

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11報)

浅 田 幸 作

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

Eleventh Report

Kosaku ASADA

1st Section

Relation between Index of Wave

Function and Index of Reactivity

Index of Reactivity is calculated from Index of Wave Function Calculated by LOAO-MO method. Index of Reactivity (fr) (Sr) (π_{rr}) (Fr) and (Lr) are expected the Kinds and Intensities of Reactions

2nd Sectcon.

Reactivity of Non-conjugate Molecules Charactor of Reactivity of Non-conjugate Molecules follow to the Property of Atoms or Radicals substituted to Ethylene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)

第1節 波動関数の係数と反応性指数

π 電子系を持つ分子の反応性の予想は前報までに報告した様に、フロンティア電子密度 fr の大きさに応じて反応の種類を予想が可能で、その際、パラメーターの選択に依って反応の種類が全く変わってしまう場合は少ない事が認められたが、分子によっては fr のみでは判定が困難で、共役化合物では Superdelocalizability (Sr) によるのが適当であり、且つ極性分子ではイオンの反応の強さを比較するには Self-Polarizability 自己分極率 (Π_{rr}) を、又共役化合物のラジカル反応では Free-Valence 自由原子価 (Fr) を計算して反応の強い位置を予想し得る。反応性の強さを予想し得る反応性指数¹⁾ fr, Sr, Π_{rr} , Fr, ϵ 等の計算には次の公式が使われる。

fr は前述のフロンティア軌道の電子密度

$$2(\text{Cr}^{\text{ho}})^2 \text{の大きい時求電子的反応性}$$

$$2(\text{Cr}^{\text{iv}})^2 \text{の大きい時求核的反応性}$$

$(\text{Cr}^{\text{ho}})^2 + (\text{Cr}^{\text{iv}})^2$ が大きい時ラジカル反応性 (但しラジカルでは Cr^{ho} と Cr^{iv} の数値が同数に近い場合)

$$\text{Sr} \text{ は } \text{Sr}^{(\text{E})} = 2 \sum_i^{\text{OCC}} (\text{Cr}_i)^2 / \lambda_i \text{ が大きい時求電子的}$$

反応性 (OCCは被占軌道)

$$\text{Sr}^{(\text{N})} = 2 \sum_j^{\text{UNOCC}} (\text{Cr}_j)^2 / -\lambda_j \text{ が大きい時求核的反応性 (un-}$$

OCCは空軌道)

$$\text{Sr}^{(\text{R})} = 2 \sum_i^{\text{OCC}} (\text{Cr}_i)^2 / \lambda_i + \sum_j^{\text{UNOCC}} (\text{Cr}_j)^2 / -\lambda_j \text{ が大きい時ラジ}$$

カル的反応性。

但し、この場合は Cr_i と Cr_j の数値が同数に近い時

Π_{rr} は極性分子で計算されるが

$$\Pi_{rr} = 4 / \beta \sum_i^{\text{OCC}} \sum_j^{\text{UNOCC}} \frac{(\text{Cr}_i)^2 (\text{Cr}_j)^2}{\lambda_i - \lambda_j} \text{ が大きい Cr の}$$

位置が反応を先行。

又、Fr は中性に近い分子で計算されるが

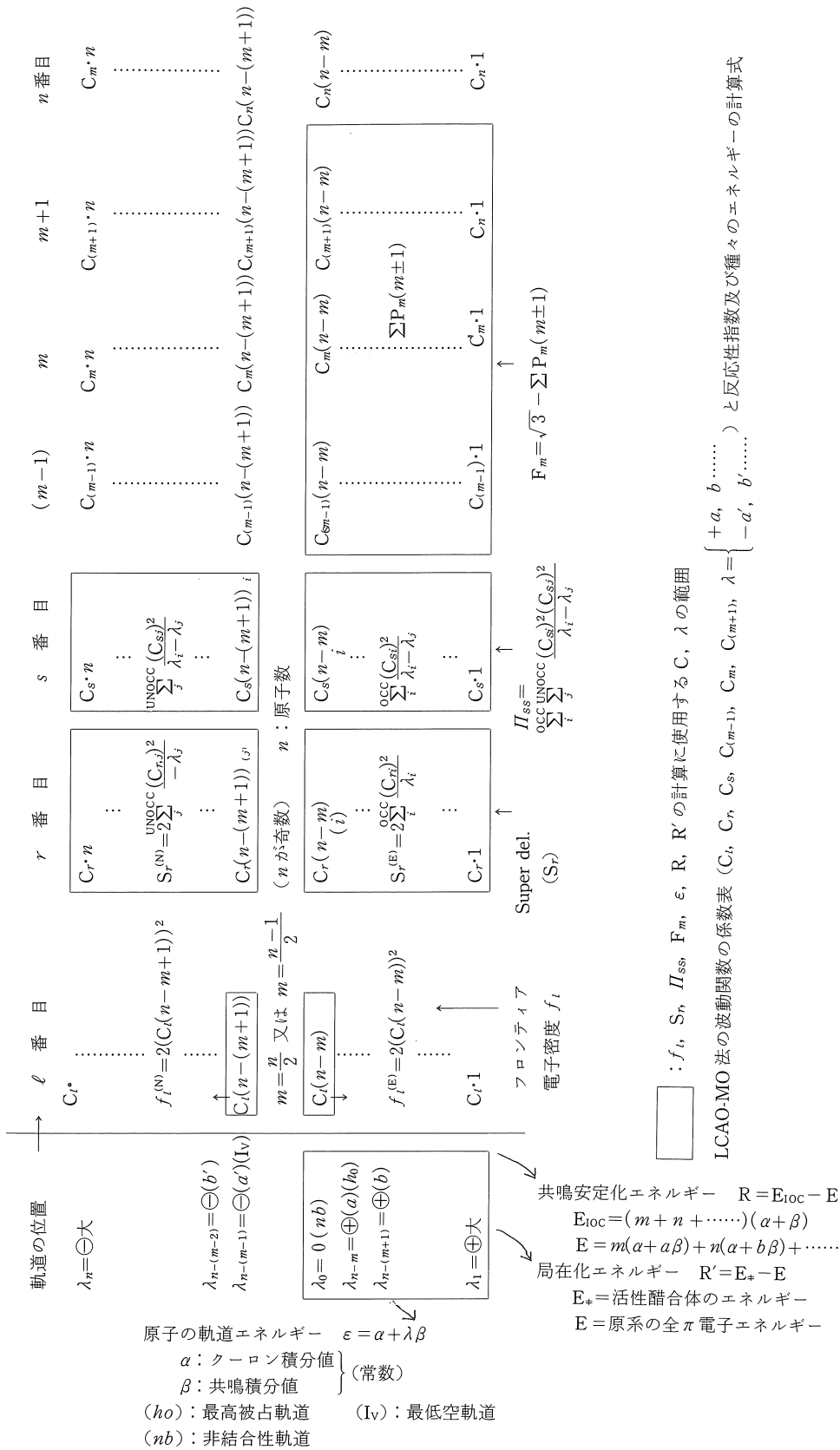
$$\text{Fr} = \sqrt{3} - \sum_s \text{Pr}_s \text{ 但し、Pr}_s \text{ は } s \text{ と } r \text{ との結}$$

合次数で $2 \sum_i^{\text{OCC}} \text{Cr}_i \text{Cs}_i$

Fr の大きい位置がラジカル的を先行

エネルギー ϵ は、 $\epsilon = \alpha + \lambda\beta$ の λ から得られる (α , β は常数)。

是等反応性指数の計算に用いられる関数の係数 Cr, λ の範囲を図解して見ると次表となる。



この表から解る様にフロンティア電子密度 fr では係数が (ho) と (Iv) の軌道のみであるから $Cr_i Cr_j$ の ij を略して差支えないが他の反応性指数 Sr, Irr, Fr の場合は係数の所属する原子に番号 ij を明示する必要がある。

又 Superdelocalizability (Sr) は共役による安定化エネルギー量に比例すると言われているので fr と比例する場合は問題がないが, fr と反対の数値が出る場合は Sr の方が反応を支配する指数と考えるべきである。

Irr に就いては公式からも解る様に, π 電子密度の大きい原子に比例する傾向が認められるので, 係数の電子密度の大きい原子の位置にイオンの反応が先行する傾向がある事は考えられる。

