

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13報)

浅 田 幸 作

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

Thirteenth Report

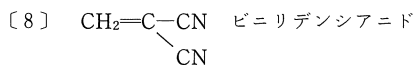
Kosaku ASADA

Continually Previous Report, on the Conjugate Molecules, the Indexes Sr (Superdelocalizability) π_{rr} (Self-Polarizability), Fr (Free-Valence and Lr (Localization Energy) are Calculated by LCAO-MO-Method.

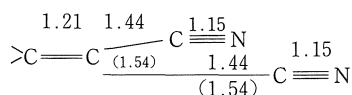
The Prediction about the kinds of Reactions Induced by these Indexes Conforms to Practical Reaction of Chemical Literatures. Particularly on the Conjugate Molecules, Sr (Index of Polarity) Conforms to Practical Reactions more fairly than fr on the Polarity of Molecules and also Lr (Index of Radical Reaction) Conforms more fairly than Fr on the Radical Reaction.

共役系分子の続き

前報に続いて共役系分子の反応性に検討を試みる。

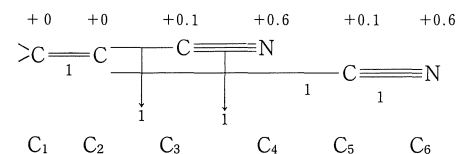


原子間距離は文献から²⁾



単位はÅ, () は一重結合距離

パラメーターを次の値で計算 (LCAO-MO法による)⁴⁾



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
	2.0580	1.3808	0.7972	-0.3106	-0.6868	-1.8446
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(I_V)$	C_{15}	C_{16}
	0.2781	0.0000	-0.5415	0.7077	0.0000	0.3587
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.5723	0.0000	-0.4317	-0.2198	0.0000	-0.6617

	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
C_3	0.4499	-0.4352	0.0987	-0.3197	-0.5573	0.4309
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.3085	-0.5573	0.5005	0.3511	0.4352	-0.1763
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.4499	0.4352	0.0987	-0.3197	0.5573	0.4309
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.3085	0.5573	0.5005	0.3511	-0.4352	-0.1763

共役系は二つある。従って C_1-C_4 のみを計算(h_0)軌道の C_1-C_4 の π 電子密度の分散率は小さい。(分散率 [最小 $(C_r)^2 : \sum_i^4 (C_{ir}^{h_0})^2$] が 1 : 3 以下でラジカル

的反応は困難と予想。)然し C_1, C_2 の分散率は大きくラジカル的反応は可能と予想される。

計算は Sr, I_{22} , L_2 , F_2 に就いて。fr は略す。

$$\left. \begin{array}{l} \text{Sr は } S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.8108 \\ S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 3.3645 \\ S_2^{(E)} = 0.7857 \\ S_2^{(N)} = 0.7857 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_1 \text{ 求核的} \\ C_2 \text{ 中性 ラジカル的} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_3^{(E)} = 0.4956 \\ S_3^{(N)} = 1.7719 \end{array} \right\} C_3 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_4^{(E)} = 1.1707 \\ S_4^{(N)} = 1.3839 \end{array} \right\} C_4 \text{ 求核的}$$

Π_{rr} は

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ = 0.6630/\beta \\ \Pi_{22} = 0.3296/\beta \\ \Pi_{33} = 0.3827/\beta \\ \Pi_{44} = 0.5178/\beta$$

結局, $\Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{33} > \Pi_{22}$ となりイオンの反応性は C_1 の位置が先行すると予想される。

$$F_7 \text{ は, } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.9462$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.4298 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23} + P_{25}) = 0.0866$$

$$P_{23} = 0.4298 = P_{32}$$

$$P_{25} = 0.4298$$

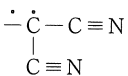
$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.4409$$

$$P_{34} = 0.8614 = P_{43}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - P_{43} = 0.8707$$

結局, $F_1 > F_4 > F_3 > F_2$ となりラジカルの反応性は C_1 の位置が先行すると予想される。

$$L_r \text{ は } L_1^{(E)} \text{ では } \begin{array}{c} \dot{C} - \dot{C} - C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{array} \text{ の残余共役系は,}$$



この分子軌道は,

$$\begin{array}{ccccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 \\ 1.9102 & 1.3808 & 0.3921 & -0.6808 & -1.6023 \end{array}$$

(軌道エネルギー λ のみ必要で C_r は略)

これを図示すると,

$$\begin{array}{l} \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 0 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 0.3921 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 1.3808 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 1.9102 \end{array}$$

$\lambda = 0.3921$ の π 電子 1 個が活性化され $\lambda = 0$ に入った状態で計算すると活性醜合体のエネルギー E_* は

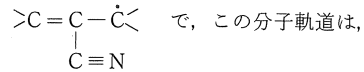
$$E_* = 2(\alpha + 1.9102\beta + \alpha + 1.3808\beta) + 2\alpha = 6\alpha + 6.5820\beta$$

原系のエネルギー E は,

$$E = 2(\alpha + 2.0580\beta + \alpha + 1.3808\beta + \alpha + 0.7972\beta) \\ = 6\alpha + 8.4720\beta$$

$$\text{従って, } L_1^{(E)} = E_* - E = -1.8900\beta$$

$$L_4^{(E)} \text{ は, } \begin{array}{c} >C = C - \dot{C} = \dot{N} \\ | \\ C \equiv N \end{array} \text{ の残余共役系は}$$



$$\begin{array}{ccccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 \\ 1.9517 & 1.0745 & 0.0506 & -0.4974 & -1.7794 \end{array}$$

この軌道を図示すると

$$\begin{array}{l} \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 0 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 0.0506 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 1.0745 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 1.9517 \end{array}$$

$\lambda = 0.0506$ の π 電子 1 個が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で計算すると,

活性醜合体のエネルギー E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 1.9517\beta + \alpha + 1.0745\beta) + 2\alpha \\ = 6\alpha + 6.0524\beta$$

$$\text{従って, } L_4^{(E)} = E_* - E = -2.4196\beta,$$

$$L_2^{(E)} \text{ は, } \begin{array}{c} >\dot{C} - \dot{C} - C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{array} \text{ の残余共役系は,}$$

$-C \equiv N$ を二つと $>\dot{C} - \dot{C} <$ 即ち, 活性化したエチレンとなる。

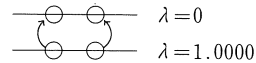
$$-C \equiv N \text{ の分子軌道は, } \begin{array}{cc} \lambda_1 & \lambda_2 \\ \text{(前 9 報 [4] 参照)} & 1.3808 \quad -0.6808 \end{array}$$

この軌道を図示すると

$$\begin{array}{l} \text{---} \quad \lambda = 0 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 1.3808 \end{array}$$

$$\dot{C} - \dot{C} \text{ の分子軌道は, } \begin{array}{cc} \lambda_1 & \lambda_2 \\ 1.000 & -1.0000 \end{array}$$

この活性化軌道を図示すれば次の様である。



従って活性醜合体のエネルギー E_* は,

$$E_* = 4(\alpha + 1.3808\beta) + 2\alpha \\ (-C \equiv N)$$

$$\text{結局, } L_2^{(E)} = E_* - E = 4(\alpha + 1.3808\beta) + 2\alpha - E \\ = -2.9488\beta$$

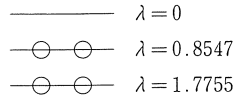
$$L_3^{(E)} \text{ は } \begin{array}{c} >C = C - \dot{C} = \dot{N} \\ | \\ C \equiv N \end{array} \text{ の残余共役系は,}$$

$>C = C - C \equiv N$ の分子軌道と活性化された $-C \equiv N$ の 2 つの分子となる。

$>C = C - C \equiv N$ はアクリルニトリルで分子軌道は,

$$\begin{array}{ccccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 \\ 1.7755 & 0.8547 & -0.4065 & -1.5237 \end{array}$$

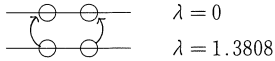
この軌道を図示すると,



活性化された $\text{—}\dot{\text{C}}=\dot{\text{N}}$ の分子軌道は、

λ_1 λ_2 これを图示すると、

1.3808 -0.6808



従って活性酷合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.7755\beta + \alpha + 0.8547\beta) + 2\alpha$$

結局, $L_3^{(E)} = E_* - E = -3.2116\beta$

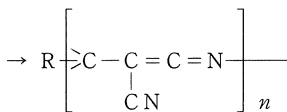
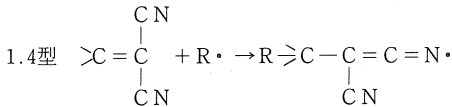
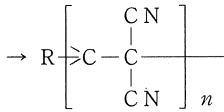
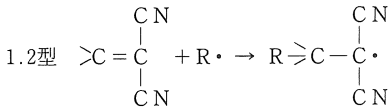
従って, $L_3^{(E)} > L_2^{(E)} > L_4^{(E)} > L_1^{(E)}$ となり, ラジカルの反応性の強さは, $C_1 > C_4 > C_2 > C_3$ となる。

