

# 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)

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

(the 24th Report)

Kosaku ASADA

### Supplement

- 1) Relative electro negativity
- 2) Additional electrons
- 3) Reason on the applying of Hückel method
- 1) Relative electro negativity is the meaning of the electrons which are one-sided to atoms and those amounts are measured by sidywick those partialities of the electrons can apply to the directions of the ionic reactions
- 2) Additional electrons have two kinds
  - a) Remained electrons
  - b) Free electrons
- a) Remained electrons which one of pair electrons emits
- b) Free electrons which one electron acts free both electrons act samely as for the change of polarity of the atoms
- 3) Atomic distances between adjoining atoms (A,B) of  $\text{>C=C}^- \text{A-B}$ ,  $\text{N}\equiv\text{C-A-B}$ ,  $\text{A-B}^-\text{C=O}$ ,  $\text{A-B-N=O}$  etc. are smaller than the original distances and so can have the several quantities of the conjugating quality

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〔1〕 相対的電気陰性度 ( $\delta$ )

〔2〕 附加電力

〔3〕 Hückel 法適用の理由

前報までに Hückel 法の計算によって反応性指数  
即ち1) フロンティア電子密度 ( $f_r$ ) (極性を表わ  
す)

- 2) 自己分極率 ( $\Pi r$ ) (イオンの反応の先行  
位置の決定に利用)
- 3) 自由原子価 ( $F_r$ ) (ラジカルの反応の先  
行位置の決定に利用)

尚局在化エネルギー ( $L_r$ ) 超局在性 ( $S_r$ ) の値は  
共役炭素-炭素系化合物に適合する値で筆者の扱う  
異節化合物では不適合の値である事は了解出来計算  
をやめる事にした。

これ等の値を使って反応の種類 (イオン, ラジカ  
ル性) 反応の先行位置等を予想し実施例と可成り良  
く一致する事を認めた。

更に上の指数の外に反応を予想する要素として

〔1〕 相対的電気陰性度 (電子の片寄り)<sup>2)</sup>

〔2〕 附加電子 (原子の持つ軌道外に附加した電  
子)

この二項に就いて検討する。

〔1〕 相対的電気陰性度 ( $\delta$ )

電気陰性度に就いては前6, 7報で一部報告し主に Pauling の計算による値を利用しているが一方で Milliken は実験によって得た電気陰性度と一定の關係を持つ事が知られている。

Milliken は実験から中性原子 A, B の電気陰性度  $X_A, X_B$  は<sup>2)</sup>

$$X_A = \frac{I_P(A) + E_A(A)}{2} \quad X_B = \frac{I_P(B) + E_A(B)}{2}$$

$I_P(A), I_P(B)$  は  $A + B \rightarrow A^+ + B^-$  の解離に要するポテンシャルエネルギー

$E_A(A), E_A(B)$  は A, B の電気親和力

A 原子より B 原子が電子を引き易い (電気陰性度大) とすると必要なエネルギーは大となる。

即ち  $I_P(A) - E_A(B) < I_P(B) - E_A(A)$  となる

これを變形  $I_P(A) + E_A(A) < I_P(B) + E_A(B)$

電子を引き易い程 ( $I_P + E_A$ ) の値は大となる。

結局 B 原子が電子を引き易いので  $X_B$  (電気陰性度) 大となる。

この  $I_P(A), E_A(A)$  の値は実験可能な量である。

Milliken が各原子に就いて得た電気陰性度は

H	Li	Be	B	C	N	O	F
0.17	2.96	2.86	3.81	5.61	7.34	9.99	12.32
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	2.94	2.47	2.97	4.35	5.72	7.60	9.45

ここで筆者が必要なのは電気陰性度でなく原子間の相対的電気陰性度即ち電気陰性度の差に相当する値 ( $\delta$ ) である。

又一方 Sidywick の表から<sup>2)</sup>

$$\delta^- \quad \delta^+ \quad \mu \left( \frac{\text{双極子の能率}}{\text{原子間の距離}} \right) e \left( \frac{\text{分極の値}}{\text{電子の}} \right) \delta = \frac{\mu}{\ell \times 4.80} \left( \frac{\text{電子の片寄り}}{\text{相対的電気陰性度}} \right)$$

( $1D = 10^{-10} \text{ cmesu } \text{ \AA} \times 10^{-10} \text{ e.s.u}$ )