次に Fr はラジカル的の反応性を持つ分子即ち Cr^{ho} と Cr^{Iv} の値が同値に近い分子に就いてのみ適用出来るもので, 公式から解る様に, 分子の両端の原子の数値は大きくなるので端の原子がラジカル的の反応を先行する事は当然で, 中央にある原子に就いて反応性を比較するには有用であると考えられる。

是等の指数を計算した場合の分子の性格を予想する例を四原子分子中の中性分子でブタジエン, 極性分子でアクリアルデヒドに就いて検討を試みる。

(i) ブタジエン (前10報 2節 [2] で一部報告)

λ , Cr を計算の結果は,

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	1.6180	0.6180(ho)	-0.6180(Iv)	-1.6180
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
	0.3717	-0.6015(ho)	-0.6015(Iv)	-0.3717
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	0.6015	-0.3717	0.3717	-0.6015
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	0.6015	0.3717	0.3717	-0.6015
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	0.3717	0.6015	-0.6015	0.3717

f_r は前述してあるが $f_1^{(E)} = 2(-0.6015)^2 = 0.7236 = f_1^{(N)}$, $f_2^{(E)} = 2(0.3717)^2 = 0.2763 = f_2^{(N)}$
 結局 $f_1^{(E)} = f_1^{(N)} = f_4^{(E)} = f_4^{(N)}$, $f_2^{(E)} = f_2^{(N)} = f_3^{(E)} = f_3^{(N)}$ の中性分子となる。

$$S_r \text{ も同様 } S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{0.3717^2}{1.6180} + \frac{-0.6015^2}{0.6180} \right) = 1.3417$$

$$S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{-0.6015^2}{0.6180} + \frac{-0.3717^2}{1.6180} \right) = 1.3417$$

$$S_2^{(E)} = 2 \left(\frac{0.6015^2}{1.6180} + \frac{-0.3717^2}{0.6180} \right) = 0.8943$$

$$S_2^{(N)} = 2 \left(\frac{0.3717^2}{0.6180} + \frac{0.6015^2}{1.6180} \right) = 0.8943$$

$S_1^{(E)} = S_1^{(N)}$, $S_2^{(E)} = S_2^{(N)}$ で中性を示している。

Π_{rr} は $\Pi_{11} = \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} \frac{C_{1i}^2 \times C_{1j}^2}{\lambda_i - \lambda_j}$ も同様の計算となる。

$$= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_1 - \lambda_3} + \frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_2 - \lambda_3} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right) = 4/\beta \times 0.1566 = 0.6264/\beta$$

β : 共鳴積分値

$$\Pi_{22} = 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{23}^2}{\lambda_1 - \lambda_3} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{23}^2}{\lambda_2 - \lambda_3} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right) = 4/\beta \times 0.1003 = 0.4012/\beta$$

$$\Pi_{11} = \Pi_{44} > \Pi_{22} = \Pi_{33}$$

C_1, C_4 の位置のイオンの反応が優先する事を示している。

C_1 のイオンの反応例は前報で述べたので省略する。

Fr に就いては前述した様に両端の C_1, C_4 の位置は大きく C_2, C_3 は小さい。即ち,

$$F_1 = \sqrt{3} - P_{12}$$

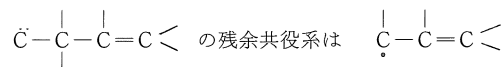
$$F_4 = \sqrt{3} - P_{43}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23})$$

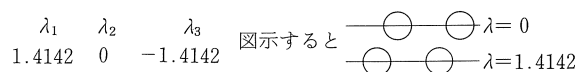
$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34})$$

但し, $P_{23} = P_{32}$ $P_{34} = P_{43}$ $P_{21} = P_{12}$

計算するまでもなく $F_1 > F_2$, 但し $P_{23} > 0$ である。又ブタジエンの局生化エネルギー L_r に就いて $L_1^{(E)}$ は



即ちアリアル基で分子軌道は



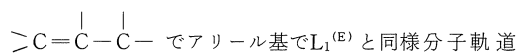
従って活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha$$

$$\text{原系のエネルギー } E = 2(\alpha + 1.6180\beta + \alpha + 0.6180\beta)$$

$$L_1^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha - (2(\alpha + 1.6180\beta + \alpha + 0.6180\beta)) = -1.6436\beta$$

$L_4^{(E)}$ は $\begin{array}{c} | \\ \cdot \\ | \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} < \end{array}$ の残余共役系は



は前掲 (図示も前掲)

従って活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.4142\beta) + \alpha + \alpha$$

$$L_4^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha - E$$

$$= 1.6436\beta = L_1^{(E)}$$

$L_2^{(E)}=L_3^{(E)}$ は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}<$ の残余共役系

は $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}<$ の 2 個と $\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}$ は活性化して 2α

>C=C< を図示すると, $\overline{\text{O}} \quad \lambda=0$ 活性
 $\text{O} \quad \lambda=1.000$

化エチレン $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad \lambda=0$
 $\lambda=1.000$

結局活性醜合体のエネルギー $E_* = 2(\alpha + \beta) + 2\alpha$

$$L_2^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + \beta) + 2\alpha - 2(\alpha + 0.6180\beta + \alpha + 1.6180\beta) = -2.4720\beta = L_3^{(E)}$$

又 $L_1^{(N)}$ は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}<$ で残余共役系は,

アリール基の 3 個と活性化した 1 個 (前述のアリール基)

$$E_* = 2(\alpha + 1.4142\beta) + \alpha + \alpha$$

図示すると $\text{O} \quad \text{O} \quad \lambda=0$
 $\text{O} \quad \text{O} \quad \lambda=1.414$

$$L_1^{(N)} = 2\alpha + 2(\alpha + 1.412\beta) - E = -1.6436\beta = L_1^{(E)}$$

又, $L_2^{(N)}$ は $\text{>C}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}<$ で残余共役系は $\text{>C}=\text{C}<$ の π 電子 2 個と活性化エチレンの 2 個, 従って, 醜合体の $E_* = 2\alpha + 2(\alpha + \beta)$ (エチレン前掲)

$$L_2^{(N)} = 2\alpha + 2(\alpha + \beta) - E = -2.472\beta = L_3^{(N)}$$

$L_1^{(R)}=L_4^{(R)}$ は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}<$ で残余共役系は,

$-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}<$ アリール基中に π 電子 3 個と活性化の 1 個が含まれる。従って醜合体の E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha$$

$$\text{従って } L_1^{(R)} = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha - E = -1.6436\beta = L_4^{(R)}$$

$L_2^{(R)}=L_3^{(R)}$ は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}<$ の残余共役系は,

>C=C< と $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}<$ で共にエチレンで >C=C<

の方は, 分子軌道は $\lambda_1 \quad \lambda_2$
 $1.000 \quad -1.000$ 図示すると

$\text{O} \quad \text{O} \quad \lambda=0$
 $\text{O} \quad \text{O} \quad \lambda=1.000$

$\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}<$ の方は軌道は同じで 2 個共活性化,

図示すると $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad \lambda=0$
 $\lambda=1.000$

従って, 活性醜合体の $E_* = 2(\alpha + \beta) + 2\alpha$, $L_2^{(R)} = E_* - E = 2(\alpha + \beta) + 2\alpha - E = -2.4720\beta = L_3^{(R)}$

結局 $L_1^{(R)}=L_4^{(R)} < L_2^{(R)}=L_3^{(R)}$, 反応の強さ $C_1=C_4 >$

$C_2=C_3$

Fr では $F_1 > F_2$ と一致する。

尚ブタジエンでは上に計算した様にベンゼン系同様 $L_1^{(E)}=L_1^{(N)}=L_1^{(R)}$ となる。

又, 中性の共役分子では攻撃される原子又は基の極性に従って附加物はその極性を示す事が特徴で陽性基が附加すれば π 電子は押出されて隣りの π 電子は求電子的反応性を示し陰性基が附加すれば隣りは求核的な反応性を示す。此現象は極性の共役分子では異なってくる。此現象に就いて $\text{>C}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$ アクリルアルデヒドで検討を試みる。

尚ブタジエンの反応例に就いては前10報[2]で記述してあるので省略するので参照されたい。

(ii) アクリルデヒド (前10報[9]で一部報告済)