F_r では, $F_1 > F_4 > F_3 > F_2$ (前掲) で, C_1, C_4 の強さは一致している。

反応の実施例を挙げると¹⁾

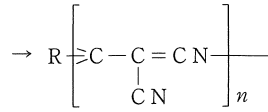
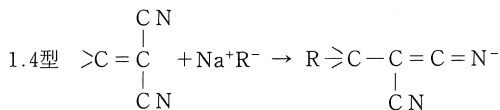
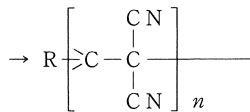
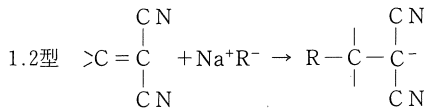
1) C_1 のラジカルの反応性によりラジカル触媒($R\cdot$)を吸収し重合、

この重合には1.2型と1.4型が可能。



2) C_1 の求核的反応性により求核的触媒 (NaR) を吸収しアニオン重合。

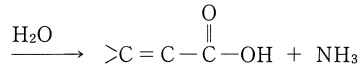
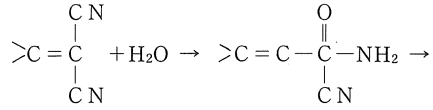
この場合も1.2型と1.4型が可能。



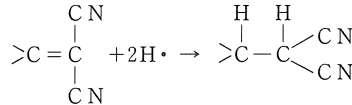
この分子は共鳴性の基が2つ集まった形で極めて共鳴性が高い。

従って、上の様に種々の型式の重合が可能となる。

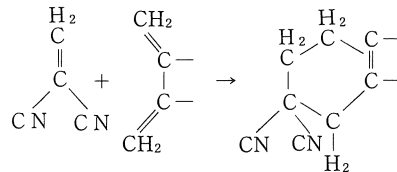
3) 水溶液中で加水分解し, C_4 の求電子性による H^+ の吸収 C_3 の求核性による O^{2-} の吸収,



4) C_1 のラジカルの反応性により水素ラジカルを吸収し還元物を生成。

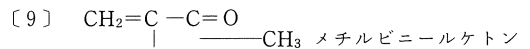


5) ジエンとのディールスアルダー反応

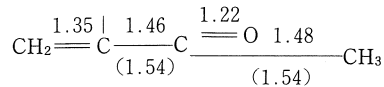


ジエン

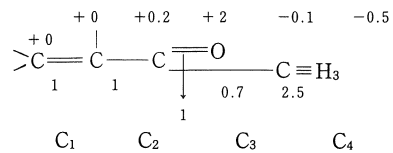
この反応も C_1 の求核的反応性による。



原子間距離は



パラメーターを次の値で計算。



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
	2.4627	1.7708	1.0000	-0.2349	-1.4448	-2.9018
C_{11}		C_{12}	$C_{13}(\text{h}_0)$	$C_{14}(\text{I}_v)$	C_{15}	C_{16}
C_1	-0.0815	-0.2097	0.5774	0.6321	-0.4645	0.0260

C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	-0.2005	-0.3714	0.5774	-0.1801	0.6711	-0.0755
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	-0.4119	-0.4479	0.0000	-0.5808	-0.5051	0.1930
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	-0.2820	-0.5811	-0.5774	0.4520	0.2066	-0.0495
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	-0.6411	0.3556	0.0000	0.0139	-0.0671	-0.6767
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	-0.5413	0.3915	0.0000	0.1616	0.1775	0.7043

$C_1 \sim C_4$ が共役系になっているので $C_1 \sim C_4$ を計算する。

尚、(h₀)軌道の $C_1 \sim C_2$ の π 電子密度の分散率は可成り大きい。従って $C_1 C_2$ のラジカルの反応性は可能と予想される。

計算は、 S_r , Π_{rr} , F_r , L_r に就いて。 f_r は略す。

S_r は、

$$S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2 \lambda} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.7218$$

$$S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 3.1039$$

C_1 求核的

$$\left. \begin{array}{l} S_2^{(E)} = 0.9260 \\ S_2^{(N)} = 0.8575 \end{array} \right\} C_2 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_3^{(E)} = 0.3644 \\ S_3^{(N)} = 1.8131 \end{array} \right\} C_3 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_4^{(E)} = 1.1128 \\ S_4^{(N)} = 1.4948 \end{array} \right\} C_4 \text{ 求核的}$$

Π_{rr} は、

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ = 0.5544/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3884/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.3340/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.4148/\beta$$

結局、 $\Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$ となり、イオンの反応性は C_1 の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.8769$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.8552 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.3789$$

$$P_{23} = 0.4980 = P_{32}$$

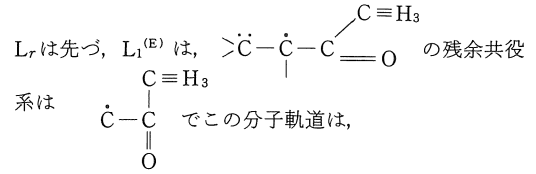
$$P_{34} = 0.7529 = P_{43}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34} + P_{35}) = 0.2716$$

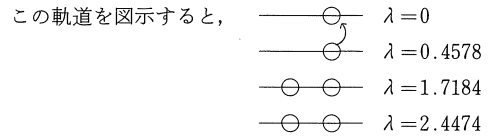
$$P_{35} = 0.2096$$

$$F_4 = \sqrt{3} - P_{43} = 0.9792$$

結局、 $F_4 > F_1 > F_2 > F_3$ となり、ラジカルの反応性は C_4 の位置が先行すると予想される。



$$\begin{array}{ccccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 \\ 2.4474 & 1.7184 & 0.4578 & -1.1155 & -2.9000 \end{array}$$



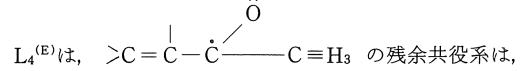
$\lambda = 0.4578$ の π 電子1個が活性化されて $\lambda = 0$ の軌道に入った状態で計算。

活性酷合体のエネルギー E_* は、

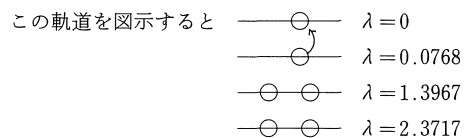
$$E_* = 2(\alpha + 2.4474\beta + \alpha + 1.7184\beta) + 2\alpha$$

$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 2.4607\beta + \alpha + 1.7708\beta + \alpha + 1.0000\beta) \\ = 6\alpha + 10.4630\beta$$

$$\text{従って、 } L_1^{(E)} = E_* - E = 4\alpha + 8.3316\beta + 2\alpha - (6\alpha \\ + 10.4630\beta) = -2.1314\beta$$



$$\begin{array}{ccccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 \\ 2.3717 & 1.3967 & 0.0768 & -1.3521 & -2.8931 \end{array}$$

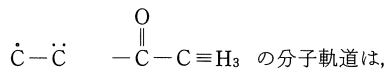
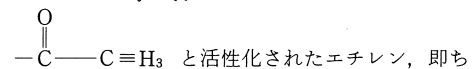
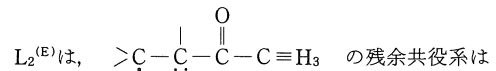


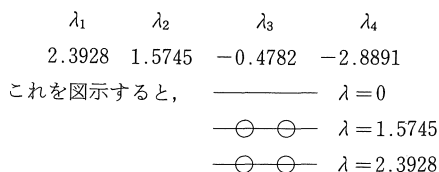
$\lambda = 0.0768$ の π 電子1個が活性化され $\lambda = 0$ に入った状態で活性酷合体の E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 2.3717\beta + \alpha + 1.3967\beta) + 2\alpha = 4\alpha \\ + 7.5368\beta + 2\alpha$$

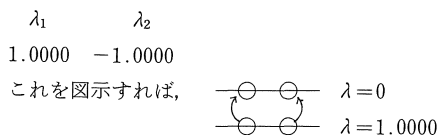
原系の E (前掲)

$$\text{従って、 } L_4^{(E)} = E_* - E = 4\alpha + 7.5368\beta + 2\alpha \\ - (6\alpha + 10.4630\beta) = -2.9262\beta$$





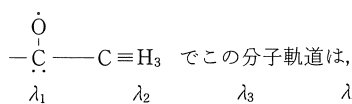
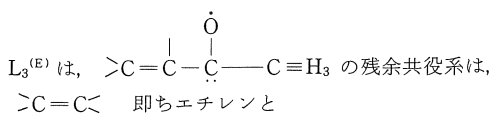
活性化されたエチレンの分子軌道は (前 [9] 報),



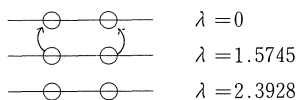
結局活性醜合体の E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 2.3928\beta + \alpha + 1.5745\beta) + 2\alpha$$

従って, $L_2^{(E)} = E_* - E = -2.5284\beta$



$\lambda = 1.5745$ の2個の電子が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態。これを図示すると、



