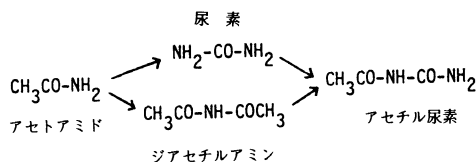
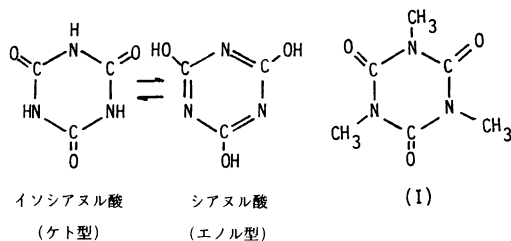


交互隣接したカルボニル基と窒素原子より成る共役系の安定性

カルボニル基($>C=O$)とN原子が隣接して存在するアミド分子では、互に共役しているC=O基の π 電子とN原子の孤立電子対の間の分子内相互作用で電子の非局在化を生じ、中間のC-N結合が2重結合性を帯びます。この相互作用による安定化の大きさは、ケトンのC=OとアミンのN原子を基準にして見積ると 82 kJ mol^{-1} にもなります(1984年の本レポートNo. 1, p. 84参照)。このような共役系が鎖状に延びた時、あるいは環状体を形成した時、安定化の程度がどのように変化するかを調べるのが本研究の目的です。アセトアミドを出発点にして、 $>C=O$ あるいは $-NH_2$ を交互に結合して得られる鎖状分子は次の通りです。



このうち、ジアセチルアミンは精製が困難で高精度測定が無意味ですので割愛し、文献値が存在しないアセチル尿素的の測定を行ないました。環状体で最も簡単な構造をもつ物質はイソシアヌル酸ですが、この物質は結晶中ですらシアヌル酸との間でケト-エノル型互変異性を示し、分子のアイデンティティが失われており、気体状態での異性体存在比も明らかではありません。

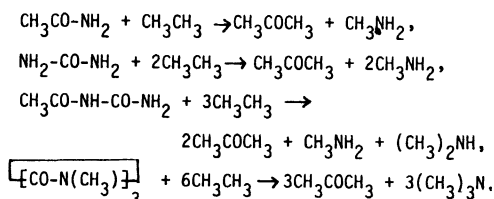


そこで、互変異性平衡による分子構造の不確定性がない最も単純な分子として、イソシアヌル

酸トリメチル (I) を選びました。

アセチル尿素とイソシアヌル酸トリメチルは燃焼熱測定を行なって、それぞれ結晶状態の標準生成エンタルピーを決定し、昇華熱測定を行なって、気体状態の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(g)$ を導きました。

各分子の安定化エネルギーは次のような、エタンによるC-N結合の気相開裂反応の標準反応エンタルピー $\Delta_f H^\circ(298)$ として見積りました。



これらの反応では開裂したC-N結合、C-C結合(エタン分子の)と同数のC-N結合、C-C結合が生成しています(等結合反応)。従って、その反応エンタルピーは $>C=O$ とN原子の隣接による分子の安定化を見積るためのよい尺度となります。安定化エネルギー E_{stb} と分子内のC-N結合数 n_b の関係は図1に示すように、鎖状分子は直線関係となり、イソシアヌル酸トリメチル($n_b=6$)の安定化エネルギーは $n_b=6$ の鎖状体の値(補外値)よりやや小さい値となります。すなわち、少なくとも六員環形成による余分の安定化は存在しないと結論されます。これは、同じく π 電子共役系である共役ポリエン炭化水素では、六員環分子のベンゼンが鎖状体からの計算値を超える安定化を示す事実(Dewar型共鳴)とは対照的です。

上記のエタンによる分解反応の内容をもう少し詳細に検討しますと、次の2つの側面をもつことがわかります。① $>C=O$ の π 電子とN原

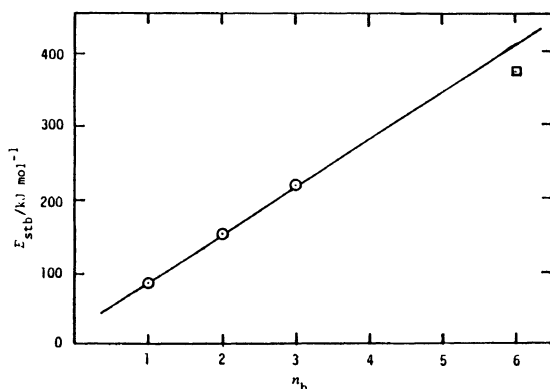


Fig. 1 Thermochemical stabilization energies vs. number of C-N bonds plot. Circles and square denote linear and cyclic molecules, respectively.