λ , Cr の計算の結果は,

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
λ	1.9494	1.0000(ho)	-0.2791(Iv)	-1.4703
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
	-0.2165	-0.5774(ho)	-0.6392(Iv)	-0.4597
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	-0.4220	-0.5774	0.1784	0.6758
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	-0.6062	0.1134	0.5894	-0.5340
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	-0.6385	0.5774	-0.4608	0.2162

この分子は極性の共役分子で f_r , S_r , Π_{22} , F_r を計算する必要がある。

$$\left. \begin{array}{l} f_1^{(E)} = 2(-0.5774)^2 = 0.6668 \\ f_1^{(N)} = 2(-0.6392)^2 = 0.8171 \\ f_2^{(E)} = 2(-0.5774)^2 = 0.6668 \\ f_2^{(N)} = 2(0.1784)^2 = 0.0637 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{求核的} \\ \text{求電子的} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_3^{(E)} = 2(0.1134)^2 = 0.0257 \\ f_3^{(N)} = 2(0.5894)^2 = 0.6948 \\ f_4^{(E)} = 2(0.5774)^2 = 0.6668 \\ f_4^{(N)} = 2(-0.4608)^2 = 0.4247 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{求核的} \\ \text{求電子的} \end{array}$$

$$S_r \text{ は } S_1^{(E)} = 2\left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2}\right) = 0.7148$$

$$S_1^{(N)} = 2\left(\frac{C_{13}^2}{-\lambda_3} + \frac{C_{14}^2}{-\lambda_4}\right) = 3.2153 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} C_1 \text{ は求電子的}$$

S_1 は f_1 と比例して求核的な反応性が予想される。

尚 S_2 , S_3 , S_4 に就いては

$$S_2^{(E)} = 2\left(\frac{C_{21}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{22}^2}{\lambda_2}\right) = 0.8496$$

$$S_2^{(N)} = 2\left(\frac{C_{23}^2}{\lambda_3} + \frac{C_{24}^2}{\lambda_4}\right) = 0.6492 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} C_2 \text{ は求電子的}$$

又, $f_2^{(E)} = 2(C_{22}^2) = 0.6668$, $f_2^{(N)} = 2(C_{23}^2) = 0.0637$,
 $f_2^{(E)} > f_2^{(N)}$

S_2 と f_2 も比例しており求電子的反応性が予想される。

$$\left. \begin{aligned} S_3^{(E)} &= 2\left(\frac{C_{31}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{32}^2}{\lambda_2}\right) = 0.4027 \\ S_3^{(N)} &= 2\left(\frac{C_{33}^2}{\lambda_3} + \frac{C_{34}^2}{\lambda_4}\right) = 2.8773 \end{aligned} \right\} C_3 \text{ は求核的}$$

又, $f_3^{(E)} = 2(C_{32}^2) = 0.0257$, $f_3^{(N)} = 2(C_{33}^2) = 0.6948$,
 $f_3^{(N)} > f_3^{(E)}$

S_3 と f_3 も同様に比例しており, 求核的の反応性が予想される。

$$\left. \begin{aligned} \text{次に } S_4^{(E)} &= 2\left(\frac{C_{41}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{42}^2}{\lambda_2}\right) = 1.0850 \\ S_4^{(N)} &= 2\left(\frac{C_{41}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{44}^2}{\lambda_4}\right) = 1.5852 \end{aligned} \right\} C_4 \text{ は求核的}$$

一方 f_4 は $f_4^{(E)} = 2(C_{42}^2) = 0.6668$, $f_4^{(N)} = 2(C_{43}^2) = 0.4247$
 $f_4^{(E)} > f_4^{(N)}$ となり, f_r と S_r は反対の性格を持つ事になる。この場合は共役系分子のため S_r の値に従うのが適当と考える。

$$\begin{aligned} \text{次に } \Pi_{rr} \text{ は } \Pi_{1r} &= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_1 - \lambda_3} + \frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_2 - \lambda_3} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right) \quad \text{これを計算すると,} \\ \Pi_{11} &= 0.5862/\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{22} &= 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{23}^2}{\lambda_1 - \lambda_3} + \frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{22}^2 \times C_{23}^2}{\lambda_2 - \lambda_3} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right) \quad \text{これを計算すると,} \\ \Pi_{22} &= 0.3857/\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{33} &= 4/\beta \left(\frac{C_{31}^2 \times C_{33}^2}{\lambda_1 - \lambda_3} + \frac{C_{31}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{32}^2 \times C_{33}^2}{\lambda_2 - \lambda_3} + \frac{C_{32}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right) \end{aligned}$$

これを計算すると,

$$\Pi_{33} = 0.3695/\beta$$

同様に Π_{44} を計算すると,

$$\Pi_{44} = 0.4240/\beta$$

結局分極率の順位は $\Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$ となり, イオン反応の場合は C_1 が最も優先し, 次が C_4 , 次は C_2 となり, C_3 は最も弱い事が予想される。

最後に F_r に就いては前述の様に F_1 と F_4 が先行するがこの両者を比較すると,

$$\begin{aligned} F_1 &= \sqrt{3} - P_{12} & P_{12} &= 2(C_{11} \times C_{21} + C_{12} \times C_{22}) \\ & & &= 0.8496 \end{aligned}$$

$$\text{従って } F_1 = \sqrt{3} - 0.8496 = 0.8825$$

$$F_4 = \sqrt{3} - P_{43} = 0.8269$$

$$P_{43} = (C_{41} \times C_{31} + C_{42} \times C_{32}) = 0.9052$$

$F_1 > F_4$ となり, ラジカル反応は C_1 が先行するが両者の強さは可成り接近している。

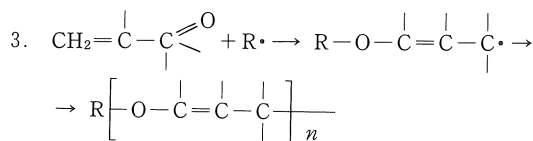
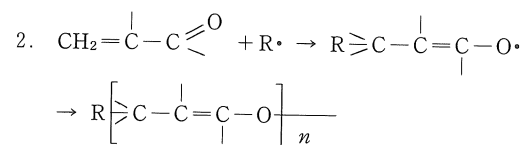
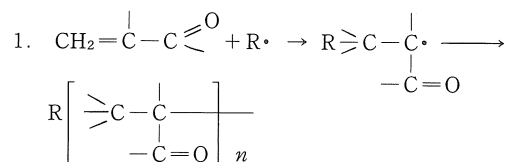
又, F_2 と F_3 に就いては

$$\begin{aligned} F_2 &= \sqrt{3} - (P_{12} + P_{23}) = \sqrt{3} - (0.8496 + 0.3806) = \\ &= 0.5019 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_3 &= \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) \quad (\text{但し } P_{34} = P_{43}, P_{32} = P_{23}) \\ &= \sqrt{3} - (0.3806 + 0.9052) = 0.4463 \end{aligned}$$

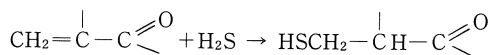
結局 F_r の順位は $F_1 > F_4 > F_2 > F_3$ となる。

反応例³⁾は前述したが補足すると先づラジカル反応は C_1 と C_4 が共役系であり F_r の値が同値に近い点から次の三通りが予通される。即ち触媒 ($R\cdot$) による重合反応は,

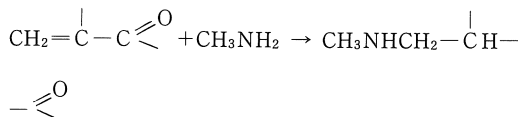


又イオンの反応では前述したが, 更に補足すると C_1 の求核的の反応と C_2 の求電子的の反応の例³⁾として次の様な反応が報ぜられている。

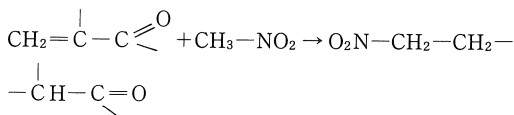
1. H_2S との反応 (C_1 の HS^- 吸収と C_2 の H^+ 吸収)



2. CH_3NH_2 との反応 (C_1 の CH_3NH^- 吸収と C_2 の H^+ 吸収)



3. $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$ との反応 (C_1 の $\text{O}_2\text{N} - \text{CH}_2^-$ 吸収 C_2 の H^+ 吸収)



