

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15報)

浅 田 幸 作

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

Fifteenth Report

Kosaku ASADA

On the Alkyl-Vinyl, Vinyl-Ether, Since Some amounts of π Electrons are dispersed to all Atoms (That is understood for Interatomic distances from "Tables of Interatomic distances in Molecules" Published by London Chemical Society) The Indexes f_r , S_r , Π_{rr} , F_r of all Atoms are Calculated by LCAO-MO-Method.

The Prediction about the Kinds of Reactions Induced by these Indexes Conform to Practical Reactions of Chemical Literatures.

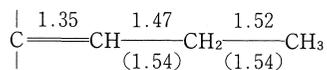
(A) アルキル系附加物

非共役化合物に就いては既に第11報でエチレン $\text{C}=\text{C}$ への種々附加物に就いて附加基の極性と $\text{C}=\text{C}$ の極性の変化, 更にそれに応じて反応の種類との関係を極めて簡単に考えてそれが反応例と可成り良く一致する事に就いて報告したが, 本報では分子の原子間距離を文献²⁾の値から π 電子が全原子に分散していると考えてその π 電子系の電子密度分布を Hückel 法, 即ち単純 LCAO-MO 法⁴⁾ によって各反応指数 f_r , S_r , Π_{rr} , F_r , L_r を計算し且つ軌道エネルギー E の係数 λ 値からこれ等の指数から反応の予想と実施例との適応に就いて検討を試みる。

(A) アルキル系附加化合物

[1] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 3-ブチレン (11報参照)

原子間距離は,



$-\text{CH}_3$ は超共役として取入れるのが量子化学では反応をより合理的に計算する事が出来ると考えられ, それを次の例で示す。

パラメーターを次の値で計算

$$\begin{array}{c} +0 \quad +0 \quad +0 \quad -0.1 \quad -0.5 \\ \text{---C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{H}_3 \\ \quad \quad 1 \quad \quad 1 \quad \quad 0.7 \quad 2.5 \end{array}$$

	C_1	C_2	C_3	C_4	C
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	2.3555	1.3568	-0.0190	-1.3935	-2.8998
C_1	C_{11}	C_{12}	$\text{C}_{13}(\text{h}_0)$	$\text{C}_{14}(\text{Iv})$	C_{15}
	-0.0599	-0.5119	0.6931	-0.5033	-0.0255
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	-0.1410	-0.6946	-0.0131	0.7014	0.0740
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	-0.2723	-0.4305	-0.6928	-0.4741	-0.1892
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	-0.7147	0.1578	0.0376	-0.0582	0.6778
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	-0.6258	0.2125	0.1952	0.1629	-0.7061

非共役で (h_0) 軌道の C_1 , C_2 の π 電子密度の分散率

[再三説明するが π 電子系中の原子の内(最小 $(\text{C}_r^{\text{h}_0})^2$ 対 $\sum \frac{n(\text{C}_r^{\text{h}_0})^2}{n}$) が 1 対 3 以上に大きい分子では経験的にラジカル的反応性が可能と予想されるが, この分子ではその分散率は極めて小さくラジカル的反応困難と予想される。

又上表の (h_0 軌道) の $f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.9608$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.5062$$

となり, C_1 の位置は求電子的反応性が予想されるがメチル基を $-\overset{+3}{\text{C}}\text{H}_3$ のパラメーターで計算すると次表となる。

	$\overset{+0}{\text{CH}_2}$	$\overset{+0}{\text{CH}}$	$\overset{+0.1}{\text{CH}_2}$	$\overset{+3}{\text{CH}_3}$
	1	1	1	
C_1	C_2	C_3	C_4	
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	3.3431	1.3142	-0.1101	-1.4472
C_1	C_{11}	$C_{12}(h_0)$	$C_{13}(I_v)$	C_{14}
	0.0317	0.5390	0.6919	0.4793
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	0.1060	0.7084	-0.0762	-0.6937
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	0.3225	0.3919	-0.6835	0.5246
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	0.9401	-0.2325	0.2198	-0.1180

この表から $f_1^{(E)} = 2(C_{12})^2 = 0.5810$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{13})^2 = 0.9575$$

となり, C_1 は求核的の反応性が予想され文献の実施例と合致せず不適当で $-\text{CH}_3$ は超共役の取扱いが必要である事を示している。

従ってこの分子には前者 (パラメーターを $-\text{C}\equiv\text{H}_3$ を使用) によって f_r , Π_{rr} を計算 (S_r , F_r , L_r は非共役で略す)

$$\left. \begin{aligned} f_r \text{ は } f_1^{(E)} &= 2(C_{13})^2 = 0.9608 \\ f_1^{(N)} &= 2(C_{14})^2 = 0.5066 \end{aligned} \right\} C_1 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_2^{(E)} &= 0.0003 \\ f_2^{(N)} &= 0.9839 \end{aligned} \right\} C_2 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_3^{(E)} &= 0.9599 \\ f_3^{(N)} &= 0.4495 \end{aligned} \right\} C_3 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_4^{(E)} &= 0.0028 \\ f_4^{(N)} &= 0.0068 \end{aligned} \right\} C_4 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_5^{(E)} &= 0.0762 \\ f_5^{(N)} &= 0.0531 \end{aligned} \right\} C_5 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は

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

$$= 0.4516/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3585/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.4242/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.1816/\beta$$

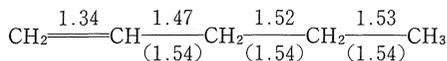
$$\Pi_{55} = 0.2120/\beta$$

結局 $\Pi_{11} > \Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{55} > \Pi_{44}$ 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。