又, エチレンの分子軌道は前掲。

このエネルギーは $2(\alpha + 1.0000\beta)$, 従って活性醜合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 2.3928\beta) + 2\alpha + 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6.7856\beta$$

$\therefore L_3^{(E)} = E_* - E = -3.6774\beta$

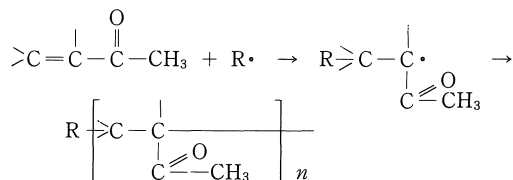
結局 $L_3^{(E)} > L_4^{(E)} > L_2^{(E)} > L_1^{(E)}$ となり, ラジカルの反応性は, $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ の順位となる。

一方, F_r では前述の様に $F_4 > F_1 > F_2 > F_3$ となって両者一致しないが共役系では L_r の値が優先すると考えられる。

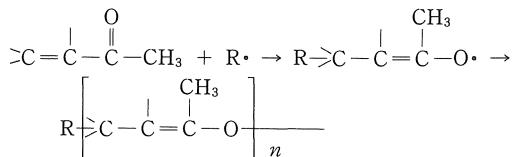
反応の実施例を挙げると¹⁾³⁾, この分子は重合性が強く C_1 は光, 特に紫外線によって容易にラジカル重合が進むが, 触媒で強く促進される。

1) ラジカル重合は, C_1-C_2 型と C_1-C_4 が可能。

C_1-C_2 型

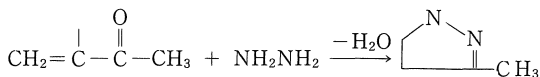


C_1-C_4 型



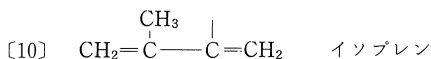
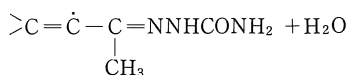
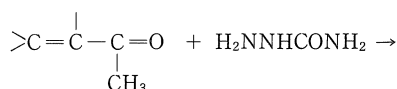
2) C_1 は求核的反応性により求核的触媒 (NaR) を吸収しアニオン重合も可能 (式略す)。

3) ヒトラジンと反応し, 3-メチルピラゾリンを生成

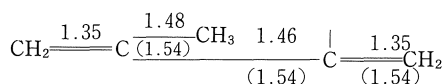


この反応は C_3 の求核的反応により脱水縮合と同時に $\text{N}=\text{C}$ の求核的結合を作る。

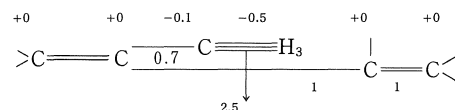
4) 3) 同様 C_3 の求核的反応で脱水縮合しセミカルバゾンを生成。



原子間距離は,



パラメーターを次の値で計算,



	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
	2.3935	1.5113	0.6043	-0.6168	-1.5784	-2.9138
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(I_v)$	C_{15}	C_{16}
	-0.1380	0.3314	0.6147	0.5999	0.3576	-0.0742
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	-0.3302	0.5008	0.3714	-0.3700	-0.5645	0.2161
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	-0.6932	-0.2343	-0.0525	-0.0049	-0.0915	-0.6734
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	-0.5989	-0.2912	-0.1188	0.1046	0.2122	0.6974
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	-0.1671	0.5895	-0.3535	-0.3683	0.5974	-0.0841

$$\begin{array}{cccccc}
 C_6 & C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \\
 -0.0698 & 0.3901 & -0.5851 & 0.5972 & -0.3785 & 0.0288 & \\
 C_1-C_2-C_5-C_6 \text{ が共役系でこの}(h_0)\text{ の} \pi \text{ 電子密度の} \\
 \text{分散率は可成り大きい。}
 \end{array}$$

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

C_1, C_2, C_5, C_6 に就いて S_r, Π_{rr}, L_r を計算。 f_r は S_r が、 F_r は L_r が優先するので F_r, f_r は略す。

$$S_r \text{ は } S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 1.4120 \quad \left. \begin{array}{l} C_1 \text{ 求} \\ \text{電子的} \end{array} \right\}$$

$$S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 1.3328$$

$$\left. \begin{array}{l} S_2^{(E)} = 1.3427 \\ S_2^{(N)} = 0.6381 \end{array} \right\} C_2 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_5^{(E)} = 0.8968 \\ S_5^{(N)} = 0.8969 \end{array} \right\} C_5 \text{ ラジカル的 (中性)}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_6^{(E)} = 1.3384 \\ S_6^{(N)} = 1.3386 \end{array} \right\} C_6 \text{ ラジカル的 (中性)}$$

Π_{rr} は、

$$\begin{aligned}
 \Pi_{11} = 4/\beta & \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\
 & + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \\
 & \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\
 & = 0.6416/\beta
 \end{aligned}$$

$$\Pi_{22} = 0.3929/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.4252/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.6236/\beta$$

結局、 $\Pi_{11} > \Pi_{66} > \Pi_{55} > \Pi_{22}$ となり、イオンの反応は C_1 の位置が先行すると予想される。

L_r は $L_1^{(E)}$ では、 $\begin{array}{c} >C \equiv H_3 \\ | \\ \dot{C} - \dot{C} - C = C < \end{array}$ の残余共役系は、 $\begin{array}{c} C \equiv H_3 \\ | \\ -\dot{C} - C = C < \end{array}$ この分子軌道は、

$$\begin{array}{ccccc}
 \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 \\
 2.3555 & 1.3568 & -0.0190 & -1.3935 & -2.8998
 \end{array}$$

これを図示すると、 $\begin{array}{l} \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = -0.0190 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 0 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 1.3568 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 2.3555 \end{array}$

$\lambda = -0.0190$ の π 電子 1 個はエネルギーを発生して $\lambda = 0$ の軌道に入った状態で計算すると、活性醜合体の E_* は、

$$\begin{aligned}
 E_* &= 2(\alpha + 2.3555\beta + \alpha + 1.3568\beta) + 2\alpha = 6\alpha \\
 &+ 7.4236\beta
 \end{aligned}$$

$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 2.3935\beta + \alpha + 1.5113\beta + \alpha$$

$$+ 0.6043\beta) = 6\alpha + 9.0182\beta$$

従って、 $L_1^{(E)} = E_* - E = -1.5936\beta$

$L_6^{(E)}$ は、 $\begin{array}{c} C \equiv H_3 \\ | \\ >C = \dot{C} - C = C < \end{array}$ の残余共役系は、

$$\begin{array}{ccccc}
 C \equiv H_3 & & & & \\
 | & & & & \\
 >C = \dot{C} - C = C < & & & & \\
 \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 \\
 2.3841 & 1.3008 & 0 & -1.3732 & -2.9117
 \end{array}$$

この軌道を図示すれば、 $\begin{array}{l} \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 0 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 1.3008 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 2.3841 \end{array}$

炭素-炭素化合物では $\lambda = 0$ に活性化された π 電子が入っており活性化状態を作る必要のない場合が多い。

従って活性醜合体の E_* は、

$$\begin{aligned}
 E_* &= 2(\alpha + 2.3841\beta + \alpha + 1.3008\beta) + 2\alpha \\
 &= 6\alpha + 7.3698\beta
 \end{aligned}$$

$$L_6^{(E)} = E_* - E = -1.6484\beta$$

$L_2^{(E)}$ は、 $\begin{array}{c} C \equiv H_3 \\ | \\ \dot{C} - \dot{C} - C = C < \end{array}$ の残余共役系は

$$\begin{array}{ccccc}
 >\dot{C} - \dot{C} - C \equiv H_3 & \text{と} & >C = C < \text{ (エチレン) の分子で} \\
 >\dot{C} - \dot{C} - C \equiv H_3 & \text{の分子軌道は} & & & \\
 \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \\
 2.3488 & 0.9294 & -0.9800 & -2.8981 &
 \end{array}$$

この π 電子 4 個中 2 個は活性化された状態で、この分子軌道を図示すれば、 $\begin{array}{l} \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 0 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 0.9294 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 2.3488 \end{array}$

$$\begin{array}{l} \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 2.3488 \end{array}$$

一方、 $>C = C <$ (エチレン) は前述の通り 2 つの π 電子のエネルギーは、 $2(\alpha + 1.0000\beta)$

従って活性醜合体の E_* は、

$$\begin{aligned}
 E_* &= 2(\alpha + 2.3488\beta) + 2\alpha + 2(\alpha + \beta) \\
 &= 6\alpha + 6.6976\beta
 \end{aligned}$$

$$\therefore L_2 = E_* - E = -2.3206\beta$$

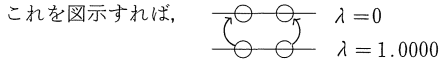
$L_5^{(E)}$ は、 $\begin{array}{c} C \equiv H_3 \\ | \\ >C = \dot{C} - C = C < \end{array}$ の残余共役系は、

$$\begin{array}{ccccc}
 >C = C - C \equiv H_3 & \text{と} & >\dot{C} - \dot{C} < \text{ の 2 つの分子で} \\
 >C = C - C \equiv H_3 & \text{の分子軌道は (前掲)} & & & \\
 \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \\
 2.3488 & 0.9294 & -0.9800 & -2.8981 &
 \end{array}$$