以上二つの例を挙げたが, 中性分子に於いても極性分

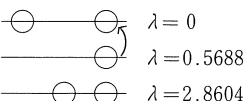
子に於いても S_r , Π_{rr} , F_r の指数を計算する事に依って、種々の面から分子の性格を追及する事が出来、反応性のある程度合理的な予想を下す事が出来、且つ文献にある反応に一致するものが多い事が認められる。

一方、局在化エネルギー L_r の計算も共役分子では必要な指数でラジカルの反応では L_r と F_r が比例する場合は問題ないが比例しない場合は L_r が適正と考えるべきである。

炭素-炭素共役化合物ではすべての炭素の $L_r^{(E)}$ は等しくなるが異節共役化合物では $L_r^{(E)}$ は等しくならない。異節共役化合物としてアクリルアルデヒドに就いて $L_r^{(E)}$ を計算して見ると

$L_1^{(E)}$ は $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ の残余共役系は $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ である。

この分子の軌道は、 λ_1 λ_2 λ_3
2.8604 0.5688 -1.2292

図示すると 

結局、残余共役系には非結合軌道 $\lambda = 0$ は出来ない。それは異節原子のクーロン積分値が異なるためである。結局 3 個の π 電子の内最も高い $\lambda = 0.5688$ が活性化されて $\lambda = 0$ の軌道に入る必要がある。従って活性醜合体のエネルギー E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 2.8604\beta) + 2\alpha$$

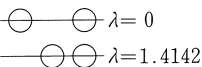
$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 1.1613\beta + \alpha + 2.8731\beta) = 4\alpha + 8.0688\beta$$

$$L_1^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 2.8604\beta) + 2\alpha - E = -2.3480\beta$$

又、 $L_4^{(E)}$ は $\text{>C}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ の残余共役系は

$\text{>C}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ でアリール基の内に含まれる。

このアリール基の分子軌道は

λ_1 λ_2 λ_3 図示すると 

結局活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha$$

$$\text{従って } L_4^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha - E = -5.2404\beta$$

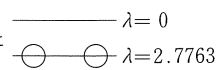
即ち $L_4^{(E)} > L_1^{(E)}$ となり、反応性の強さは $C_1 > C_4$ でラジカルの反応は C_1 が先行する事が予想され、一方自由原子価 F_r でも $F_1 > F_4$ (前掲) となっており L_r と一致している。


尚 $L_2^{(E)}$, $L_3^{(E)}$ に就いては

$L_2^{(E)}$ は $\text{>}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ の残余共役系は $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$

の 2 個の π 電子と $\text{>}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 即ち活性化エチレンの 2α

$-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ の分子軌道は

λ_1 λ_2 図示すると 
 $\text{>}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 活性化エチレンは λ_1 λ_2
1.000 -1.000

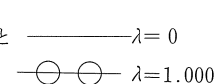
図示すると 

従って、活性醜合体の $E_* = 2(\alpha + 2.7763\beta) + 2\alpha$

$$L_2^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 2.7763\beta) + 2\alpha - E = -2.5162\beta$$

$L_3^{(E)}$ は $\text{C}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ であり残余共役系は

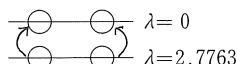
$\text{>C}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ と $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ に分かれ $\text{>C}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ の 2 個は、分子軌道は

λ_1 λ_2 図示すると 

$-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ の 2 個は、

活性化され 2α

分子軌道は λ_1 λ_2 図示すると
2.7763 -0.5763



従って、活性醜合体のエネルギー E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + \beta) + 2\alpha$$

$$L_3^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + \beta) + 2\alpha - E = -6.0688\beta$$

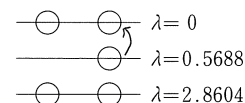
結局 $L_r^{(E)}$ の順位は $L_3^{(E)} > L_4^{(E)} > L_2^{(E)} > L_1^{(E)}$ で、反応の強さは、 $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ で一方 F_r は、 $F_1 > F_4 > F_2 > F_3$ (前掲) で $C_4 C_2$ は比例しないが、ラジカルの反応では L_r の値が適正と見做すべきである。

一般に反応がイオンの場合は極性的要素 Π_{rr} が優先し反応を支配するがラジカルの反応の場合はエネルギーが支配的となるから局在化エネルギー L_r の値が優先すると考えられる。

尚 $L_1^{(N)}$, $L_1^{(R)}$ に就いて計算すると、

$L_1^{(N)}$ は $\text{>}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$ の残余共役系 $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\leq\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}$

で、この分子軌道は λ_1 λ_2 λ_3
2.8604 0.5688 -1.2292

図示すると、

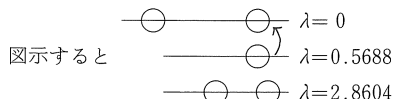
$\lambda=0.5688$ の電子が活性化され $\lambda=0$ に入る。

従って、活性醜合体の $E_* = 2(\alpha + 2.8604\beta) + 2\alpha$

$$L_1^{(N)} = E_* - E = 2(\alpha + 2.8604\beta) + 2\alpha - E = -2.3480\beta = L_1^{(E)}$$

$L_1^{(R)}$ は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$ の残余共役系 $\text{C}=\text{C}=\text{O}$

で、この分子軌道は $L_1^{(N)}$ に同じであるが、



(活性化電子の位置が $L_1^{(N)}$ と異なる。)

従って活性醜合体の $E_* = 2(\alpha + 2.8604\beta) + \alpha + \alpha$,

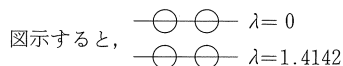
$$L_1^{(R)} = E_* - E = -2.3408\beta = L_1^{(E)}, \text{ 結局 } L_1^{(E)} = L_1^{(N)} = L_1^{(R)} \text{ となる。}$$

又、 $L_4^{(N)}$, $L_4^{(R)}$ に就いては、

$L_4^{(N)}$ は $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$ の残余共役系は $\text{>C}=\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}=\text{O}$

でアリール基に活性化電子1個入る。

アリール基の軌道は前述 ($L_4^{(E)}$ 参照)



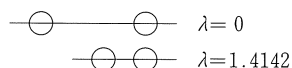
結局 $E_* = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha$

$$\text{従って, } L_4^{(N)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha - E = -5.2404\beta$$

即ち $L_4^{(N)} = L_4^{(E)}$ となる。

次に $L_4^{(R)}$ は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の残余共役系は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ 即ちアリール基に活性化電子1個が移動

している。アリール基 (前掲) 図示すると



従って活性醜合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.4142\beta) + \alpha + \alpha$$

$$L_4^{(R)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.4142\beta) + 2\alpha - E = -5.2424\beta$$

即ち $L_4^{(R)} = L_4^{(E)}$ で、結局 $L_4^{(E)} = L_4^{(N)} = L_4^{(R)}$ となる。

次に $L_2^{(N)}$, $L_2^{(R)}$ に就いても計算は省略するが、

$$L_2^{(N)} = L_2^{(E)}, L_2^{(R)} = L_2^{(E)} \text{ となり, 結局 } L_2^{(E)} = L_2^{(N)} = L_2^{(R)} \text{ となる。}$$

同様に $L_3^{(N)}$, $L_3^{(R)}$ に就いても $L_3^{(E)} = L_3^{(N)} = L_3^{(R)}$ となる。

従って $L_r^{(N)}$, $L_r^{(R)}$ も $L_r^{(E)}$ の場合同様

$$L_3^{(N)} > L_4^{(N)} > L_1^{(N)} > L_2^{(N)}$$

$$L_3^{(R)} > L_4^{(R)} > L_1^{(R)} > L_2^{(R)}$$

となる。

第2節 非共役系分子の反応性

π 電子を持つ分子を大別して2つとなる。

(A) 非共役系分子

π 電子2つのエチレン系化合物でそれに附加する原子又は基は π 電子, 即ち二重合を持たないものか又は持っていない共役系でないもの。但し $-\text{CH}_3$ は超共役として別に扱う場合もある。

又ハロゲンの内には明らかに I 効果を持つ場合もあるが、是等の性質はそのハロゲン又は $-\text{CH}_3$ と隣接炭素との原子間隔から判別し得る。

次に各原子半径⁴⁾ (原子間隔は半径を+したもの)

原子	一重半径(Å)	二重半径(Å)	三重半径(Å)
H	0.37	—	—
C	0.77	0.67	0.60
N	0.74	0.61	0.55
O	0.74	0.57	0.51
S	1.04	0.95	0.88
F	0.72	0.55	—
Cl	0.99	0.90	—
Br	1.14	1.05	—
I	1.33	1.24	—