反応の実施例は既に第11報第2節〔1〕で報告されているが C_1 の求電子的反応性, C_2 の求核的の反応性は良く一致している事が認められる。

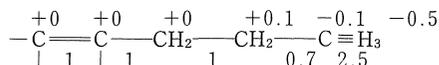
〔2〕 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1-ペンテン

原子間距離は,



π 電子の移動は比較的少ない。

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
	2.3574	1.5763	0.5839	-0.6148	-1.6028	-2.9000
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}
	0.0328	-0.3873	-0.5948	-0.5935	0.3778	0.0102
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.0772	-0.6105	-0.3473	0.3649	-0.6055	-0.0276
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.1493	-0.5750	0.3920	0.3692	0.5927	0.0756
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.2748	-0.2959	0.5762	-0.5918	-0.3445	-0.1896
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.7121	0.1553	-0.0794	-0.0768	-0.0579	0.6776
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.6230	0.1869	-0.1830	0.1673	0.1313	-0.7058

非共役で C_1 , C_2 の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカル的の反応性は可能と予想される。

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

$$\left. \begin{aligned} f_r \text{ は } f_1^{(E)} &= 2(C_{13})^2 = 0.7076 \\ f_1^{(N)} &= 2(C_{14})^2 = 0.7045 \end{aligned} \right\} C_1 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_2^{(E)} &= 0.2412 \\ f_2^{(N)} &= 0.2663 \end{aligned} \right\} C_2 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_3^{(E)} &= 0.3073 \\ f_3^{(N)} &= 0.2726 \end{aligned} \right\} C_3 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_4^{(E)} &= 0.6640 \\ f_4^{(N)} &= 0.7005 \end{aligned} \right\} C_4 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_5^{(E)} &= 0.0126 \\ f_5^{(N)} &= 0.0118 \end{aligned} \right\} C_5 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_6^{(E)} &= 0.0670 \\ f_6^{(N)} &= 0.0560 \end{aligned} \right\} C_6 \text{ 求電子的}$$

尚 C_5 , C_6 の π 電子密度は極めて小さく反応性が弱い事を示している。

	C_{55}	C_{56}	C_{57}
C_5	0.4867	0.2623	0.1897
	C_{65}	C_{66}	C_{67}
C_6	0.0287	0.0525	-0.6776
	C_{75}	C_{76}	C_{77}
C_7	-0.1465	-0.1075	0.7058

非共役で (h_o) 軌道の C_1 , C_2 の π 電子密度の分散率は極めて小さい。

従ってラジカル反応性は困難と予想される。

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

$$\left. \begin{aligned} f_r \text{ は } f_1^{(E)} &= 2(C_{14})^2 = 0.6489 \\ f_1^{(N)} &= 2(C_{15})^2 = 0.4838 \end{aligned} \right\} C_1 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_2^{(E)} &= 0.0107 \\ f_2^{(N)} &= 0.4839 \end{aligned} \right\} C_2 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_3^{(E)} &= 0.6487 \\ f_3^{(N)} &= 0.0002 \end{aligned} \right\} C_3 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_4^{(E)} &= 0.0004 \\ f_4^{(N)} &= 0.5036 \end{aligned} \right\} C_4 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_5^{(E)} &= 0.6482 \\ f_5^{(N)} &= 0.4738 \end{aligned} \right\} C_5 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_6^{(E)} &= 0.0020 \\ f_6^{(N)} &= 0.0016 \end{aligned} \right\} C_6 \text{ 求電子的} \\ \text{反応性極めて弱い}$$

$$\left. \begin{aligned} f_7^{(E)} &= 0.0515 \\ f_7^{(N)} &= 0.0429 \end{aligned} \right\} C_7 \text{ 求電子的} \\ \text{反応性極めて弱い}$$

Π_{rr} は,

$$\begin{aligned} \Pi_{11} &= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \frac{C_{11}^2 \times C_{17}^2}{\lambda_1 - \lambda_7} \right. \\ &+ \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \frac{C_{12}^2 \times C_{17}^2}{\lambda_2 - \lambda_7} \\ &+ \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} + \frac{C_{13}^2 \times C_{17}^2}{\lambda_3 - \lambda_7} \\ &\left. + \frac{C_{14}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_4 - \lambda_5} + \frac{C_{14}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_4 - \lambda_6} + \frac{C_{14}^2 \times C_{17}^2}{\lambda_4 - \lambda_7} \right)
 \end{aligned}$$

$$= 0.5964/\beta$$

$$\Pi_{22} = \text{式略して } 0.3896/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.3872/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.3876/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.5660/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.1920/\beta$$

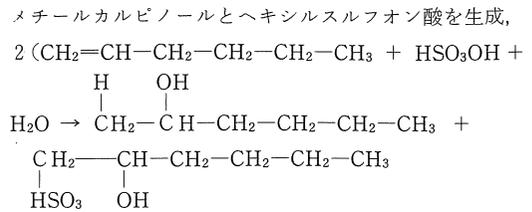
$$\Pi_{77} = 0.2080/\beta$$

結局 $\Pi_{11} > \Pi_{55} > \Pi_{22} \approx \Pi_{44} \approx \Pi_{33} > \Pi_{77} > \Pi_{66}$ 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。

この分子は極性的な性質よりもラジカル的な反応性は弱いいため重合性は困難と予想される様である。

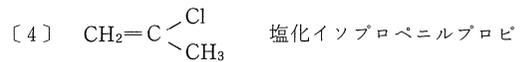
反応の実施例を挙げる¹⁾

イオニックな反応として86%硫酸を作用させるとブチル



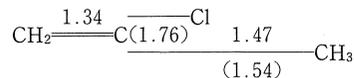
この反応は勿論 C_1 の求電子的反応性による H^+ 及び H^+SO_3 の吸収と C_2 の求核的反応性による $(\text{OH})^-$ の吸収と見做す事が出来る。