この軌道を図示すれば、 $\begin{array}{l} \text{---} \lambda = 0 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 0.9294 \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 2.3488 \end{array}$

$$\begin{array}{l} \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \lambda = 2.3488 \end{array}$$

$>\dot{C} - \dot{C} <$ (エチレン) 軌道は前述で略。



従って活性錯合体の E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 2.3488\beta + \alpha + 0.9244\beta) + 2\alpha$$

$$= 6\alpha + 6.5464\beta$$

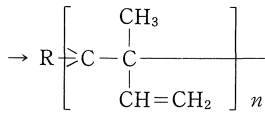
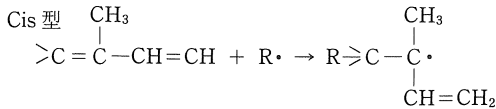
$$\therefore L_5^{(E)} = E_* - E = -2.4718\beta$$

結局、 $L_5^{(E)} > L_2^{(E)} > L_6^{(E)} > L_1^{(E)}$ となり、ラジカル的
 反応性は、 $C_1 > C_6 > C_2 > C_5$ の順位となる。

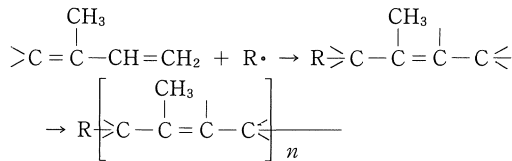
反応の実施例を挙げると¹³⁾

1) C_1 及び C_6 のラジカル的反応性によりラジカル触媒
 ($R\cdot$) を吸収しラジカル重合。

この重合にも Cis (1.2型), Trans (1.4型) が可能。

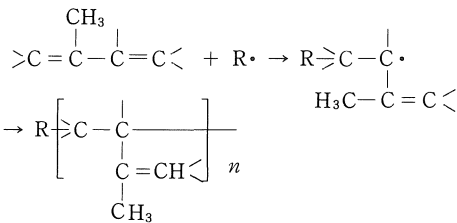


Trans 型

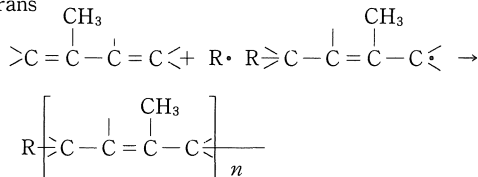


又、 C_6 の位置でもラジカル重合が可能で、この場合
 も Cis, Trans が可能。

Cis

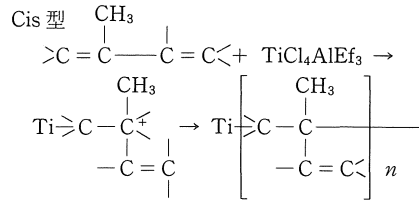


Trans

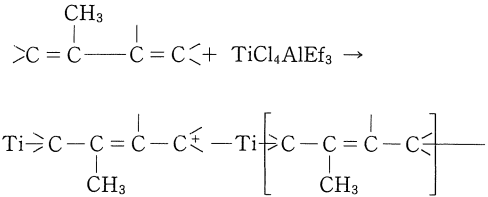


以上諸反応は触媒を適当に選ぶ事により何れかの型を
 優先させる事が可能であると言われている。

2) イオンの反応として C_1 の求電子の反応性により
 Ziegler 系触媒 ($TiCl_4AlEt_3$) を吸収しカチオン重合、こ
 れにも Cis と Trans が可能。



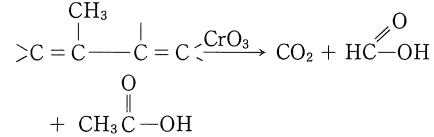
Trans 型



3) 又 C_6 の求核的反応性によりアルカリ金属触媒(NaR)
 を吸収しア=オン重合も可能。

これにも Cis, Trans 型あり、反応式略す。

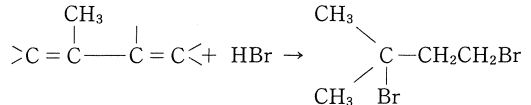
4) CrO_3 で酸化すると CO_2 , ギ酸, 酢酸を生成



この反応は C_1 のラジカル的反応による CO_2 の分離が
 先行

5) 硝酸で酸化する場合は硝酸を生成 (式略)

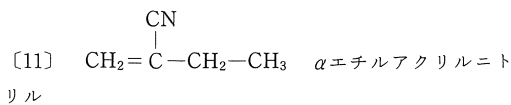
6) イオンの反応として HBr を水醋酸と共に作用させ
 るとハロゲン附加物を生成



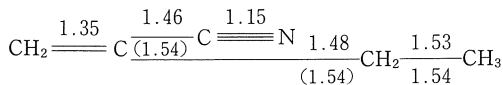
この反応は C_1 の求電子の反応性による H^+ の吸収及び
 C_5C_6 のラジカル的反応性による $H\cdot$, $Br\cdot$ の吸収と見做
 す事が出来る。

合成ポリイソプレンは天然ゴムのイソプレンの様な物
 理的特性を持たず弾性材料としては使用不能であったの
 が最近米国で有機アルカリ金属化合物を触媒として特殊
 な条件の下で重合する事により天然のものに極めて近い
 構造のポリイソプレンが作られ市販される状態になった
 と言われている。

イソプレンはいくつかの炭素骨格から組立てられ2,
 3, 4, ……量体を作った構造をテルペノイド則という
 言葉で表わされているが、テルペン (C_5H_8)_n, 即ちイソ
 プレンの何量体かの重合物又はそのアルコール, アルデ
 ヒド, ケトン, オキシド, ラクトンなどの誘導体を総称
 してテルペノイドと言われている化合物が幾つか結合し
 て作られている所謂テルペン類は植物から抽出される精
 油の主成分となっている。



原子間距離は,



パラメーターを次の値で計算,

	+0	+0	+0.1	+0.6	+0	+3
	$\text{>C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$					
	1	1	1	1	1	1
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
	3.3372	1.8844	1.0077	-0.1457	-0.5577	-1.8260
C_1	C_{11}	C_{12}	$\text{C}_{13}(\text{h}_0)$	$\text{C}_{14}(\text{Iv})$	C_{15}	C_{16}
	0.0353	-0.3013	0.4242	0.7336	0.2326	-0.3685
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.1178	-0.5678	0.4275	-0.1069	-0.1297	0.6729
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.0410	-0.5644	-0.2766	-0.0975	-0.6294	-0.4445
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.0150	-0.4394	-0.6785	0.1308	0.5436	0.1832
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.3168	-0.2042	0.3832	-0.6204	0.4691	-0.4157
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.9395	0.1830	-0.1421	0.1972	-0.1318	0.0861

C_1 — C_4 が共役系になっているので C_1 — C_4 を計算。

C_1C_4 の (h_0) 軌道の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。計算は

S_r , Π_{rr} , L_r に就いて, f_r , F_r は略。

$$S_r \text{ は } \left. \begin{array}{l} S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.4543 \\ S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 7.7301 \end{array} \right\} \text{C}_1 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_2^{(E)} = 0.7133 \\ S_2^{(N)} = 0.7531 \end{array} \right\} \text{C}_2 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_3^{(E)} = 0.4794 \\ S_3^{(N)} = 1.7674 \end{array} \right\} \text{C}_3 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_4^{(E)} = 1.1191 \\ S_4^{(N)} = 1.3314 \end{array} \right\} \text{C}_4 \text{ 求核的}$$

Π_{rr} は,

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \right)$$

$$+ \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6}$$

$$= 0.5136/\beta$$

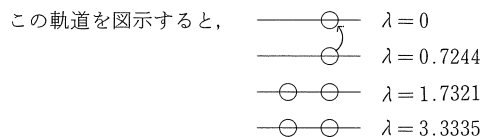
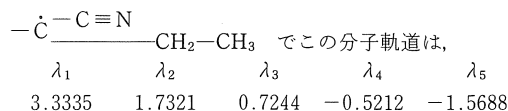
$$\Pi_{22} = 0.3108/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.3832/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.5036/\beta$$

結局, $\Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{33} > \Pi_{22}$ となりイオンの反応性は C_1 の位置が先行すると予想される。

L_r は $L_1^{(E)}$ では $\text{>}\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ の残余共役系は



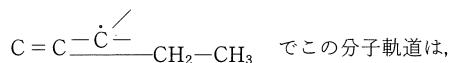
$\lambda = 0.7244$ の π 電子が活性化, $\lambda = 0$ に入った状態で計算すると, 活性醋合体の E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 3.3335\beta + \alpha + 1.7321\beta) + 2\alpha \\ = 6\alpha + 10.1312\beta$$