(B) 共役系分子

この系には2つの形がある。

(a) 完全中性共役系分子

ベンゼン系, プタジエン系等の分子

(b) 極性共役系分子

ヘテロ原子で構成される共役分子

例へばアクリルアルデヒド, アクリルニトリルニトロエチレン等の分子。

(a)の系では f_r , S_r , I_{rr} , F_r 及び L_r が一部で同値になる場合が多く且つ附加する原子又は基で生成する誘導体は附加する原子又は基の極性に従った極性を示す場合が多い。

(b)の系では f_r , S_r , I_{rr} , F_r 及び L_r の値は可成り複雑な変化をする事が特徴で、附加する原子又は基の極性に応じて更に複雑な極性の変化が起る場合が多い。

以上の様な特性に従って π 電子系を持つ各種誘導体に就いて反応性指数を算定し反応の種類を予想し、それが文献の例との比較に就いて検討を試みる。

(A) 非共役系分子の反応性

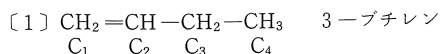
非共役系分子ではエチレン基の C_2 に陽性基が附加すれば π 電子を押し出し、従って C_1 の電子密度は大きくなり C_1 は求電子の反応性が、逆に陰性基が附加すれば求核的反應が予想される。

C_1 , C_2 の π 電子密度に差を生じる結果 C_1 はラジカル的反應が困難になる場合もある。

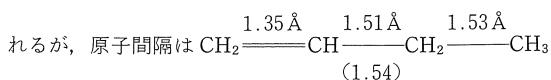
然し是等 π 電子, σ 電子を持つ不飽和化合物では M 効果, I 効果等の電子の移動が考へられ、それ等を量子化

学的に検討する必要があるが、その点に就いては後報で言及する。

本節では簡単に附加による π 電子分布の変化と反応の種類との関係を述べ、それが反応例と可成り一致する事に就いて述べる。



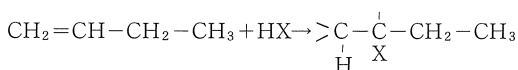
この分子はエチル基（陽性基）が附加したためC₁は求電子的反応が予想され、ラジカル反応は困難と予想されるが、原子間隔は



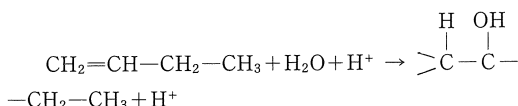
で（ ）は一重間隔）C₃は超共役的な性質が考へられるがその取扱いは後報に譲る。

文献にある反応例を挙げると³⁾ C₁の求電子的、C₂の求核的の反応例は、

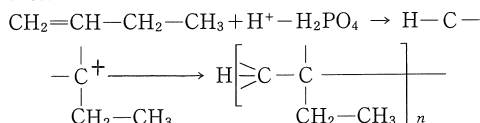
(1) ハロゲン化水素を反応させるとC₁にはH⁺をC₂にはハロゲンX⁻を吸収し附加物を生成。



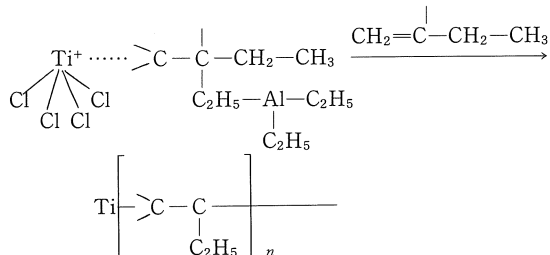
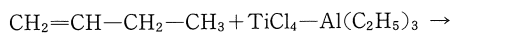
(2) 酸水溶液中で加水分解し3-ブチルアルコールを生成



(3) リン酸触媒でC₁の求電子的重合により重合（但し低重合物）

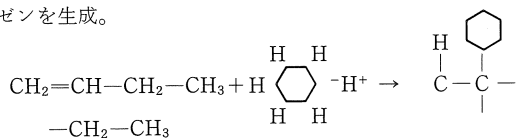


(4) Ziegler 触媒で重合させるとC₁は求電子的試薬Ti⁺、C₂に求核的試薬（C₂H₅）⁻を配位させた配位アニオン重合により立体規則性重合物を生成。

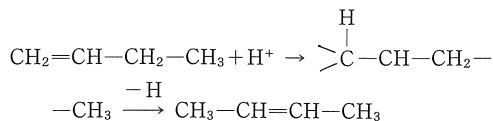


一定方向から単量体が附加する事が特徴。

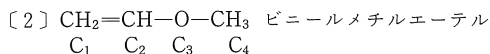
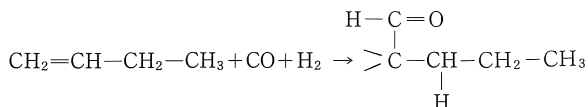
(5) C₂の求核的によりベンゼン基を吸収し3-ブチルベンゼンを生成。



(6) C₁の求電子的性質によりH⁺を吸収し、異性化反応で2-ブテンを生成。

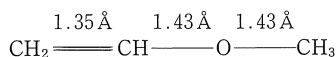


(7) オキソ法によりC₁の求電子的でC=Oを吸収し、n-アミルアルデヒドを生成。



この分子も π 電子系はエチレン基に含まれ、それにC₂へCH₃O-（弱い陽性基）が附加したためC₁の側へ π 電子密度が片寄せた形と変わる。（ π 、 σ 混成Hückel法に就いて言及しない。）

この分子の原子間隔⁴⁾は

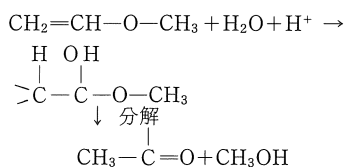


CH₃-Oはこの数字では明らかに超共役性が認められるが本節では陽性基として扱う事とする。勿論非共役分子でC₁は求電子的反応性C₂は求核的の反応性を持ちラジカル反応性は困難と予想される。

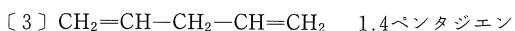
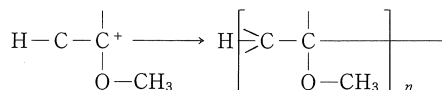
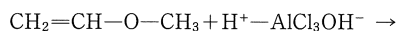
文献による反応例を挙げると³⁾、

C₁の求電子的、C₂の求核的の反応として、

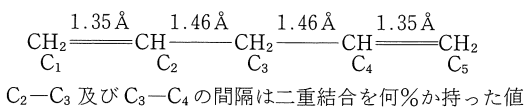
(1) 酸性水溶液中で加水分解してアセトアルデヒドを生成。



C₁の求電子的試薬（ルイス酸AlCl₃-H₂O）によって重合、

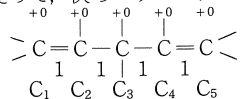


この分子も非共役系でエチレンを両端に持った形であるが、原子間隔⁴⁾は次の値である。



となっているので、中央のC₃に可成りの%のπ電子を持つ形となっているので結局原子全体にπ電子が一部分散していると考えらる。

従って、次のパラメーターで計算すると、



	λ ₁	λ ₂	λ ₃ (h ₀)	λ ₄ (I _v)	λ ₅
λ	1.7321	1.0000	0	-1.0000	-1.7321
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h ₀)	C ₁₄ (I _v)	C ₁₅
	-0.2887	-0.5000	0.5774	-0.5000	0.2887
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
	-0.5000	-0.5000	0.0000	0.5000	-0.5000
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
	-0.5774	0.0000	-0.5774	0.0000	0.5774
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅
	-0.5000	0.5000	0.0000	-0.5000	-0.5000
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅
	-0.2887	0.5000	0.5774	0.5000	0.2887

C_rはC₃を中央に左右対象になっている。

従って、指数は同値が多い。

$$\left. \begin{array}{l} f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(0.5774)^2 = 0.6668, \\ f_1^{(N)} = 2(-0.5000)^2 = 0.5000 \end{array} \right\} \text{求電子的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_2^{(E)} = 2(0) = 0 \\ f_2^{(N)} = 2(0.5000)^2 = 0.5000 \end{array} \right\} \text{求核的}$$

$$f_3^{(E)} = f_1^{(E)} = f_5^{(E)}, \quad f_3^{(N)} = f_2^{(E)} = f_4^{(E)},$$

$$f_4^{(N)} = f_1^{(N)} = f_5^{(N)} = f_2^{(N)}$$

S_rは非共役系のため省略する。

Π_{rr}は

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1938/\beta$$

$$\Pi_{22} = 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.3803/\beta$$

$$\Pi_{33} = 4/\beta \left(\frac{C_{31}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{31}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{32}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{32}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1284/\beta$$