以上の様にエチレン基にアルキルの附加物は反応性弱く反応はエチレン基を極性的にする結果イオンの反応性に止まる様である。



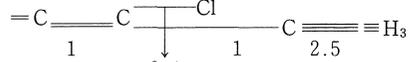
レンの誘導体に就いて検討する。

原子間距離は



パラメーターを次の値で計算,

$$+0 \quad +0.18 \quad +1.8 \quad -0.1 \quad -0.5$$



	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
λ	2.3876	1.8826	0.9279	-0.9248	-2.8933
	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_o)$	$C_{14}(I_v)$	C_{15}
C_1	0.1335	-0.1018	0.6750	-0.7159	0.0610
	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
C_2	0.3186	-0.1916	0.6263	0.6621	-0.1765
	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
C_3	0.2186	-0.9278	-0.2873	-0.0972	0.0150
	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
C_4	0.6903	0.2094	-0.1309	0.0334	0.6793
	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
C_5	0.5976	0.2198	-0.2292	-0.1964	-0.7096

非共役で (h_o) 軌道の C_1 , C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。従ってラジカル反応性は可能と予想される。

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

$$\left. \begin{aligned} f_r \text{ は } f_1^{(E)} &= 2(C_{13})^2 = 0.9113 \\ f_1^{(N)} &= 2(C_{14})^2 = 1.0250 \end{aligned} \right\} C_1 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_2^{(E)} &= 0.7845 \\ f_2^{(N)} &= 0.8768 \end{aligned} \right\} C_2 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_3^{(E)} &= 0.1651 \\ f_3^{(N)} &= 0.0189 \end{aligned} \right\} C_3 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_4^{(E)} &= 0.0343 \\ f_4^{(N)} &= 0.0022 \end{aligned} \right\} C_4 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_5^{(E)} &= 0.1051 \\ f_5^{(N)} &= 0.0771 \end{aligned} \right\} C_5 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は,

$$\begin{aligned} \Pi_{11} &= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} \right) \\ &= 0.5244/\beta \\ \Pi_{22} &= 0.1758/\beta \\ \Pi_{33} &= 0.0142/\beta \\ \Pi_{44} &= 0.3972/\beta \\ \Pi_{55} &= 0.2084/\beta \end{aligned}$$

結局、 $\Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{55} > \Pi_{22} > \Pi_{33}$ 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。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 1.1854$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22}) + C_{13}C_{23} = 0.5467 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23} + P_{24}) = 0.5880$$

$$P_{23} = 0.3198 = P_{32}$$

$$P_{24} = 0.2776 = P_{42}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - P_{32} = 1.4123$$

$$P_{45} = 0.9470 = P_{54}$$

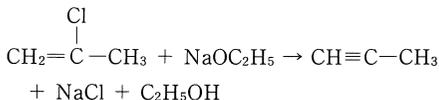
$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{42} + P_{45}) = 0.5075$$

$$F_5 = 0.7851$$

従って、 $F_3 > F_1 > F_5 > F_2 > F_4$ となりラジカルの反応性は C_3 の位置が先行すると予想される。

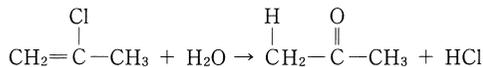
反応の実施例を挙げると^{1) 3)}

1) C_2H_5ONa を作用させるとアレンを生成。



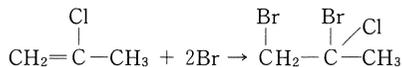
この反応は C_1 の求核的反応性により H^+ を放出し、 C_2H_5ONa の Na^+ と H^+ が置換し分離した Na^+ が C_3 の求電子的反応性により吸収され $NaCl$ として分離したものと見做せる。

2) 水と熱すると加水分解シアセトンを生成。



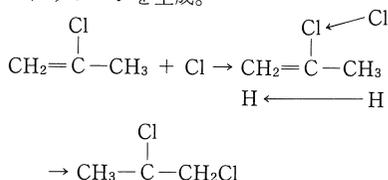
この反応は C_3 のラジカルの反応性により $H\cdot$ を吸収分離と同時に C_1 へ $H\cdot$ が吸収されたらと見做せる。

3) 臭素を作用させると 1, 2 臭化物を生成。



この反応は C_1 、 C_2 の求核的反応性による Br^- の吸収と見做す事が出来る。

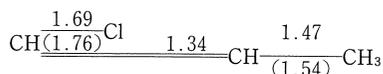
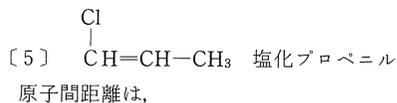
4) 0° の暗所で Cl を作用させると附加反応で 2, 3 ジクロルプロパンを生成。



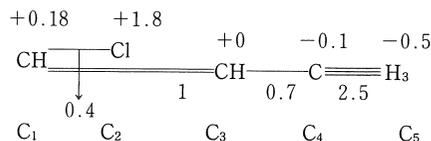
この反応は C_3 へ Cl がラジカルの吸着 C_4 へ移動。

5) HI を作用させると $CH_3CClICH_3$ を生成 (式略す)。

この反応も C_3 に I のラジカルの吸着それが C_2 へ移動と見做す。



パラメーターを次の値で計算。



	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
λ	2.3563	1.9163	0.9277	-0.9228	-2.8976
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(I_v)$	C_{15}
	0.1443	-0.2735	-0.6695	-0.6727	-0.0608
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	0.1038	-0.9408	0.3070	0.0988	0.0517
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	0.2726	-0.0985	0.6234	0.7023	0.1850
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	0.7115	0.1209	0.1303	0.0352	-0.6227
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	0.6227	0.1251	0.2281	-0.2082	0.7079

