

交互隣接したC=O基とN原子をもつ脂肪族化合物の原子化エンタルピー

π 電子共役をふくむ有機分子の原子化エンタルピーを定量的に説明する半経験的分子軌道法理論にHess-Schaadの方法があります。

それによれば、原子化エンタルピー $\Delta_a H$ は σ 結合エネルギー $E(\text{bond})$ の和とHückel MO法の π 結合エネルギー B_π との差として与えられます。

$$\Delta_a H = \sum E(\text{bond}) - B_\pi \cdots \cdots (1)$$

$\Delta_a H$ にはその他に π 電子共役に伴う結合圧縮の寄与が含まれますが、HessとSchaadは共鳴積分 β をパラメーターとして扱って、これを B_π に吸収させました。

本研究はHess-Schaadの方法を隣接したカルボニル基とN原子をもつ脂肪族分子に適用し、多数の化合物について原子化エンタルピーの解析を行なったものです。

まずHessとSchaadが決めたヘテロ原子パラメーターを用いて、CO-N共役系の40個の分子についてHückel MO法の計算を行ない、 π 結合次数と位置の関係から π 結合を分類し、これに基づいて非環状分子の π 結合エネルギー B_π を加成則に基づいて再現するための結合寄与項を表1のように決めました。結合部位の名称を図

Table. 1 Bond contribution values B_π (C-N) and B_π C=O) to total π -bonding energy B_π of acyclic molecules. Parenthesized values are those for C-N bonds involving a branching nitrogen atom. For classification of bonds, see Fig. 1.

Bond	$B_\pi(\text{bond})/\beta$	Position	$B_\pi(\text{C=O})/\beta$
C-N, amide	0.374	Amide	1.992
C-N, out ^{a)}	0.367(0.360)	Terminal	1.992
C-N, int ^{b)}	0.360(0.352)	Internal	1.992

a) Outermost C-N bond. b) Internal C-N bond.

1で説明してあります。注目されるのは、 $B_\pi(\text{C-N, out})$ が $B_\pi(\text{C-N, amide})$ と $B_\pi(\text{C-N, int})$ の平均値に等しいことと、 $B_\pi(\text{C=O})$ が部位によらず一定の値をとることです。

次に原子化エンタルピーを説明するための σ

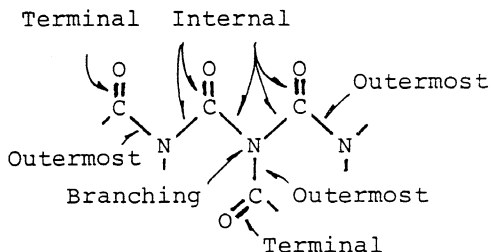


Fig. 1 Classification of bonds and atoms. Hydrogen atoms or alkyl groups bonded to terminal carbon or nitrogen atoms are not shown.

結合エネルギー項 $E(\text{bond})$ を決めます。まず、 $E(\text{C-C})$ と $E(\text{C-H})$ には直鎖アルカンの値を用います。 π 電子あるいは孤立電子対の電子を原子記号の上の・印で表わすと、 $E(\text{C-H})$, $E(\text{C-C})$, $E(\text{C-O})$ をアセトン、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドから決めようとしたのですが、アセトアルデヒドは今回のスキームでは他の2者の平均構造として表現されますので、一義的には決まりません。そこで、 $E(\text{C-C})$ をパラメーターとして取扱いました。

あと残された結合は、 N-H , N-C , CO-N 共役部分の C-N , C-O ですが、 C-N は π 結合にならって、amide, int, outの3種に分類し、 $E(\text{C-N, out})$ が $E(\text{C-N, amide})$ と $E(\text{C-N, int})$ の平均値に等しく、 $E(\text{C-O, conj})$ は結合の位置によらず一定と仮定します。表2の分子のうち、アセトアミド、尿素、アセチル尿素、N-ブチルアセトアミド、メチルアミンのデータを用いて、 $E(\text{bond})$ の値を決めました。得られた結果を表3に示します。この表の値は $E(\text{N-H})$, $E(\text{C-N})$ 以外は $E(\text{C-C}) = 347.7 \text{ kJmol}^{-1}$ に対応する値です。 $E(\text{C-C})$ がXだけ変化すると、 $E(\text{C-N, amide})$, $E(\text{C-N, out})$, $E(\text{C-N, int})$, $E(\text{C-H})$ はXだけ変化し、 $E(\text{C-O})$ と $E(\text{C-O, conj})$ は $(-2X)$ だけ変化します。今回の分子は C=O 1個当り、 C-C 結合2個か、 C-N 結合2個か、 C-C 結合と C-N 結合各一個ずつを必ず伴いますので、 $E(\text{C-C})$ の値が変わっても $\Delta_a H$ に影響はありません。

Table. 2 Atomization enthalpies and its components according to equation (1). B_π : π -bonding energy, $E(\text{Bond})$: σ -bond contribution term, and E_{destab} : destabilization energy.

