  電子密度の分散率は大きい。

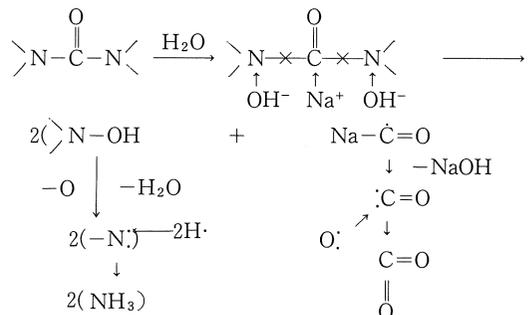
従ってラジカル反応性は可能と予想される。  $F_r$  の値から  $F_1 = F_4 > F_3 > F_2$  となりラジカル反応性も,  $\text{C}_1 = \text{C}_4$  の位置が先行と予想される。

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

$\text{C}_1\text{C}_4$  の対電子一個が  $\text{C}_2$  へ  $\text{>N} \text{C}_1 \text{C}_2 \text{C}_3 \text{C}_4$  移動。その結果  $\text{C}_1\text{C}_4$  の  $\text{N}$  は  $\oplus$  核性となり電子は  $\text{M}$  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<sup>2) 3)</sup> 殆んどイオンの反応で,

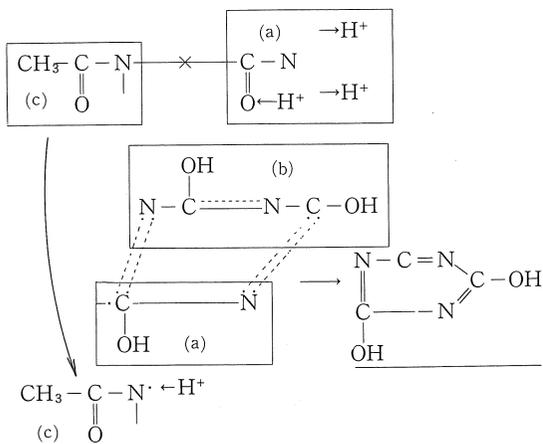
1) 希アルカリ水溶液中で加水分解すると  $\text{NH}_3$  と  $\text{CO}_2$  に分解。



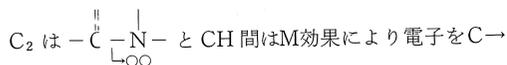








反応機構は  $C_4$  は  $\ominus$  電子性により  $H^+$  を吸収し反応を先行。



$N$  に変移し  $N$  は電子を受け活性化。



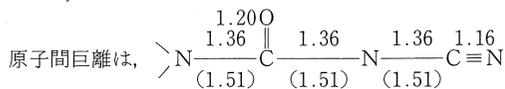
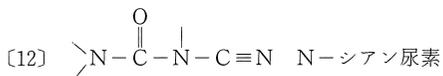
一方  $C_5$  は  $-\overset{\ominus}{N}-\overset{\ominus}{C}-$  と  $N-C$  間はM効果はない。

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  $N-C(=O)H-N-C(=O)H$  の形と



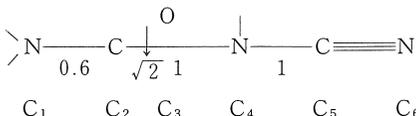
なり  $\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N$  とラジカル的に結合。

以上の様に  $C_4$  は  $-\overset{\ominus}{N}-$  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  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  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

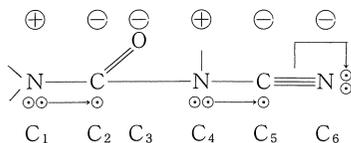
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{66} > \Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{55} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$  となりイオンの反応性は  $C_6$  の位置が先行と予想される。

尚  $C_5C_6$  の  $\pi$  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。

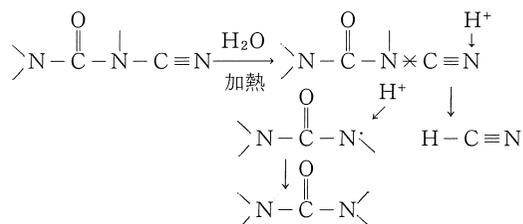
$C_4$  も同様に一個  $C_5$  へ移動。

$C_5C_6$  は  $\pi$  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。

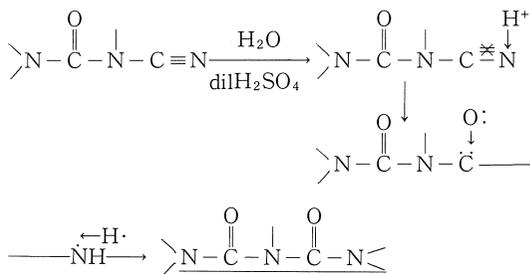
反応の実施例を挙げると  $2^{1)3)}$ ,

1) 加熱によって加水分解し尿素とシアン酸に分解。



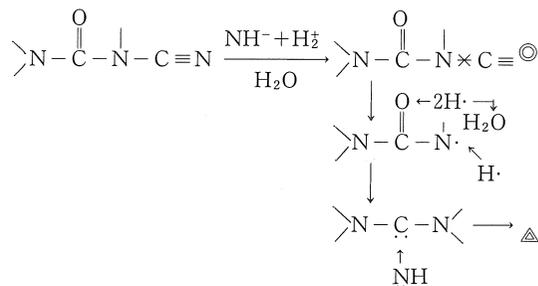
反応機構は  $C_6$  の  $\oplus$  電子性により  $H^+$  の吸収が先行。

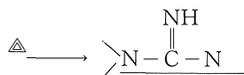
2) 希硫酸中で加熱するとビウレットを生成。



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  $\text{C}_6$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{H}^+$  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<br>編集委員会 | 化学大辞典 1~10巻   | 共立出版K.K.                                |
| 3) Beilstein      | Handbuch Der<br>Organischen<br>Chemie Vierte<br>Auflage | Deutschen<br>Chemischen<br>Gesellschaft |

(受理 昭和62年 1月25日)