非共役で (h_0) 軌道の C_1 、 C_3 の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

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

$$\left. \begin{aligned} f_r \text{ は } f_1^{(E)} &= 2(C_{13})^2 = 0.8965 \\ f_1^{(N)} &= 2(C_{14})^2 = 0.9051 \end{aligned} \right\} C_1 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_2^{(E)} &= 0.1885 \\ f_2^{(N)} &= 0.0195 \end{aligned} \right\} C_2 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} f_3^{(E)} &= 0.7773 \\ f_3^{(N)} &= 0.9865 \end{aligned} \right\} C_3 \text{ 求核的}$$

	λ_5	λ_6	λ_7
λ	-1.3543	-2.8696	-2.9403
C_1	$C_{15}(Iv)$	C_{16}	C_{17}
	-0.4955	0.0289	0.0695
C_2	C_{25}	C_{26}	C_{27}
	0.6711	-0.0828	-0.2045
C_3	C_{35}	C_{36}	C_{37}
	0.0775	0.4389	0.5129
C_4	C_{45}	C_{46}	C_{47}
	-0.2268	-0.4630	-0.5255
C_5	C_{55}	C_{56}	C_{57}
	-0.4676	-0.0985	0.1726
C_6	C_{65}	C_{66}	C_{67}
	-0.0540	0.5219	-0.4331
C_7	C_{75}	C_{76}	C_{77}
	0.1580	-0.5507	0.4437

非共役で (h_0) 軌道の C_1 , C_2 の π 電子密度の分散率は極めて小さい。

従ってラジカル的反応性は困難と予想される。

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

f_r は $f_1^{(E)} = 2(C_{14})^2 = 0.9599$	}	C_1 求電子的
$f_1^{(N)} = 2(C_{15})^2 = 0.4910$		
$f_2^{(E)} = 0.0003$	$f_2^{(N)} = 0.9008$	C_2 求核的
$f_3^{(E)} = 0.0001$	$f_3^{(N)} = 0.0120$	C_3 求核的
$f_4^{(E)} = 0.0027$	$f_4^{(N)} = 0.1029$	C_4 求核的
$f_5^{(E)} = 0.9605$	$f_5^{(N)} = 0.4373$	C_5 求電子的
$f_6^{(E)} = 0.0028$	$f_6^{(N)} = 0.0058$	C_6 求核的
$f_7^{(E)} = 0.0763$	$f_7^{(N)} = 0.0499$	C_7 求電子的

Π_{rr} は,

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \frac{C_{11}^2 \times C_{17}^2}{\lambda_1 - \lambda_7} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \frac{C_{12}^2 \times C_{17}^2}{\lambda_2 - \lambda_7} \right. \\ \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} + \frac{C_{13}^2 \times C_{17}^2}{\lambda_3 - \lambda_7} \right. \\ \left. + \frac{14^2 \times C_{15}^2}{\lambda_4 - \lambda_5} + \frac{14^2 \times C_{16}^2}{\lambda_4 - \lambda_6} + \frac{14^2 \times C_{17}^2}{\lambda_4 - \lambda_7} \right)$$

$$= 0.8152/\beta$$

$$\Pi_{22} = \text{式略して } 0.3432/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.1928/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.2240/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.7712/\beta$$

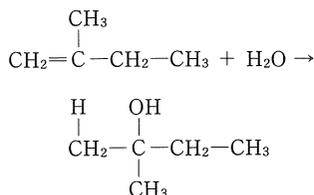
$$\Pi_{66} = 0.1928/\beta$$

$$\Pi_{77} = 0.2420/\beta$$

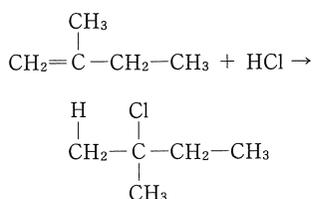
結局 $\Pi_{11} > \Pi_{55} > \Pi_{22} > \Pi_{77} > \Pi_{44} > \Pi_{33} = \Pi_{66}$ となりイオンの反応性は C_1 の位置が先行する事が予想される。

反応の実施例を挙げると¹⁾

1) 水と反応し加水分解して C_1 の求電子的反応性により H^+ の吸収が先行し Tert-アミルアルコールを生成。

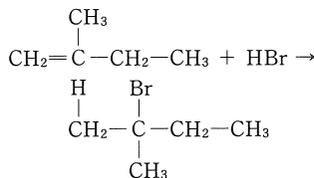


2) HCl と反応し 2-Cl-イソペンタンを生成。



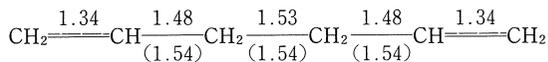
この反応も C_1 の求電子的反応性による H^+ の吸収, C_2 の求核的反応性による Cl^- の吸収と見做せる。