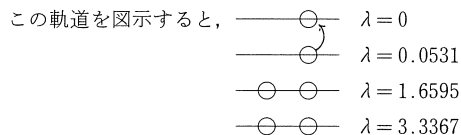
$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 3.3372\beta + 1.8844\beta + \alpha + 1.0077\beta) \\ = 6\alpha + 12.4586\beta$$

$$\therefore L_1^{(E)} = E_* - E = 6\alpha + 10.1312\beta - (6\alpha + 12.4586\beta) \\ + 12.4586\beta) = -2.3274\beta$$

$L_4^{(E)}$ は $\text{>}\text{C}=\text{C}-\dot{\text{C}}\equiv\text{N}$ の残余共役系は



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	3.3367	1.6595	0.0531	-0.1937	-1.7556



$\lambda = 0.0531$ の π 電子が活性化されて, $\lambda = 0$ に入った状態で計算。

活性醋合体の E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 3.3367\beta + \alpha + 1.6595\beta) + 2\alpha \\ = 6\alpha + 9.9924\beta$$

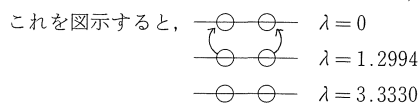
$$\therefore L_4^{(E)} = E_* - E = -2.4662\beta$$

$L_2^{(E)}$ は, $\text{>}\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ の残余共役系

は, $\text{>}\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ と $-\text{C}\equiv\text{N}$ の 2 つに分かれて計算,

$\dot{C}-\overset{\diagup}{C}-CH_2-CH_3$ の分子軌道は,

$$\begin{array}{cccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 \\ 3.3330 & 1.2994 & -0.1564 & -1.4759 \end{array}$$



この4個のπ電子の内2個は活性化されて, $\lambda = 0$ に入った状態で計算。

又, $-C \equiv N$ の分子軌道は(前〔9〕報〔4〕参照)

$$\begin{array}{cc} \lambda_1 & \lambda_2 \\ 1.3808 & -0.6808 \end{array}$$



従って活性錯合体の E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 1.3808\beta) + 2(\alpha + 3.3330\beta) + 2\alpha$$

$$(-C \equiv N) \quad (\dot{C}-\overset{\diagup}{C}-CH_2-CH_3)$$

$$\therefore L_2^{(E)} = E_* - E = -3.0310\beta$$

$L_3^{(E)}$ は, $>C=C-\overset{\cdot}{C}=\dot{N}$ の残余共役系は $-\overset{\cdot}{C}=\dot{N}$ と $>C=C-CH_2-CH_3$ の2つに分けて計算, $-\overset{\cdot}{C}=\dot{N}$ は前掲 $-CN$ の活性化された状態で 2α となる。

$>C=C-CH_2-CH_3$ も前掲の通り分子軌道は,

$$\begin{array}{cccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 \\ 3.3330 & 1.2994 & -0.1564 & -1.4759 \end{array}$$

従って活性錯合体の E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 3.3330\beta) + \alpha + 1.2994\beta + 2\alpha$$

$$= 6\alpha + 9.2648\beta$$

$$\therefore L_3^{(E)} = E_* - E = -3.1938\beta$$

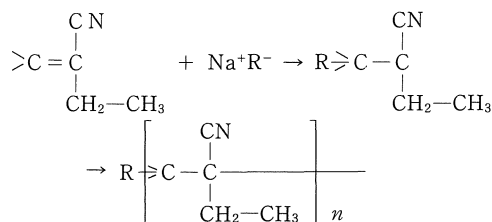
結局, $L_3^{(E)} > L_2^{(E)} > L_4^{(E)} > L_1^{(E)}$ となり, ラジカルの反応性の順位は, $C_1 > C_4 > C_2 > C_3$ と予想される。

反応の実施例を挙げると¹⁾

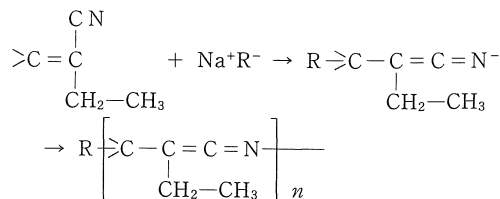
1) C_1 の求核的反応により求核的触媒 (Na^+R^-) を吸収しアニオン重合。

この反応には, 1.2型と1.4型が可能。

1.2型



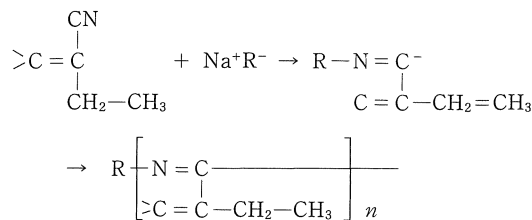
1.4型



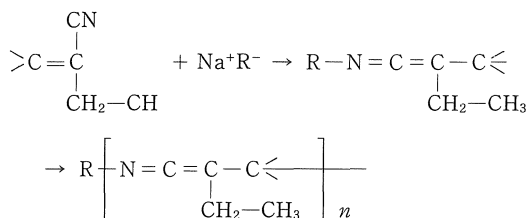
2) C_4 の求核的反応性による求核的触媒 (Na^+R^-) を吸収しアニオン重合。

この反応にも4.3型と4.1型が可能。

4.3型



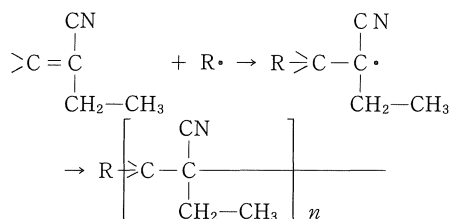
4.1型



3) C_1 のラジカルの反応性によりラジカル触媒 ($R\cdot$) を吸収しラジカル重合。

この場合も1.2型と1.4型が可能。

1.2型

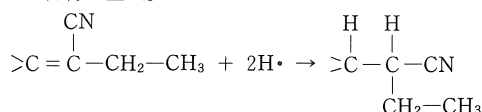


1.4型 式略す。

尚 C_4 のラジカルの反応性によるラジカル触媒を吸収しラジカル重合も可能。

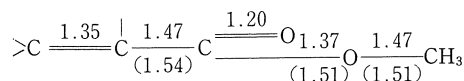
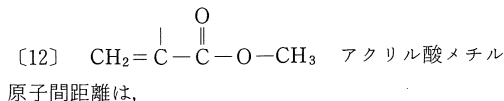
反応式略す。

4) C_1 のラジカルの反応により $H\cdot$ を吸収しシアンエチル化物を生成。



アクリルニトリル誘導体では α 位に陽性基 ($-CH_3$) が附加しても陰性基 ($-Cl$) が附加しても C_1 の求核的反応性の性格が変わらない事実(前〔12〕報〔4〕〔6〕参照)

は -CN の極性の強さに依る特徴と考えられる。



パラメーターを次の値で計算、

	+0	+0	+0.4	+2		
	>C	=C	-C	=O	O	-CH ₃
	1	1	$\sqrt{2}$	0.6	0.6	0.6
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
λ	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄	λ ₅	λ ₆
	3.3482	2.9428	1.7533	1.1474	-0.2997	-1.4919
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h ₀)	C ₁₄ (I _v)	C ₁₅	C ₁₆
	-0.0240	0.0640	-0.0235	-0.5995	-0.6603	-0.4463
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
	-0.0803	0.1883	-0.0500	-0.6879	0.1978	0.6658
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆
	-0.2448	0.4900	-0.0592	-0.1897	0.6010	-0.5471
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅	C ₄₆
	-0.2561	0.7329	0.3381	0.3137	-0.3685	0.2209
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅	C ₅₆
	-0.4675	0.0407	-0.8447	0.1729	-0.1646	0.0962
C ₆	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄	C ₆₅	C ₆₆
	-0.8056	-0.4261	0.4065	-0.0560	0.0299	0.0129

C₁-C₄ の共役系の π 電子密度の分散率は小さく、又 C₁ C₂ の π 電子密度は小さいが分散率はラジカル的の可能な範囲内 (分散率 1 : 3 以上) にある。計算は、S_r, Π_{rr}, L_r に就いて、f_r, F_r は略す。

$$S_r \text{ は、 } \left. \begin{array}{l} S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.0041 \\ S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 0.5502 \end{array} \right\} \text{C}_1 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_2^{(E)} = 0.0307 \\ S_2^{(N)} = 0.0305 \end{array} \right\} \text{C}_2 \text{ ラジカル的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_3^{(E)} = 0.2030 \\ S_3^{(N)} = 2.7488 \end{array} \right\} \text{C}_3 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_4^{(E)} = 0.6346 \\ S_4^{(N)} = 0.8000 \end{array} \right\} \text{C}_4 \text{ 求核的}$$