対象であるから Π₄₄=Π₂₂>Π₅₅=Π₁₁となり、イオンの反応はC₂又はC₄の位置が先行する事が予想される。

この分子は形からラジカル性の原子C₃を持つ。それはC₁、C₂及びC₄、C₅のπ電子系の電子がC₃に移動しC₃を活性化したものと考えられる。

一方、F_rを計算して見ると、

$$F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.9433 = F_5$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.7888 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - 1.3662 = 0.3659 = F_4$$

$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.5774 = P_{32}$$

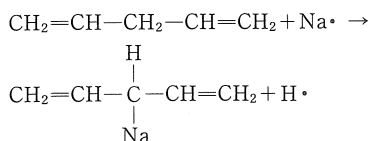
$$P_{34} = 2(C_{31}C_{41} + C_{32}C_{42} + C_{33}C_{43}) = 0.5774$$

$$F_3 = \sqrt{3} - P_{32} + P_{34} = \sqrt{3} - 1.1548 = 0.5773$$

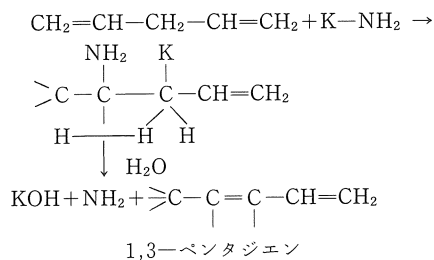
F₁又はF₅はF₃より大きいけれどもF₃は活性化された性格が強いため、ラジカル的の反応はF₃が強く先行する事が予想される。

文献による反応例を挙げる³⁾

(1) C₃のHはラジカル的にNaに置換される。



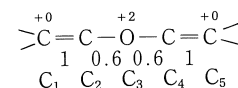
(2) C₃はK-NH₂のK[•]を吸収置換し更に加水分解されてKOHとNH₃を分離する。



この分子はC₃のラジカル性は強いがC₁-C₂及びC₄-C₅のπ電子系はπ電子密度の分散率が小さくπ電子系のラジカル的の反応は困難と予想される。

[4] CH₂=CH-O-CH=CH₂ ジビニールエーテル

この分子は二重結合のエチレン2つが対象になっているが、中央のO原子はC-Oの間隔が1.42Å⁴⁾(一重結合は1.51)でπ電子が可成り移動しM効果があるので次のパラメーターで全原子を計算すると、



	λ ₁	λ ₂	λ ₃ (h ₀)	λ ₄ (I _v)	λ ₅
λ	2.4030	1.1050	0.8165	-0.9050	-1.0194
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h ₀)	C ₁₄ (I _v)	C ₁₅
	0.1243	0.4745	-0.4988	0.5243	0.4855
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
	0.2986	0.5243	-0.4073	-0.4745	-0.4949
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
	0.8893	0.0000	0.4130	0.0000	0.1967

	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅
C ₄	0.2986	-0.5243	-0.4073	0.4745	-0.4949
	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅
C ₅	0.1243	-0.4745	-0.4988	-0.5243	0.4855

この分子は非共役で C₁C₂ と C₄C₅ とは C₃ を中心に対象の形であり, C₁C₂ 又 C₄C₅ の π 電子密度の分散率は成り大きい。

従ってラジカル反応性が予想される。尚この分子は非共役のため S_r の計算は省略。

Π_{rr} に就いては

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.2328/\beta$$

$$\Pi_{22} = 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.2999/\beta$$

$$\Pi_{33} = 4/\beta \left(\frac{C_{31}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{31}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{32}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{32}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.0358/\beta$$

$$\Pi_{44} = 4/\beta \left(\frac{C_{41}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{41}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{42}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{42}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.2999/\beta$$

$$\Pi_{55} = 4/\beta \left(\frac{C_{51}^2 \times C_{54}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{51}^2 \times C_{55}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{52}^2 \times C_{54}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{52}^2 \times C_{55}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.2328/\beta$$

Π₂₂ = Π₄₄ > Π₁₁ = Π₅₅ となり, イオンの反応性は C₂, C₄ の位置が先行する事が予想される。

尚 f_r は

f ₁ ^(E) = 2(C ₁₃) ² = 0.4976	求核的
f ₁ ^(N) = 2(C ₁₄) ² = 0.5498	〃
f ₂ ^(E) = 2(C ₂₃) ² = 0.3318	〃
f ₂ ^(N) = 2(C ₂₄) ² = 0.4503	〃

f₄^(E) = f₂^(E), f₅^(E) = f₁^(N) となり, 皆求核的反応性。

次に F_r は

$$F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.7540$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.9781 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - 1.1727 = 0.5594$$

$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.1946$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = \sqrt{3} - 1.1725 = 0.5595$$

$$P_{43} = 2(C_{41}C_{31} + C_{42}C_{32} + C_{43}C_{33}) = 0.1946$$

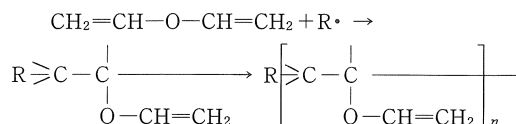
$$F_5 = \sqrt{3} - P_{54} = 0.7542$$

$$P_{45} = 2(C_{41}C_{51} + C_{42}C_{52} + C_{43}C_{53}) = 0.9779 = P_{54}$$

結局 F₅ ≡ F₁ > F₄ ≡ F₂ となり, ラジカル反応性は C₁ C₅ の位置が先行する事が予想される。又 C₃ は求電子の反応性を持つが, π 電子密度が小さく反応性が弱いと考えられる。

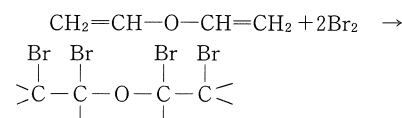
文献に挙げられている反応例は³⁾

(1) ラジカル触媒 (R•) により C₁ 又は C₅ のラジカル重合を行う。



尚, 局在化エネルギーの計算は非共役分子のため省略

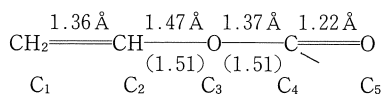
(2) C₂, C₁ の求核的反応性により Br₂ と反応し α, β ビスブromエチルエーテルを生成。



この種反応は予想と文献例が良く一致している。

[5] CH₂=CH-O-C≡O^O ギサンビニール

この分子の原子間隔は次の様に π 電子は C₁C₂ と C₄C₅ に集中し, C₃ への移動は少しはある事がわかる。



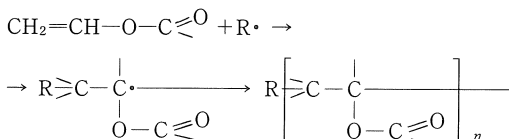
() は一重間隔

この分子はエステル型でギサン基 (-O-C=O) は陰性基ではあるが弱いので C=C の π 電子密度の片寄りは少ないと考えられる。

従って C₁C₂ のラジカル反応性は可能と予想される。

又 C₁ は弱い求核的反応性も予想される。

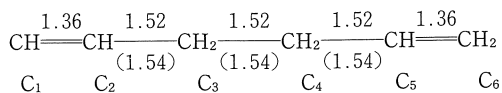
文献ではラジカル反応例³⁾があり C₁ のラジカル触媒 (R•) によるラジカル重合