3) 同様に HBr と反応して 2-Br-イソペンタンを生成。

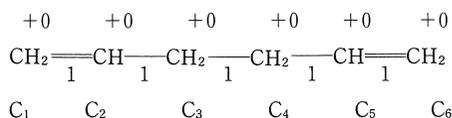


[8] $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 1, 5-ヘキサジエン

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
	1.8019	1.2470	0.4450	-0.4450	-1.2470	-1.8019
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(Iv)$	C_{15}	C_{16}
	0.2319	0.4179	-0.5211	-0.5211	0.4179	-0.2319
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.4179	0.5211	-0.2319	0.2319	-0.5211	0.4179
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.5211	0.2319	0.4179	0.4179	0.2319	-0.5211
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.5211	-0.2319	0.4179	0.4179	0.2319	0.5211

$$C_5 \begin{array}{cccccc} C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ 0.4179 & -0.5211 & -0.2319 & -0.2319 & -0.5211 & -0.4179 \end{array}$$

$$C_6 \begin{array}{cccccc} C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \\ 0.2319 & -0.4179 & -0.5211 & 0.5211 & 0.4179 & 0.2319 \end{array}$$

非共役で C_1-C_3 と C_6-C_4 が対象形となっている。又 (h_0) 軌道の C_1-C_2 , C_6-C_5 の π 電子密度の分散率は可成り大きい。分散率 (最小 $(C_i^h)^2 : \sum (C_i^h)^2 / n) > 1 : 3$ 。従ってラジカル反応性は可能と予想される。

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

$$\left. \begin{array}{l} f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.5431 \\ f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.5431 \end{array} \right\} C_1 \text{ ラジカルの}$$

$$\begin{array}{ll} f_2^{(E)} = 0.1076 & f_2^{(N)} = 0.1076 & C_2 & \text{同上} \\ f_3^{(E)} = 0.3493 & f_3^{(N)} = 0.3493 & C_3 & \text{同上} \\ f_4^{(E)} = 0.3493 & f_4^{(N)} = 0.3493 & C_4 & \text{同上} \\ f_5^{(E)} = 0.1076 & f_5^{(N)} = 0.1076 & C_5 & \text{同上} \\ f_6^{(E)} = 0.5431 & f_6^{(N)} = 0.5431 & C_6 & \text{同上} \end{array}$$

Π_{rr} は,

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times G_4}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times G_5}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times G_6}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times G_4}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times G_5}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times G_6}{\lambda_2 - \lambda_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{13}^2 \times G_4}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times G_5}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times G_6}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ = 0.6840/\beta \\ \Pi_{22} = 0.3928/\beta \\ \Pi_{33} = 0.4760/\beta \\ \Pi_{44} = 0.4760/\beta \\ \Pi_{55} = 0.3928/\beta \\ \Pi_{66} = 0.6840/\beta$$

結局 $\Pi_{11} = \Pi_{66} > \Pi_{33} = \Pi_{44} > \Pi_{22} = \Pi_{55}$ となりイオンの反応性は $C_1 = C_6$ の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.8610$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.8711 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.3776$$

$$P_{23} = 0.4834 = P_{32}$$

$$P_{34} = 0.7846 = P_{43}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.4641$$

$$P_{45} = 0.4834 = P_{54} = P_{23}$$

$$P_{56} = 0.8711 = P_{65} = P_{12}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = 0.4641$$

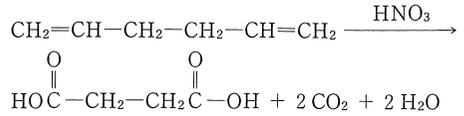
$$F_5 = \sqrt{3} - (P_{54} + P_{56}) = 0.3776$$

$$F_6 = \sqrt{3} - P_{65} = 0.8610$$

結局 $F_1 = F_6 > F_3 = F_4 > F_2 = F_5$ となりラジカル反応性は $C_1 = C_6$ の位置が先行すると予想される。

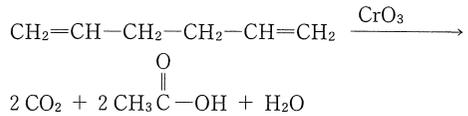
反応の実施例を挙げると¹⁾

1) 硝酸により酸化されてコハク酸を生成。



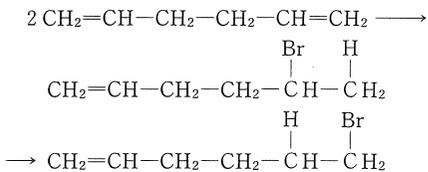
この反応は C_1 , C_6 のラジカル反応性による酸化によって CO_2 の分離が先行したものと見做す事が出来る。

2) CrO_3 によっても酸化され CO_2 と酢酸を生成。



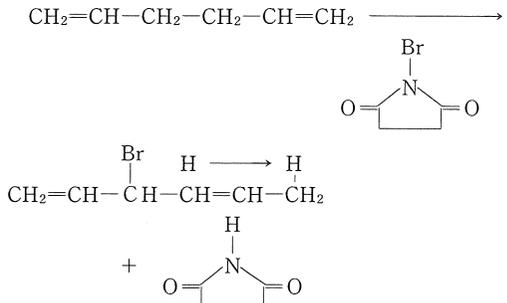
この反応も C_1 , C_6 のラジカル酸化と見做せる。

3) 1モルの HBr の作用で 5-Br-ヘキセン及び 6-Br-ヘキセンを生成。



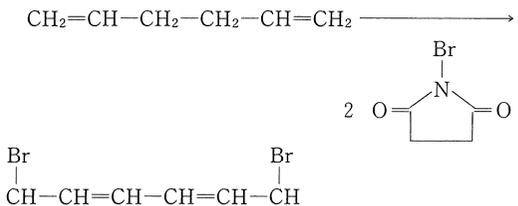
この反応も C_6 のラジカル反応性により Br 又は $\text{H}\cdot$ の吸収と見做せる。