Π_{rr} は、

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \right)$$

$$+ \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6}$$

$$= 0.0080/\beta$$

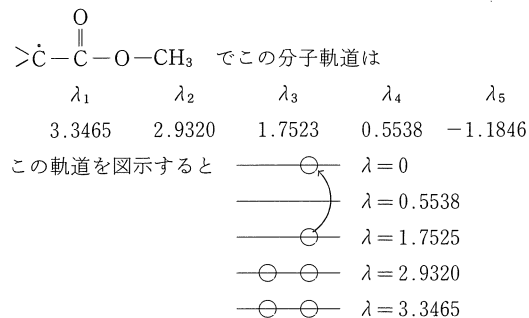
$$\Pi_{22} = 0.0704/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.3476/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.3668/\beta$$

結局、Π₄₄ > Π₃₃ > Π₂₂ > Π₁₁ となりイオンの反応性は C₄ の位置が先行すると予想される。

L_r の L₁^(E) は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の残余共役系は



λ = 1.7523 の π 電子が活性化されて λ = 0 に入った状態で計算。

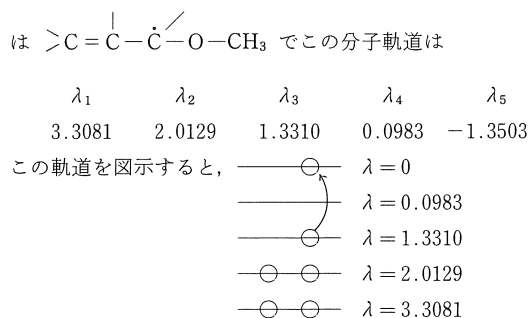
活性醜合体の E* は、

$$E_* = 2(\alpha + 3.3465\beta + \alpha + 2.9320\beta) + 2\alpha \\ = 6\alpha + 12.5570\beta$$

$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 3.3482\beta + \alpha + 2.9420\beta + \alpha + 1.7533\beta) \\ = 6\alpha + 16.0886\beta$$

$$\therefore L_1^{(E)} = E_* - E = 6\alpha + 12.5570\beta - (6\alpha + 16.0886\beta) \\ = -3.5316\beta$$

L₄^(E) は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の残余共役系



λ = 1.3310 の π 電子が活性化されて λ = 0 に入った状態で計算。

活性醜合体の E* は

$$E_* = 2(\alpha + 3.3081\beta + \alpha + 2.0129\beta) + 2\alpha \\ = 6\alpha + 10.6420\beta$$

$$\text{原系の } E = 6\alpha + 16.0886\beta$$

$$\therefore L_4^{(E)} = E_* - E = -5.4466\beta$$

$L_2^{(E)}$ は、 $\text{>}\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の残余共役系は

$\text{>}\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}-$ と $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の2分子に分けて計算。

$\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}-$ は活性化されたエチレンでエネルギーは

2α

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の分子軌道は

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
3.3325	2.8499	1.7505	-0.5330

この軌道を図示すると、 $\lambda = 0$

$\lambda = 1.7505$

$\lambda = 2.8499$

$\lambda = 3.3325$

従って活性酷合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 3.3325\beta + \alpha + 2.8499\beta) + 2\alpha$$

$$= 6\alpha + 12.3648\beta$$

$$\therefore L_2^{(E)} = E_* - E = -3.7238\beta$$

$L_3^{(E)}$ は

$\text{>}\text{C}=\text{C}-\dot{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の残余共役系は

$\text{>}\text{C}=\text{C}<$ と $-\dot{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の2つの分子に分けて計算。

$\text{>}\text{C}=\text{C}<$ はエチレン (前掲), このエネルギーは

$2(\alpha + \beta)$

$-\dot{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の分子軌道は前述の通り。

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
3.3325	2.8499	1.7505	-0.5330

この軌道を図示すると、 $\lambda = 0$

$\lambda = 1.7505$

$\lambda = 2.8499$

$\lambda = 3.3325$

$\lambda = 2.8499$ のπ電子2個が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で計算。

活性酷合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 3.3325\beta) + 2\alpha + 2(\alpha + \beta)$$

$$= 6\alpha + 8.6650\beta \quad (\text{エチレン})$$

$$\therefore L_3^{(E)} = E_* - E = -7.4236\beta$$

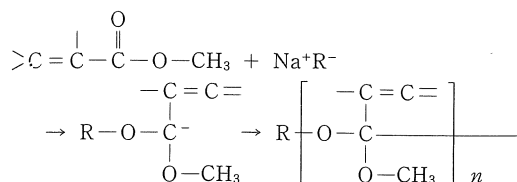
結局, $L_3^{(E)} > L_4^{(E)} > L_2^{(E)} > L_1^{(E)}$ となりラジカルの反応性の強さは $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ の順位になると予想される。

反応の実施例を挙げると¹³⁾

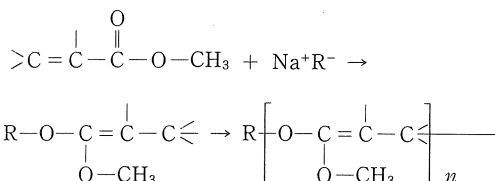
1) C_4 の求核的反応性により求核的触媒 (NaR) を吸収しアニオン重合。

この反応にも4.3型と4.1型が可能。

4.3型



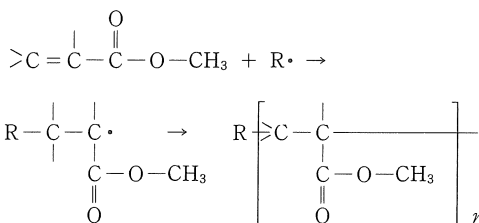
4.1型



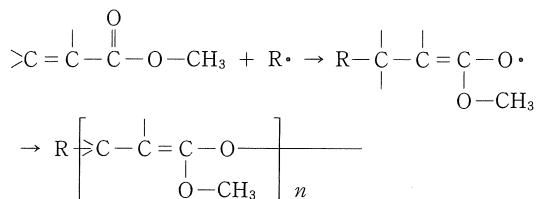
2) C_1 のラジカルの反応性によりラジカル触媒 ($\text{R}\cdot$) を吸収しラジカル重合。

この反応にも1.2型と1.4型が可能。

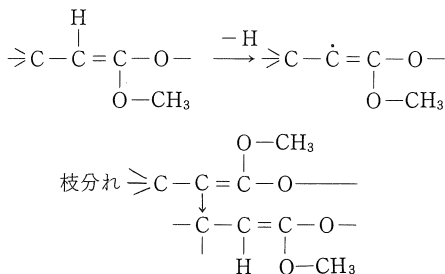
1.2型

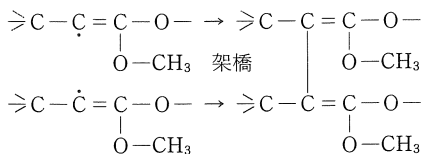


1.4型

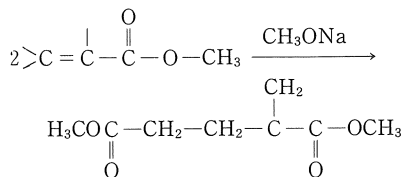


3) C_2 はラジカルの反応性が強い事 (S_r の値参照) から水素原子を放出してラジカル化しこのラジカルからの重合即ち枝分れ重合又は重合物同志の橋かけ即ち架橋重合も進む。





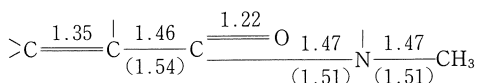
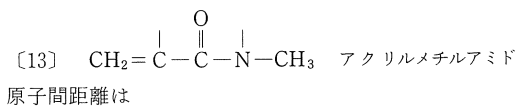
4) CH_3ONa を作用させると α -メチレングルタル酸ジメチルエステルを生成。



この反応も C_2 のラジカル的反応性による脱水素とラジカルの縮合による二量体化と考えられる。

5) HONH_2 を CH_3OH 液中で作用させると、 $\text{HON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ と $\text{HON}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHOH})]$ を生成。

この反応も C_2 のラジカル的反応性による $\text{H}\cdot$ の吸収と見做す事が出来る。



パラメーターを次の値で計算。

	+0	+0	+0.3	+2	+1	+3
	$\geq \text{C}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{ }{\text{N}}-\text{CH}_3$					
	1	1	$\frac{\sqrt{2}}$	1	1	
C_1	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
λ	3.5250	2.9196	1.2392	0.7868	-0.5346	-1.6359
C_1	C_{11}	C_{12}	$\text{C}_{13}(\text{h}_0)$	$\text{C}_{14}(\text{I}_V)$	C_{15}	C_{16}
	-0.0234	-0.0643	0.4772	-0.4459	0.6586	0.3673
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	-0.0825	-0.1877	0.5914	-0.3508	-0.3521	-0.6009
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	-0.2673	-0.4837	0.2556	0.1699	-0.4704	0.6158
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	-0.2471	-0.7416	-0.4738	-0.1974	0.2617	-0.2388
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	-0.4311	-0.0337	0.3167	0.7119	0.3758	-0.2544
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	-0.8212	0.4191	-0.1791	-0.3217	-0.1063	0.0549