又エチレン基への極性的附加反応も考えられるがそれ等に関する反応は文献には出ていない。

[6] CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 1.5ヘキサジエン

この分子はエチレン基が2つが非共役であり, π 電子のエチレン基からの移動は極めて少ない。即ちこの分子の原子間隔⁴⁾は次の値が報告されている。



() は一重間隔

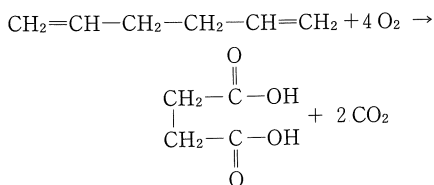
従ってπ電子系はC₁C₂とC₅C₆に集中していると見做して良い。

而して中央の-CH₂-CH₂-の陽性基は両端のビニール基に対しては平衡状態で作用が少ない。

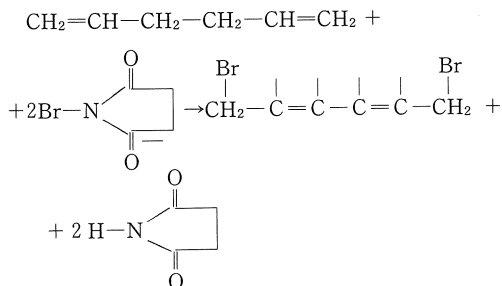
従って此分子は2つのエチレンの反応と見做して良い程度と考へられる。

文献による反応例を挙げると³⁾

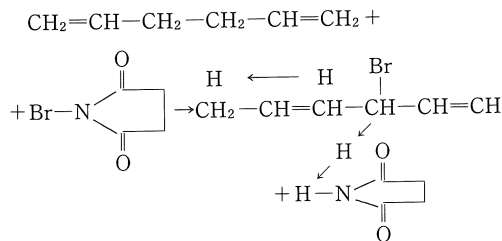
(1) 硝酸（酸化剤）によりC₁C₂がラジカル的に酸化反応を受けコハク酸を生成



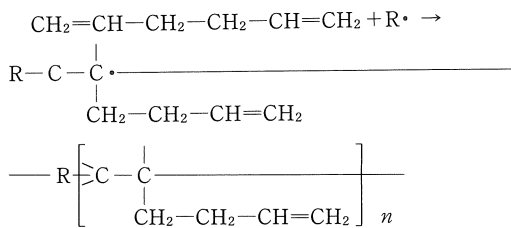
(2) N-ブロムスクイジンイミドからBr[•]を吸収して1,6ジブロム, 2,4ヘキサジエンを生成



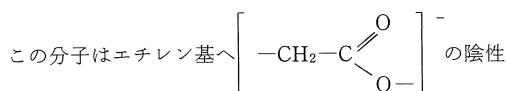
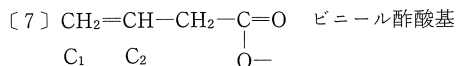
尚 N-Br-スクイジンイミドの濃度を少なくした場合、C₁へH[•]がC₃から移動しBr[•]をC₄へ吸収しH[•]を分離する。



(3) ラジカル触媒 (R[•]) によりラジカル重合。



但し、此重合物は低重合物に止まる。

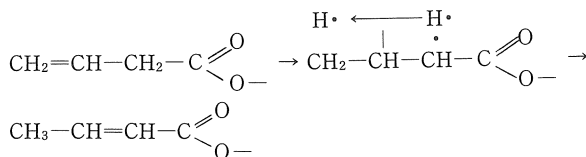


基と見做される分子の結合でπ電子はビニールのC₂側へ少し片寄ってはいるが、その程度は-C(=O)-O-が弱い

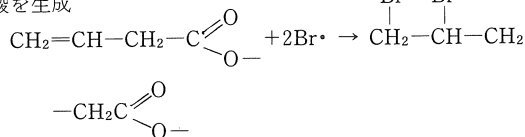
事と-CH₂-の陽性的な基と結合している点から極めて陰性は弱いと考へられ、従ってエチレン基のπ電子密度の片寄りも少ないと考へられ、結局殆んどエチレンの性格を持つと見做す事が可能と考へられる。

文献による反応例³⁾は殆んどラジカル反応である。

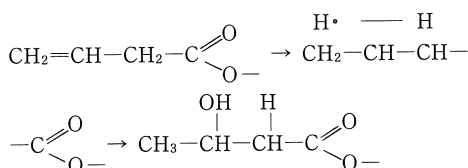
(1) C₁のラジカル的反応性によりH[•]をC₃から移動し異性化反応でクロトン酸を生成。



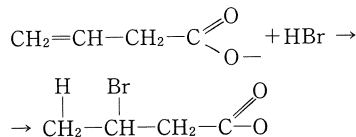
(2) C₁C₂はラジカル反応でBrを附加しβ, γ-Br-酪酸を生成



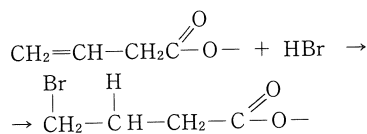
(3) NaOH水溶液中で異性化し、更に加水分解してβ-オキシン酪酸を生成



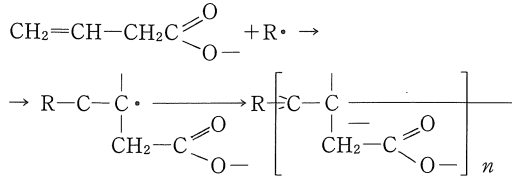
(4) 臭化水素とラジカル的反応によりβ-ブロム酪酸を生成。



又、条件によってはγ-ブロム酪酸を生成。



(5) C_1 はラジカル触媒 ($R\cdot$) によりラジカル重合。



[8] $CH_2=C \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ イソブチレン

この分子は超共役系を2つも持つ形でパラメーターを次の値で計算すると、

	+0	+0	-0.1	-0.5	-0.1	-0.5
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
λ	2.4745		2.2080		0.8725	-0.9621
C_1	-0.1376		0.0000		0.7049	0.6906
C_2	-0.3405		0.0000		0.6150	-0.6644
C_3	-0.5035		0.5196		-0.1202	-0.0367
C_4	-0.4232		0.4796		-0.2190	0.1987
C_5	-0.5035		-0.5196		-0.1202	-0.0367
C_6	-0.4232		-0.4796		-0.2190	0.1987
λ		λ_5		λ_6		
		-2.8080		-2.9850		
C_1		0.0000		0.0850		
C_2		0.0000		-0.2638		
C_3		-0.4796		0.4803		
C_4		0.5196		-0.4832		
C_5		0.4796		0.4803		
C_6		-0.5196		-0.4832		

この分子は非共役系であるが $C_1 C_2$ の π 電子密度分布 $[(h_0)2(Cr)^2]$ は可成り大きい。

従ってラジカルの反応性も予想される。

$C_1 C_2$ の f_r , Π_{rr} , F_r を計算。

但し非共役のため S_r は省略。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.9938, \quad f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.9539, \\ \text{求電子的。} \quad f_2^{(E)} = 2(C_{23})^2 = 0.7565, \quad f_2^{(N)} = 2(C_{24})^2 = \\ = 0.8829 \quad \text{求核的。} \\ \Pi_{rr} \text{ は } \Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \right. \\ \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) = 0.5309/\beta$$

$$\Pi_{22} = 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{21}^2 \times C_{26}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \right. \\ \left. + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{26}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \frac{C_{23}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \right. \\ \left. + \frac{C_{23}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{23}^2 \times C_{26}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) = 0.4545/\beta$$

$\Pi_{11} > \Pi_{22}$ となりイオンの反応性は C_1 の求電子的反応が先行する事が予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.7713$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.9608 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - 1.1558 = 0.5763$$

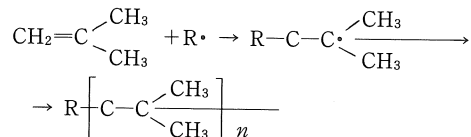
$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.1950$$

$$F_1 > F_2$$

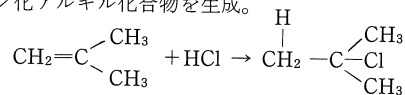
即ちラジカルの反応も C_1 の位置が先行する事が予想される。

文献による反応例を挙げると³⁾ラジカルの反応が多い。

(1) C_1 はラジカル触媒 ($R\cdot$) によってラジカル重合。



(2) C_1 のラジカルの反応性により HCl を附加しハロゲン化アルキル化合物を生成。



(3) C_1 の求電子的反応性により求電子的試薬 ($H^+ AlCl_3 OH^-$) を吸収し、カチオン重合 (この反応には 1~3% の

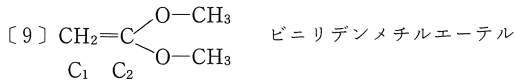
$CH_2=C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH=CH_2 \end{array}$ を加え共重合) で生成した重合物は