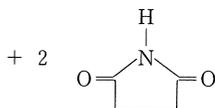
4) 1モルの N-Br スクイジンイミドの作用で 3-Br-1,4-ヘキサジエンを生成。



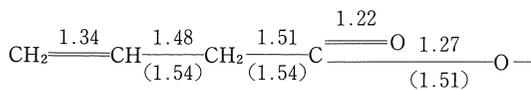
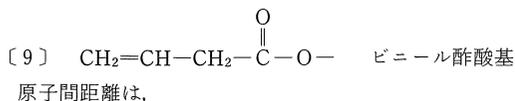
この反応も C_6 のラジカル的に $\text{H}\cdot$ の移動吸収と C_3 のラジカル的に $\text{Br}\cdot$ の吸収と見做す。

5) 2モルの N-Br-スクイジンイミドの反応では 1,6-ジブROM 2,4-ヘキサジエンを生成。





この反応も C_1 , C_6 のラジカルの反応性による $\text{Br}\cdot$ の吸収と C_3 , C_4 のラジカルの反応性による $\text{H}\cdot$ のスクイジンイミド基への吸収と見做せる。



パラメーターを次の値で計算。

	+0	+0	+0	+0.2	+2	
	$\text{CH}_2=\text{EH}$	CH_2	$\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}$	O	$\text{O}-$	
			$\downarrow \sqrt{2}$	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
	2.9801	2.0000	1.4623	0.3144	-0.8604	-1.6964
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(\text{h}_0)$	$C_{14}(\text{I}_v)$	C_{15}	C_{16}
	0.0256	-0.0000	0.4561	-0.6246	0.5489	-0.3162
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.0764	-0.0000	0.6670	-0.1964	-0.4723	0.5364
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.2021	-0.0000	0.5192	0.5628	-0.1425	-0.5937
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.5259	-0.0000	0.0922	0.3733	0.5949	0.4708
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.7566	0.3916	-0.2418	0.3123	0.2932	0.1796
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.3220	0.9202	0.1029	0.1329	0.1248	-0.0764

非共役で (h_0) 軌道の C_1 , C_2 の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

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

$$\left. \begin{array}{l} f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.4161 \\ f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.7803 \end{array} \right\} C_1 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_2^{(E)} = 0.8898 \\ f_2^{(N)} = 0.0771 \end{array} \right\} C_2 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_3^{(E)} = 0.5391 \\ f_3^{(N)} = 0.6335 \end{array} \right\} C_3 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_4^{(E)} = 0.0170 \\ f_4^{(N)} = 0.2787 \end{array} \right\} C_4 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_5^{(E)} = 0.1169 \\ f_5^{(N)} = 0.1951 \end{array} \right\} C_5 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_6^{(E)} = 0.0212 \\ f_6^{(N)} = 0.0353 \end{array} \right\} C_6 \text{ 求核的}$$

Π_{rr} は

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

$$\left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \right.$$

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

$$= 0.4180/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3509/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.4604/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.2240/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.2408/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.0664/\beta$$

結局 $\Pi_{33} > \Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{55} > \Pi_{44} > \Pi_{66}$ となりイオンの反応性は C_3 の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 1.1197$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.6124 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.3963$$

$$P_{23} = 0.7234 = P_{32}$$

$$P_{34} = 0.3081 = P_{43}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.7006$$

$$P_{45} = 0.7512 = P_{54}$$

$$P_{46} = 0.3196 = P_{64}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45} + P_{46}) = 0.3532$$

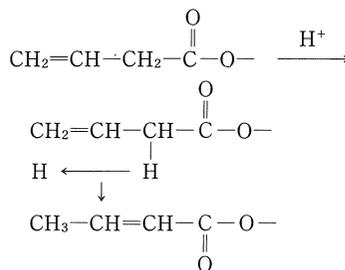
$$F_5 = \sqrt{3} - P_{54} = 0.9809$$

$$F_6 = \sqrt{3} - P_{64} = 1.4125$$

結局 $F_6 > F_1 > F_5 > F_3 > F_2 > F_4$ となりラジカルの反応性は C_6 の位置が先行すると予想される。

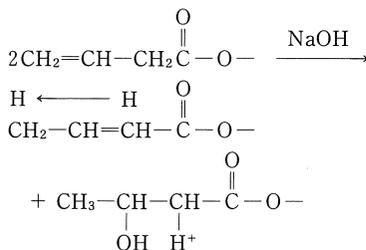
反応の実施例を挙げる¹⁾

1) 酸と処理するとクロトン酸に異性化する。



この反応は C_3 の求核的反応性により H^+ を放出が先行したものを見做せる。

2) NaOH 水溶液と煮沸するとクロトン酸と β -オキシン酪酸を生成。



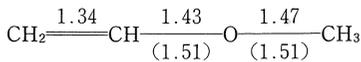
以上で $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \end{array}$ にアルキル系 (中にはその変形もある)

の附加物で非共役分子の一部に就いて Hückel 法で算出される各指数 (f_r, Π_{rr}, F_r) の数値による予想と文献に報ぜられている反応の実施結果とが可成り良く合致している事が認められ、反応を検討する場合に一つの有力な示唆資料となり得る事は間違いないと考えられる。

次にエーテル系附加物に就いて。

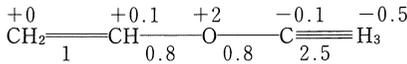
(B) オキサイド附加物 (エーテル系)