C_1-C_4 は共役系で共役系の (h_0) 軌道の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。計算は S_r , Π_{rr} , L_r に就いて。 f_r , F_r は略す。

$$S_r \text{ は } \left. \begin{aligned} S_1^{(E)} &= 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.3707 \\ S_1^{(N)} &= 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 1.2823 \end{aligned} \right\} \text{C}_1 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} S_2^{(E)} &= 0.5925 \\ S_2^{(N)} &= 0.3159 \end{aligned} \right\} \text{C}_2 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} S_3^{(E)} &= 0.3062 \\ S_3^{(N)} &= 1.2180 \end{aligned} \right\} \text{C}_3 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} S_4^{(E)} &= 0.7737 \\ S_4^{(N)} &= 0.2270 \end{aligned} \right\} \text{C}_4 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は

$$\begin{aligned} \Pi_{11} &= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ & \quad \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \right. \\ & \quad \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ & = 0.6276/\beta \end{aligned}$$

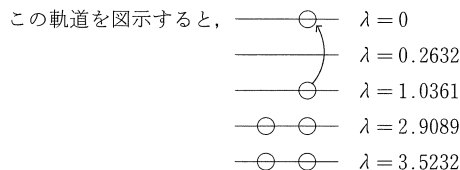
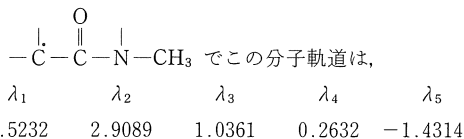
$$\Pi_{22} = 0.6820/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.3128/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.3712/\beta$$

結局、 $\Pi_{22} > \Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は C_2 の位置が先行すると予想される。

L_r の $L_1^{(E)}$ は、 $\geq \overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{|}{\text{N}}-\text{CH}_3$ の残余共役系は、



$\lambda=1.0361$ の π 電子が活性化されて $\lambda=0$ に入った状態で計算。

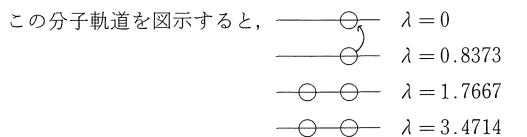
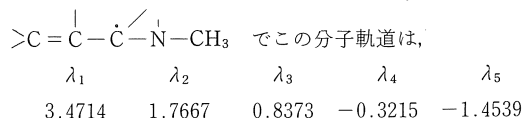
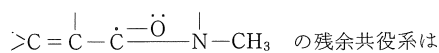
活性醜合体の E_* は、

$$\begin{aligned} E_* &= 2(\alpha + 3.5232\beta + \alpha + 2.9089\beta) + 2\alpha \\ &= 6\alpha + 12.8642\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{原系の } E &= 2(\alpha + 2.5250\beta + \alpha + 2.9196\beta + \alpha + 1.2392\beta) \\ &= 6\alpha + 15.3676\beta \end{aligned}$$

$$\therefore L_1^{(E)} = E_* - E = -2.5034\beta$$

$L_4^{(E)}$ は



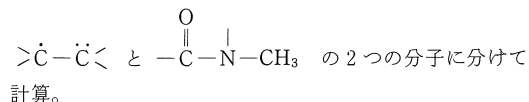
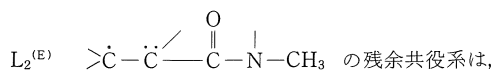
$\lambda = 0.8373$ のπ 電子が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で計算。

活性醋合体の E_* は、

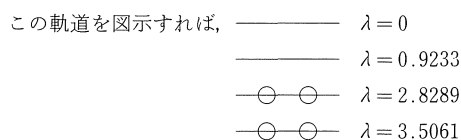
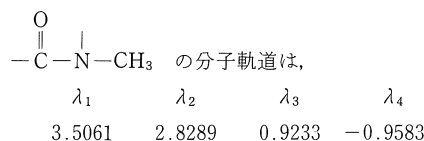
$$E_* = 2(\alpha + 3.4714\beta + \alpha + 1.7667\beta) + 2\alpha = 6\alpha + 10.4762\beta$$

原系の $E = 6\alpha + 15.3676$ (前掲)

$$\therefore L_4^{(E)} = E_* - E = -4.8914\beta$$



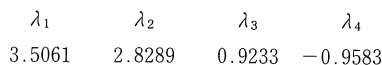
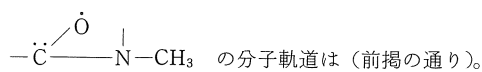
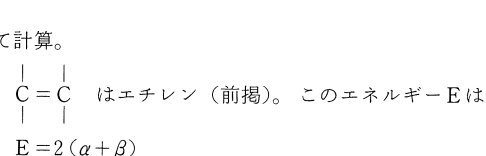
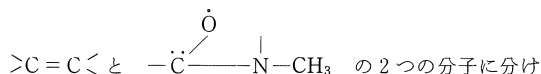
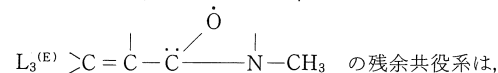
$\dot{C}-\dot{C}$ は活性化されたエチレンでそのエネルギーは 2α



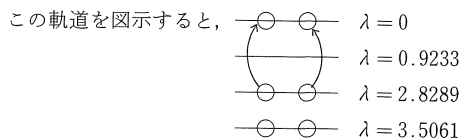
活性醋合体の E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 3.5061\beta + \alpha + 2.8289\beta) + 2\alpha = 6\alpha + 12.6696\beta$$

$$\therefore L_2^{(E)} = E_* - E = -2.6980\beta$$



然しこの分子では $\lambda = 2.8289$ のπ 電子2個は活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で計算。



従って活性醋合体の E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha + 3.5061\beta) + 2\alpha = 6\alpha + 9.0122\beta$$

$$\therefore L_3^{(E)} = E_* - E = -6.3554\beta$$

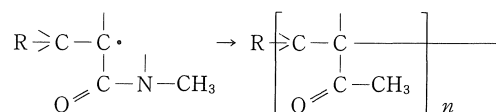
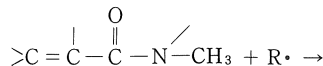
結局、 $L_3^{(E)} > L_4^{(E)} > L_2^{(E)} > L_1^{(E)}$ となり、ラジカルの反応性の強さは $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ の順位と予想される。

反応の実施例を挙げると¹⁾

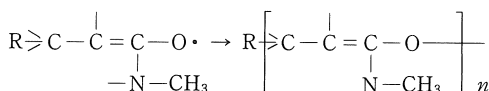
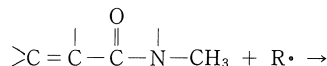
1) C_1 のラジカルの反応性によりラジカル触媒 ($R\cdot$) を吸収しラジカル重合。

この反応にも1.2型と1.4型が可能。

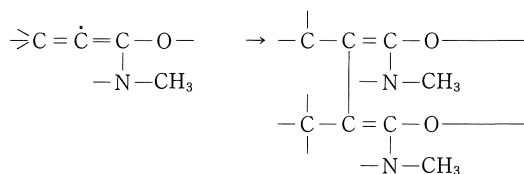
1.2型



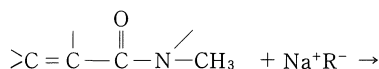
1.4型

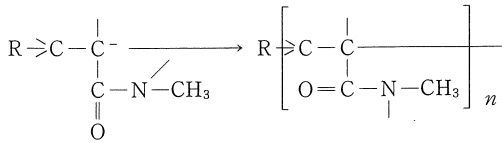


2) C_2 はラジカル化し易く放射線又は紫外線によってラジカルを生じ架橋結合を作る



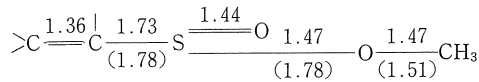
3) C_1 の求核的反応性により求核的触媒 (NaR) を吸収しアノオン重合。





このアクリルアミドの重合物は親水性を持つのでアクリルニトリルとの共重合物は染色性の良いアクリル繊維として市販されている。

[14] $\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ ビニールメチルスルホン。原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算。

	+0	+0.1	+0	+2	+3	
	>C	C	S	O	O	CH_3
	1	0.5	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0.6	0.6	
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
	3.3228	2.7853	1.7500	1.0867	-0.6207	-1.2242
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(l_v)$	C_{15}	C_{16}
	0.0082	0.0352	0.0144	-0.6641	0.5743	-0.4771
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.0273	0.0981	0.0252	-0.7217	-0.3564	0.5840
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.1593	0.4565	0.0543	-0.0960	-0.6348	-0.5925
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.1698	0.8196	-0.3060	0.1482	0.3416	0.2591
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.4606	0.1112	0.8565	0.0794	0.1511	0.1133
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.8561	-0.3109	-0.4111	-0.0249	-0.0250	-0.0161

C_1 - C_4 の共役系の内 C_1 , C_2 の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