H-C	0.20	1.14	0.18	0.04
H-N	1.3	1.03	1.20	0.25
H-O	1.51	1.07	1.50	0.31
H-F	1.80	1.00	1.80	0.41
H-P	0.55	0.24	0.44	0.10
H-S	0.80	1.28	0.60	0.10
H-Cl	1.03	1.27	0.81	0.17
H-Br	0.78	1.41	0.55	0.12
H-I	0.38	1.61	0.24	0.25
C-N	0.40	1.48	0.30	0.06

C≡N	3.30	1.15	2.90	0.61
C-O	0.90	1.47	0.60	0.13
C=O	2.50	1.27	2.00	0.41
C-S	1.20	1.83	0.70	0.15
C=S	3.00	1.59	1.90	0.40
C-F	1.50	1.45	1.03	0.22
C-Cl	1.70	1.74	1.60	0.21
C-Br	1.60	1.90	0.80	0.17
C-I	1.40	2.12	0.70	0.15
N-O	0.50	1.41	0.40	0.08
N=O	1.90	1.21	1.60	0.34

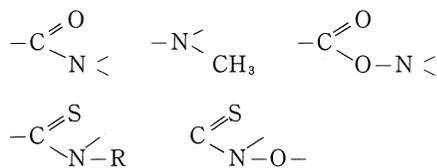
この ( $\delta$ ) の値は電子の一部が一方へ片寄った量を示す。従って電子 1 個が一方へ片寄った場合は  $\delta = 1$  (即ち 100%) となる。

この得られた相対的電気陰性度は Hückel 法で得られた  $C_r$  の値から計算される静的反応性指数と共に反応機構の検討に取入れられるべきであるが従来はそれを極性即ち  $\oplus \ominus$  性で取扱うのみでは極めて物足りぬ様に見える。

この点に就いては更に一層の数字的な解析が望ましい問題と筆者は考える。

例えば原子の複雑に結合した原子団 (基) の総合的な電子の片寄りの数字的な表現は出来ぬ現在である。

例を上げると  $-\text{CH}_3$  では各原子が  $\oplus$  性のため問題がないが



等  $\oplus \ominus$  性の混合した原子の混合を数字で電子の片寄りが計算される事が望ましい。

この相対的電気陰性度 ( $\delta$ ) も隣接の原子又は原子団 (基) の極性によって種々の変化が起きる。

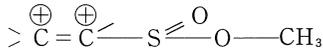
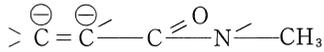
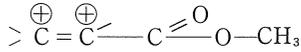
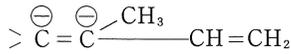
例えば  $> \text{C} = \text{C} <$  では本来電子の片寄りはないが隣接の原子又は原子団によって電子の片寄りが起きる。

例を上げれば



又隣接の原子又は基の極性が弱い場合は片寄りばかり起きず同極で⊖又は⊕性を保つ場合もある。

例えば



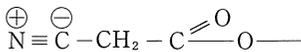
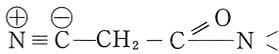
又  $\text{N} \equiv \text{C} - (-\text{C} \equiv \text{N})$  では本来電子の片寄りがある

あり  $\text{N} \equiv \text{C} - (-\text{C} \equiv \text{N})$  と極性化した形を持つが隣接の原子又は基の極性により逆転又は同極の形を示す。

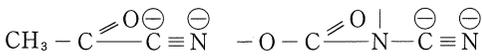
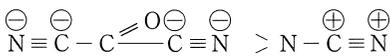
例えば



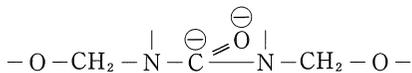
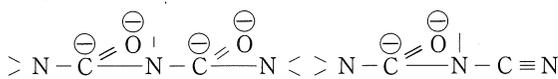
附加する基によって逆転



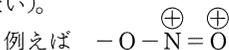
又同極中性となる形



又  $> \text{C} = \text{O}$  では本来  $> \text{C} = \text{O}$  と極性化しているが隣接の原子又は基により同極中性の形 (逆転の場合はない) 例えば

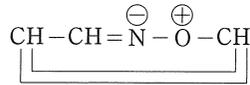
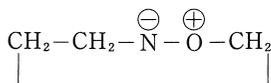