ブチルゴムと言われる耐酸耐候性の優れた合成ゴムで更に気体の透過性の少ない被膜を作る特性を持っている。

(4) C_1 の求電子的重合の手法として硫酸 (H_2SO_4 等) を触媒として多量に使用し二量体乃至四量体の低重合物が得られこれがオクタン価の高いガソリンとして利用され

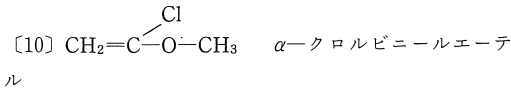
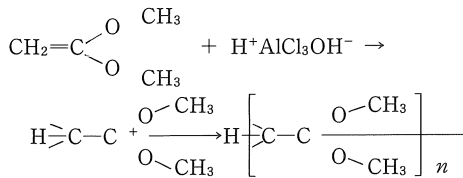
ている。

元来この分子は重合の際生長ラジカルに隣接炭素上のHの数が多いため不均化停止が多くなり、高重合物は得られ難い様である。

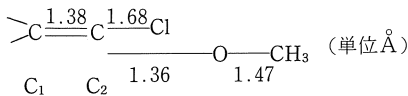


この分子の-OCH₃は比較的強い陽性基と見做されるのでエチレンのπ電子密度はC₁の方へ片寄っている。従ってC₁は求電子的反応性が予想されラジカルの反応性は困難と考へられる。

文献に見られる反応例³⁾も求電子試薬(H⁺AlCl₃OH⁻)によるカチオン重合



この分子の原子間隔⁴⁾は次の値となる。

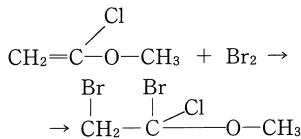


Clは陰性基でありCl側へ何%かのπ電子移動はあるが一方-OCH₃基は陽性的性質を持ち、π電子を押し出す働きがあるので結局C₁C₂のエチレンのπ電子密度の片寄り少ないと考へられる。

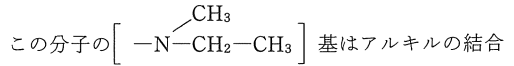
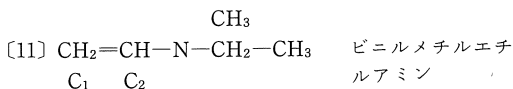
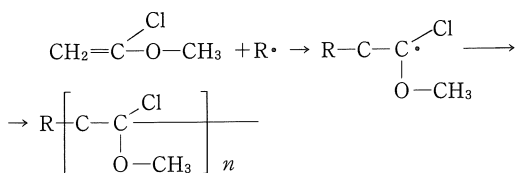
従ってラジカルの反応性が予想される。

文献による反応例³⁾は

- (1) C₁のラジカルの反応性によりBrを吸収し、αβジブロムエーテルを生成。



- (2) ラジカル触媒(R[•])によりラジカル重合

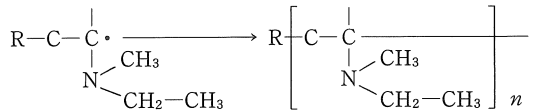
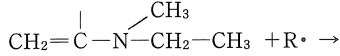


で弱い陽性的な基として働くためエチレン基のπ電子密度はC₁の方へ少し片寄った型と考へられる。

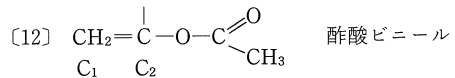
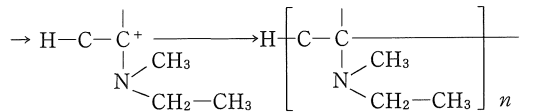
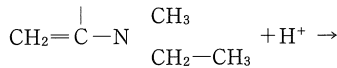
従ってラジカルの反応性は予想されるが求電子的反応性も予想出来る。

文献による反応例³⁾はラジカル反応と求電子的反応が挙げられる。

- (1) C₁はラジカル触媒(R[•])によりラジカル重合



- (2) C₁は求電子試薬(H⁺)によりカチオン重合

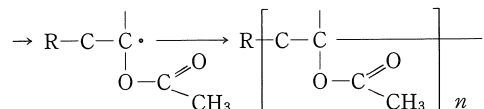
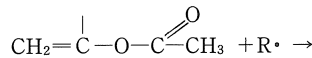


この分子も前述のギサンビニール(第2節〔5〕)同様エステル系のビニール化合物で酢酸基(-O-C-CH₃)

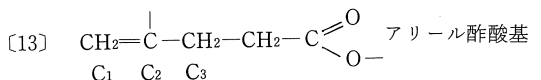
の弱い陰性基でエチレンのπ電子密度はC₂の方への片寄りは小さいと考へられる。従ってラジカルの反応性も予想されるがC₁は求核的反応性も予想される。

文献による反応例は³⁾

1. C₁のラジカルの反応性によりラジカル触媒(R[•])を吸収し、ラジカル重合。



2. C₁は弱い求核的反応性を持っているが実例は文献には出ていない。



この分子のアリール基はπ電子をC₁~C₃の間で共鳴

しているので二重結合の隣りの炭素は反応性が強く、ラジカル的にもイオンのにも置換反応が起き易いと考へられる。

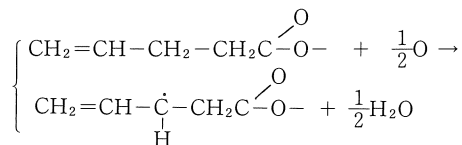
アリール基の分子軌道は前(10報三原子分子〔13〕)

λ	λ_1	$\lambda_2(h_0)$	$\lambda_3(I_v)$
	1.4142	0	-1.4142
C_1	C_{11}	$C_{12}(h_0)$	$C_{13}(I_v)$
	0.5000	0.7071	0.5000
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}
	0.7071	0.0000	-0.7071
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}
	0.5000	-0.7071	0.5000

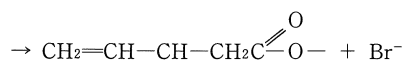
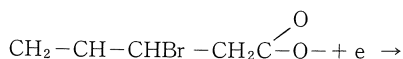
この値から C_1 , C_3 は求電子的, C_2 は求核的の反応性が予想されるが本質的には二重結合炭素の隣りの炭素に反応性が強く移っている。

従って C_1 , C_2 が反応する前に C_3 に反応が起きる。

例えば酸素を吸収し酸化反応を起こす。



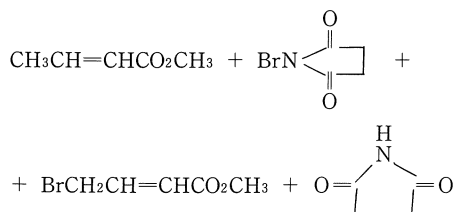
又臭化物は臭素を酸化



尚, アリール化合物とは少し型の異なる分子でも同じ様な反応が文献に報ぜられている³⁾

例えば, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ (クロトン酸メチル)

でも二重結合の隣りの炭素に置換反応が起きる。



以上非共役系の π 電子系化合物, 即ち附加基がアルキル, アリール型基, 有機酸型, アミド型及び別にエチレン基とは異なるアリール基を持つ化合物に就いてその反応の予想と文献例が可成り良く一致する事を認めた。

但し, ハロゲン中 Cl 附加化合物に就いては前報(第9報三原子分子の〔1〕)で詳しく述べてあるが, ハロゲンは陰性のため求核的の反応性を持つが Cl 原子の π 電子的な性質は弱いため $\text{C}=\text{C}$ の π 電子密度は大きくは変わらない。

茲で陰性, 陽性基を附加した非共役分子を中断し共役系の化合物(特に異常原子を持つ共役化合物)に就いて次報から。

参考文献

- | 1. | 著者 | 書名 | 発行所 |
|----|--------------------------|---|--|
| | 米沢, 永田,
加藤, 今村, | 量子化学入門
(上) P.195 | 化学同人 |
| 2. | 諸熊 | | 同上 |
| 3. | 化学大辞典編
集委員会 | 同上 P.198
化学大辞典, 1
~10巻 | 同上
共立出版 K K |
| 4. | H.J.M. Bow
BOWEN etc. | TABLES OF
INTERATOMI-
C DISTANCES
AND CONFI-
GURATION
IN MOLECU-
LES AND
IONS. | LONDON
THE CHEMI-
CAL SOCIETY
BURLINGTON
HOUSE W.I.
1958. |

(受理 昭和59年1月17日)