Compound	$\Delta_a H(\text{exp})$ kJ mol ⁻¹	$-B_\pi$ kJ mol ⁻¹	$\Sigma E(\text{Bond})$ kJ mol ⁻¹	E_{destab} kJ mol ⁻¹
CH ₃ NH ₂	2302.3 ± 0.8	0	2302	0
(CH ₃) ₂ NH	3450.6 ± 1.3	0	3460	9
(CH ₃) ₃ N	4608.4 ± 1.6	0	4619	11
(CH ₃) ₂ CO	3924.5 ± 1.5	254.9	3671	1
CH ₃ CHO	2720.6 ± 1.0	254.9	2465	-1
H ₂ CO	1510.4 ± 0.7	254.9	1258	3
CH ₃ CONH ₂	3483.5 ± 1.3	302.8	3181	0
NH ₂ CONH ₂	3029.0 ± 2.3	349.1	2679	-1
CH ₃ CONHCONH ₂ ^{a)}	5329 ± 3	650.0	4680	1
CH ₃ CH ₂ CONH ₂	4656.7 ± 1.5	302.8	4354	0
CH ₃ (CH ₂) ₂ CONH ₂	5828.7 ± 2.1	302.8	5528	2
CH ₃ (CH ₂) ₃ CONH ₂	6993.7 ± 2.5	302.8	6701	10
CH ₃ (CH ₂) ₄ CONH ₂	8180.6 ± 3.2	302.8	7875	-3
CH ₃ (CH ₂) ₆ CONH ₂	10523.9 ± 4.7	302.8	10222	0
HCON(CH ₃) ₂	4589.5 ± 2.4	302.8	4291	4
CH ₃ CONH(CH ₂) ₃ CH ₃	8160.6 ± 3.4	302.8	7860	2
(CH ₃ CO) ₂ NH	5787.9 ± 2.2 ^{b)}	604.0	5182	-2
(CH ₃ CO) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃	10448.8 ± 4.0	604.0	9861	16
(CH ₃ CO) ₃ N	8032.3 ± 2.9	903.2	7146	17
$\text{[CO-N(CH}_3\text{)]}_3$	9017.2 ± 3.3	1040.9	7975	-1
[CO-NH]_3 ^{c)}	5630.0 ± 2.8	1040.9	4497	90
$\text{[CO-N(CH}_2\text{)]}_3$	7666.0 ± 3.0	302.8	7382	19

a) *Trans-trans* conformer. b) Recalculated value. c) Crystalline state.

Table. 3 σ -Bond contribution terms. For classification of the bonds, see Fig. 1 and the text.

Bond	$E(\text{bond})$ kJ mol ⁻¹	Bond	$E(\text{bond})$ kJ mol ⁻¹
$\text{C}-\ddot{\text{N}}$	301.0	$\text{C}-\ddot{\text{N}}, \text{amide}$	358.7
$\ddot{\text{N}}-\text{H}$	381.0	$\text{C}-\ddot{\text{N}}, \text{out}$	340.5
$\text{C}-\text{C}$	347.0*	$\text{C}-\ddot{\text{N}}, \text{int}$	322.2
$\text{C}-\text{H}$	379.0	$\text{C}-\text{O}, \text{conj}$	474.1
$\text{C}-\text{O}$	500.0		

* Tentatively assigned.

表3のデータから明らかなように、 $\text{C}-\ddot{\text{O}}$ σ 結合は π 電子共役の結果、結合が弱化しています。これとうらはらに $\text{C}-\text{N}$ σ 結合は強化されると期待されますが、共役部分の $E(\text{C}-\ddot{\text{N}})$ が $E(\text{C}-\text{C})$ の値に依存する為、定量的な結論は出せません。共役部分の $\text{C}-\ddot{\text{N}}$ σ 結合については、 E

$(\text{C}-\ddot{\text{N}}, \text{amide}) > E(\text{C}-\ddot{\text{N}}, \text{out}) > E(\text{C}-\ddot{\text{N}}, \text{int})$ の関係が成立ち、 π 結合と合わせた結合全体として、 $\text{amide} > \text{out} > \text{int}$ の関係が成り立つことがわかります。

表3から明らかなように、N置換アルキルアミド類の $\Delta_a H$ は正しく再現されています。CO-N-CO骨格をもつジアセトアミドも同様です。N-ブチルジアセトアミド、トリアセトアミドの不安定化エネルギーはN原子に結合した三つの基の立体障害によるものと判断されます。イソシアヌル酸トリメチルに環の歪エネルギーはありません。

参考文献

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