計算は S_r , Π_{rr} , L_r に就いて。 f_r , F_r は略す。

$$S_r \text{ は } S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.0010 \left. \vphantom{S_r} \right\} C_1$$

$$S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 0.6231 \left. \vphantom{S_1^{(N)}} \right\} \text{求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_2^{(E)} = 0.0081 \\ S_2^{(N)} = 0.0078 \end{array} \right\} C_2 \text{ ラジカルの (極めて弱い)}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_3^{(E)} = 0.1682 \\ S_3^{(N)} = 1.8549 \end{array} \right\} C_3 \text{ 求核的}$$

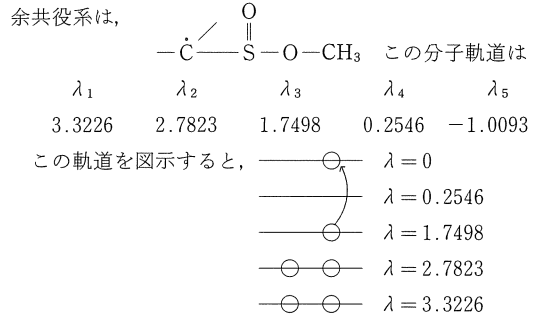
$$\left. \begin{array}{l} S_4^{(E)} = 0.6068 \\ S_4^{(N)} = 0.4429 \end{array} \right\} C_4 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は、

$$\begin{aligned} \Pi_{11} &= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ &\quad + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \\ &\quad \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ &= 0.0024/\beta \\ \Pi_{22} &= 0.0204/\beta \\ \Pi_{33} &= 0.1980/\beta \\ \Pi_{44} &= 0.2172/\beta \end{aligned}$$

結局、 $\Pi_{44} > \Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$ となりイオンの反応性は C_4 の位置が先行すると予想される。

L_r は $L_1^{(E)}$ では、 $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{S}}-\text{O}-\text{CH}_3$ の残余共役系は、



$\lambda = 1.7498$ の π 電子が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で計算。

活性錯体の E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 3.3226\beta + \alpha + 2.7823\beta) + 2\alpha = 6\alpha + 12.2098\beta$$

$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 3.3228\beta + \alpha + 2.7853\beta + \alpha + 1.7500\beta) = 6\alpha + 15.7162\beta$$

$$\therefore L_1^{(E)} = E_* - E = -3.5064\beta$$

$L_4^{(E)}$ は $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{S}}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{CH}_3$ の残余共役系は

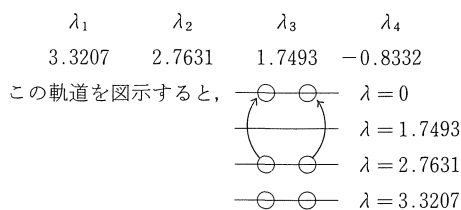
$\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}<$ と $\text{>}\overset{\cdot}{\text{S}}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{CH}_3$ の2つの分子に分けて計算。

計算。

$\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}<$ は前掲の通りエネルギー E は、

$$E = 2(\alpha + \beta)$$

一方 $\text{>}\overset{\cdot}{\text{S}}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{CH}_3$ の分子軌道は、



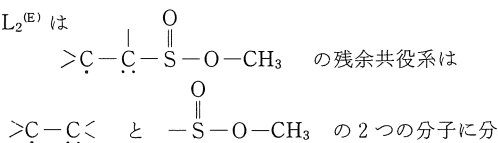
$\lambda = 2.7631$ のπ電子2個が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で計算。

活性醜合体の $E_{\#}$ は、

$$E_{\#} = 2(\alpha + 3.3207\beta) + 2\alpha + 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8.6414\beta \quad (\text{エチレン})$$

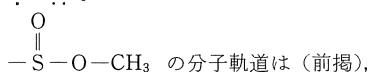
$$\therefore L_4^{(E)} = E_{\#} - E = -7.0748\beta$$

$L_2^{(E)}$ は

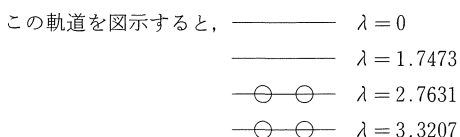


けて計算。

$>\text{C}-\text{C}<$ は活性化されたエチレンでエネルギーは 2α



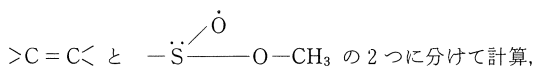
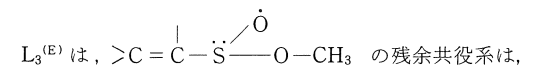
λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
3.3207	2.7631	1.7493	-0.8332



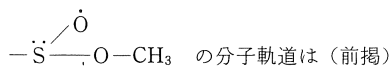
従って活性醜合体の $E_{\#}$ は、

$$E_{\#} = 2(\alpha + 3.3207\beta) + \alpha + 2(2.7631\beta) + 2\alpha = 6\alpha + 12.1676\beta$$

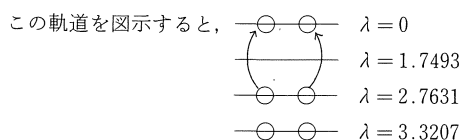
$$\therefore L_2^{(E)} = E_{\#} - E = -3.5486\beta$$



$>\text{C}=\text{C}<$ はエチレンで (前掲) エネルギーは $2(\alpha + \beta)$



λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
3.3207	2.7631	1.7493	-0.8332



$\lambda = 2.7631$ のπ電子2個が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で計算すると、活性醜合体の $E_{\#}$ は、

$$E_{\#} = 2(\alpha + 3.3207\beta) + 2\alpha + 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8.6414\beta$$

$$\therefore L_3^{(E)} = E_{\#} - E = -7.0748\beta = L_4^{(E)}$$

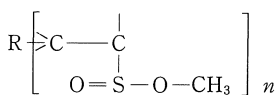
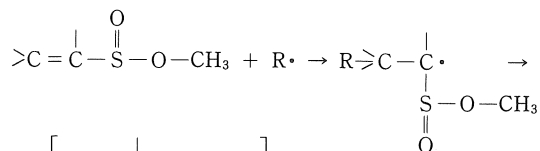
結局、 $L_4^{(E)} = L_3^{(E)} > L_2^{(E)} > L_1^{(E)}$ となり、ラジカル的反應性の強さは $C_1 > C_2 > C_3 = C_4$ の順位と予想される。

反應の実施例を挙げると¹⁾

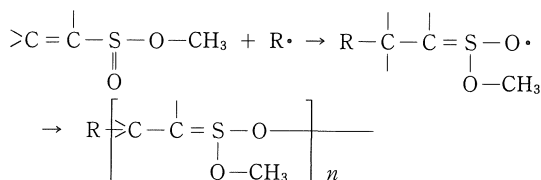
1) C_1 のラジカル的反應性によりラジカル触媒($R\cdot$) を吸収しラジカル重合。

これにも1.2型と1.4型が可能。

1.2型



1.4型

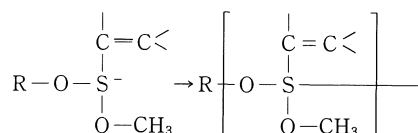
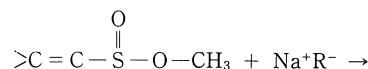


この重合物は低重合物に終る傾向である。

2) C_4 の求核的反應性により求核的触媒 (NaR) を吸収しアニオン重合。

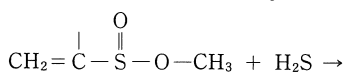
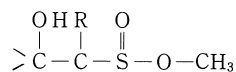
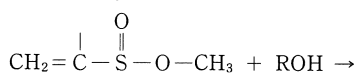
これにも4.3型と4.1型が可能。

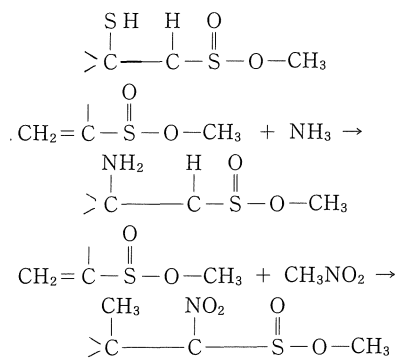
4.3型



4.1型は略す。

3) C_1 のラジカル的反應性によりアルコール、硫化水素、アンモニア、アミン、ニトロメタン等をラジカル的に附加する。





以上共役系分子でも, S_r , I_{rr} , L_r の計算値からの予想と実施例の反応が可成り良く一致する事が認められる。

共役系分子はまだ数多くあるが一応中断して次報は環状化合物に就いて。

参考文献

- | 著者 | 書名 | 発行所 |
|-------------------------|--|---|
| 1. 化学大辞典
編集委員会 | 化学大辞典 1~10巻 | 共立出版K.K. |
| 2. H.J.M. Bowen etc. | TABLES OF INTERATOMIC DISTANCES AND CONFIGURATION IN MOLECULES AND IONS. | LONDON THE CHEMICAL SOCIETY BURLINGTON HOUSE WILSON |
| 3. Beilstein | Handbuch Der Organischen Chemie Vierte Auflage | Deutschen Chemischen Gesellschaft. |
| 4. 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊共著 | 量子化学入門(上) | 化学同人 |