[1] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ メチルビニールエーテル
原子間距離



原子間距離の値によって可成りπ電子が原子全般に移動している事が認められる。

パラメーターを次の値で計算。



	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
λ	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄	λ ₅
	2.8536	1.7936	0.7795	-1.0541	-2.8726
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h ₀)	C ₁₄ (I _v)	C ₁₅
	0.0333	0.2048	-0.7034	0.6752	0.0125
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
	0.2376	0.3673	-0.5485	-0.7117	-0.0360
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
	0.7138	0.5216	0.4137	0.1827	-0.1181
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅
	0.5240	-0.5019	-0.0826	0.0142	-0.6831
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅
	0.3906	-0.5470	-0.1614	-0.0639	0.7198

非共役で (h₀) 軌道の C₁, C₂ 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 f_r, Π_{rr}, F_r に就いて。S_r, L_r は略す。

$$\left. \begin{array}{l} f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.9904 \\ f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.9118 \end{array} \right\} \text{C}_1 \text{ 求電子的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.6017 \quad f_2^{(N)} = 1.0130 \quad \text{C}_2 \text{ 求核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.3423 \quad f_3^{(N)} = 0.0668 \quad \text{C}_3 \text{ 求電子的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.0136 \quad f_4^{(N)} = 0.0004 \quad \text{C}_4 \text{ 求電子的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.0521 \quad f_5^{(N)} = 0.0082 \quad \text{C}_5 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は、

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

$$= 0.5224/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.4580/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.0536/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.1940/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.2056/\beta$$

結局 $\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{55} > \Pi_{44} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は C₁ の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 1.1561$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22}) + C_{13}C_{23} = 0.5760 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.6620$$

$$P_{23} = 0.4955 = P_{32}$$

$$P_{34} = 0.1902 = P_{45}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 1.0464$$

$$P_{45} = 0.9718 = P_{54}$$

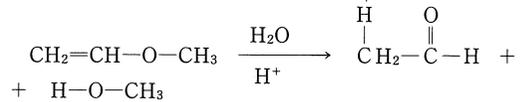
$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = 0.5761$$

$$F_5 = \sqrt{3} - P_{54} = 0.7603$$

結局 $F_1 > F_3 > F_5 > F_2 > F_4$ となりラジカル的反応性は C₁ の位置が先行すると予想される。

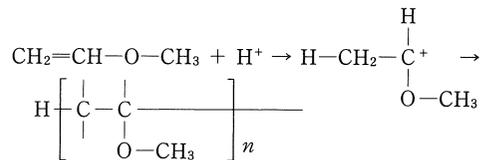
反応の実施例を挙げると

1) 希酸に作用されて加水分解しアセトアルデヒドを生成。



この反応は C₁ の求電子的反応性により H⁺ の吸収が先行し C₂-C₃ 間切断され、C₂⁻ の求核的反応性による O⁻² の吸収と C₃ の求電子的反応性による H⁺ の吸収。

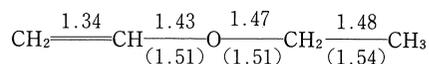
2) C₁ の求電子的反応性により求電子的触媒 (H⁺) を吸収しカチオン重合。



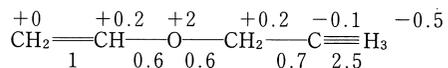
このビニールエーテルでは -CH₃ 基を超共役として計算を行ったが、もし単に -CH₃ として扱おうと C₁(h₀) の性格は求電子的とならない点注意を要する問題であるがこの点は後報で。

[2] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ エチルビニールエーテル

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
	2.4784	2.2169	0.9732	-0.0162	-0.9680	-2.8842
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h _o)	C ₁₄ (I _v)	C ₁₅	C ₁₆
	-0.0876	-0.1044	-0.6739	-0.1629	0.7076	-0.0152
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
	-0.2171	-0.2315	-0.6558	0.0264	-0.6850	0.0439
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆
	-0.6784	-0.6043	0.2781	0.2706	0.1539	-0.0200
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅	C ₄₆
	-0.3237	0.0131	0.1799	-0.9120	-0.0765	0.5557
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅	C ₅₆
	-0.4723	0.5557	-0.0397	0.0497	-0.0429	-0.6813
C ₆	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄	C ₆₅	C ₆₆
	-0.3964	0.5113	-0.0074	0.2570	0.0227	0.7144

非共役で (h_o) 軌道の C₁, C₂ の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想される。

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

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.9083 \left. \begin{array}{l} f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.0531 \\ f_2^{(E)} = 0.8601 \\ f_2^{(N)} = 0.0014 \\ f_3^{(E)} = 0.1547 \\ f_3^{(N)} = 0.1464 \\ f_4^{(E)} = 0.0647 \\ f_4^{(N)} = 1.6635 \\ f_5^{(E)} = 0.0032 \\ f_5^{(N)} = 0.0049 \\ f_6^{(E)} = 0.0091 \\ f_6^{(N)} = 0.1321 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_1 \text{ 求電子的} \\ \text{C}_2 \text{ 求電子的} \\ \text{C}_3 \text{ 求電子的 (ラジカルの)} \\ \text{C}_4 \text{ 求核的} \\ \text{C}_5 \text{ 求核的 (弱い)} \\ \text{C}_6 \text{ 求核的 (弱い)} \end{array}$$

Π_{rr} は、

$$\begin{aligned} \Pi_{11} &= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ &\quad + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \\ &\quad \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ &= 0.5292/\beta \\ \Pi_{22} &= 0.4752/\beta \\ \Pi_{33} &= 0.1504/\beta \\ \Pi_{44} &= 0.2528/\beta \\ \Pi_{55} &= 0.1936/\beta \\ \Pi_{66} &= 0.2160/\beta \end{aligned}$$