又  $-\text{N} = \text{O}$  では本来  $-\text{N} = \text{O}$  と極性化しているが附加基によって同極中性化の形となる (逆転の形はない)。



但し環状化合物の場合は逆転も起る。

例えば



## 〔2〕 附加電子

電子には原子の持つ軌道に所属するものと軌道外に附加した電子 (実際には最も外の軌道に縮重の形で附加するものと考え) と二種あり、ここで対照となるのは後者の軌道外に附加するものを指すがこれにも次の各種がある。

### 1) 転移電子

この電子は二重結合のπ電子が一方へ転移したものの例えば

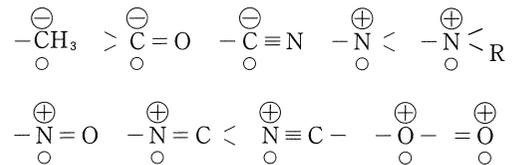


この転移した電子は活性が強く反応を先行する力を持っている。

### 2) 自由電子

自由電子とは電子1個が1個の原子を飛び出し他の原子に挿入即ち孤立電子と原子に対電子として存在していたものがその内の1個が飛び出し残された電子即ち残留電子がある。

孤立電子の例としては

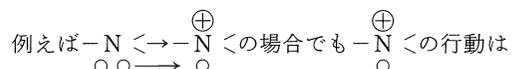


これ等は極性の表現は原子の本質の反対を示しているが反応する性質も反対の極性で働く事が殆んど反応である。

例えば  $\text{N} \equiv \text{C} -$  では  $-\text{C} \equiv \text{N}$  と  $\text{C} \rightarrow \text{N}$  へ転移が進み反応もCの⊕核性反応で又  $-\text{N} <$  は⊖陰性反応を示すが  $\text{N} \equiv$  の⊕核性  $\equiv \text{C} -$  の⊖電子性となると

弱い力でも逆のNは⊕性にCは⊖性を示しπ電子は  $\text{N} \rightarrow \text{C}$  に転移する事になり反応もNの方は⊕核的Cの方は⊖電子的反応が先行する事となり孤立電子の働きは極性を逆転させる重要な役目を果している。

残留電子は原子が持っていた対電子の1個を失って生じた1個の電子で上の孤立電子とは生成の原因は異なるがやはり同じ孤立電子と見なす事が出来その性質行動も上の孤立電子と同様と考えられる。



$\ominus$   
 $-N <$  の  $\ominus$  電子性が  $-N <$  の  $\oplus$  核性にかわり  $\oplus$  核的  
 反応を先行する力を持っていると考えられる（力には差が考えられる）。

この自由電子の内軌道外に飛び込んだ電子は軌道との関係は恐らく縮重の形で軌道に入ると考えられるがもし入れない様な場合はどうかの問題に就いては解明出来ないと考えられる。

筆者は電子のこのような種々の問題に対して未だ疑問を持つものであるが、以上で一先この命題の検討を終り次の機会に言及する事とする。

### 〔3〕 Hückel 法適用の理由

$>C=C<$ ,  $N\equiv C-$ ,  $C=O$ ,  $N=O$  等  $\pi$  電子を持つ化合物では何%かの共役性は認められる。

それは二重結合に隣接の原子間距離<sup>3)</sup>が一重結合の距離よりも短い事から当然考えられる事である。

従って何%かは共役性を持つ化合物として取扱う事が可能との考えに基いてこの方法を適用したもので少し飛躍し過ぎた点もあり不合理な所も認められるが敢えて大胆に適用を試みた報告で読者の批判を仰ぐ次第である。

### 参考文献

- | 著者                        | 書名   | 発行所  |
|---------------------------|--|--|
| 1. 米沢貞次郎<br>外             | 量子化学入門(上)  | 化学同人   |
| 2. 井本 稔                   | 有機電子論(I)   | 共立出版K.K  |
| 3. H.J.M.BOW<br>BOWEN etc | TABLES OF<br>INTERATOMIC<br>DISTANCES<br>AND CONFIGURATION<br>IN MOLECULES<br>AND IONS | LONDON<br>THE CHEMICAL<br>SOCIETY<br>BURLINGTON<br>HOUSE W.I<br>1958 |

(受理 平成元年 1 月 25 日)