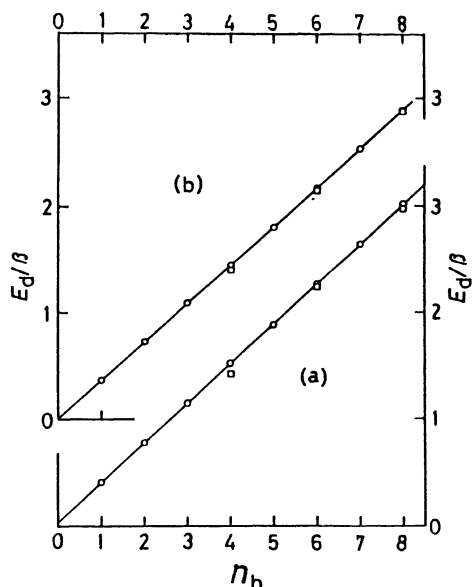


Fig. 2 Delocalization energies vs. number of C-N bonds plot for two different sets of heteroatom parameters. Circles and squares denote linear and cyclic molecules, respectively. β is the resonance integral.

子上の孤立電子対の分子内相互作用の消失と② σ 結合の性格の変化: $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N} + \text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3) \rightarrow \text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3) + \text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$.

Hückel 分子軌道法によって算出される π 電子の非局在化エネルギーは、今の場合、孤立した C=O 基と N 原子を相互作用させた時のエネルギー変化の π 電子部分を表わしており、その符号をかえたものは上記①の寄与に相当します。 $>\text{C=O}$ と N 原子が交互隣接する鎖状およ

び環状分子について、2種類の異なるヘテロ原子パラメーターを用いて非局在化エネルギー E_d を算出し、 C-N 結合数 n_b に対してプロットしたのが図2です。鎖状分子の E_d は n_b の一次関数として表われ、六員環分子の E_d は $n_b = 6$ の鎖状体に非常に近い値を示しています。もし、上記の②の寄与が、各 C-N 結合について等しい大きさであるとすれば、①と②の寄与の和である熱化学的安定化エネルギー E_{stb} は鎖状体について n_b に関する一次関数で表われ、六員環分子についても余分の安定化は存在しないことが説明されます。

イソシアヌル酸トリメチルについてHückel分子軌道法によるDewar型共鳴エネルギーの計算を、Hess-Schaadの方法と相原淳一氏(静岡大)のグラフ理論に基づく方法の両者で行なった結果、いずれも共鳴エネルギーはゼロで、この物質は「非芳香族的」(non-aromatic)であることが示され、上の結論と合致しました。

半経験的分子軌道法の一つであるMINDO/3

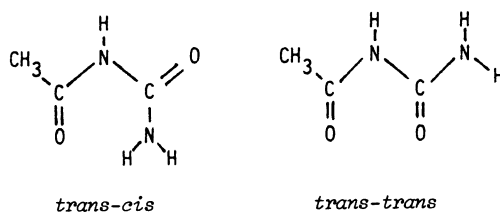


Fig. 3 Conformers of acetylurea.

法に基づいて、分子構造最適化を伴う分子エネルギーの計算を行ない、イソシアヌル酸トリメチルの分子骨格が平面状の等辺六角形であることがわかりました。また、アセチル尿素分子の最も安定な配座は図3に示す *trans-cis* 配座で、この配座のエネルギーは *trans-trans* 配座のそれより 11 kJ mol^{-1} も低くなり、分学的知見と一致します。しかし、この事実を考慮しても、イソシアヌル酸トリメチルの安定化エネルギーに関する上記の結論は変わりません。

参考文献

A. Imamura, S. Murata and M. Sakiyama, Submitted to *J. Chem. Thermodyn.*

M. Sakiyama, N. Kuriyama, A. Imamura and S. Murata, Submitted to *Bull. Chem. Soc. Jpn.*