結局 $\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{44} > \Pi_{66} > \Pi_{55} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は C₁ の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.7620$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.9701 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.5524$$

$$P_{23} = 0.2096 = P_{32}$$

$$P_{34} = 0.5247 = P_{43}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.9980$$

$$P_{45} = 0.3062 = P_{54}$$

$$P_{56} = 0.9480 = P_{65}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = 0.9012$$

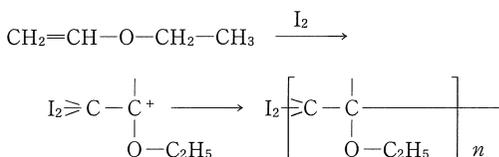
$$F_5 = \sqrt{3} - (P_{54} + P_{56}) = 0.4779$$

$$F_6 = \sqrt{3} - P_{65} = 0.7841$$

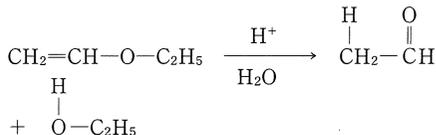
結局 $F_3 > F_4 > F_1 > F_6 > F_2 > F_5$ となりラジカル反応性は C₃ の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると

1) C₁ の求電子的反応性によりカチオン触媒 (I₂) を吸収しカチオン重合。

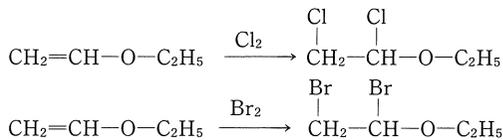


2) 希 H₂SO₄ の作用によりアセトアルデヒドとアルコールを生成。



この反応は C₁ の求電子的反応性による H⁺ の吸収が先行する反応と、C₃ の弱い求電子的性による H⁺ の吸収によって分解する反応と考えられる。

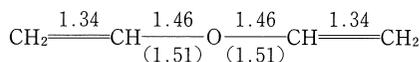
3) Cl 又は Br の瓦斯を作用すると C₁, C₂ に附加する



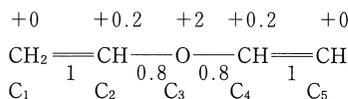
この反応は C₃ のラジカル反応性により C₃ に吸収され C₂ に移動し附加する反応と見做す。

[3] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ジビニルエーテル。

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
	2.6259	1.1050	0.6854	-0.9050	-1.1113
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(l_v)$	C_{15}
	-0.1282	-0.4745	0.5245	0.5243	0.4566
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	-0.3366	-0.5243	0.3595	-0.4745	-0.5074
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	-0.8605	0.0000	-0.4375	0.0000	0.2609
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	-0.3366	0.5243	0.3595	0.4745	-0.5074
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	-0.1282	0.4745	0.5245	0.5243	0.4566

非共役であるが C_3 を中心に C_1-C_2 と C_4-C_5 が対象となっており C_1, C_2 (又は C_6, C_5)の (h_0) 軌道のπ電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

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

$$f_r \text{ は } \left. \begin{array}{l} f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.5502 \\ f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.5498 \end{array} \right\} C_1 \text{ 求電子的 (ラジカルの)}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_2^{(E)} = 0.2585 \\ f_2^{(N)} = 0.4503 \end{array} \right\} C_2 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_3^{(E)} = 0.3828 \\ f_3^{(N)} = 0 \end{array} \right\} C_3 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_4^{(E)} = 0.2585 \\ f_4^{(N)} = 0.4503 \end{array} \right\} C_4 \text{ 求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} f_5^{(E)} = 0.5502 \\ f_5^{(N)} = 0.5498 \end{array} \right\} C_5 \text{ 求電子的 (ラジカルの)}$$

Π_{rr} は、

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} \right) \\ = 0.5343/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.4581/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.0831/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.4581/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.5343/\beta$$

結局 $\Pi_{11} = \Pi_{55} > \Pi_{22} = \Pi_{44} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は $C_1 = C_5$ の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.9595$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22}) + C_{13}C_{23} = 0.7726 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.5376$$

$$P_{23} = 0.4219 = P_{32}$$

$$P_{34} = 0.4219 = P_{43} = P_{23}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.8883$$

$$P_{45} = 0.7726 = P_{54} = P_{12}$$

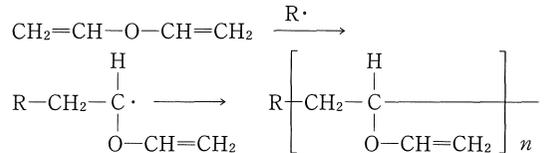
$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = F_2$$

$$F_5 = \sqrt{3} - P_{54} = F_1$$

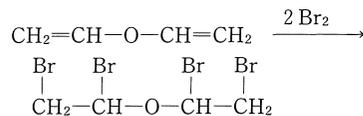
結局 $F_1 = F_5 > F_3 > F_2 = F_4$ となりラジカルの反応性は $C_1 = C_5$ の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると、

1) ラジカルの反応性は $C_1 = C_5$ の位置が強く加熱又は過酸化物触媒によりラジカル重合。



2) 冷クロロフォルムに溶解した臭素を作用させるとビス α, β ジブロムエチルエーテルを生成。



この反応は C_1 及び C_5 のラジカルの反応性による $\cdot\text{Br}$ の吸収と見做す事が出来る。

ジビニールエーテルは全身麻醉薬として利用されるが極めて重合し易いため開封後48時間経過したものは使用が禁止されている。

エーテル系附加物は数多く更に次報で。

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 W1 1958 |
| 3. Beilstein | HandBuch Der Organischen Chemie Vierte Auflage | Deutsche 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 |