

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17報)

浅 田 幸 作

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

Seventeenth Report

Kosaku ASADA

(C) On the Vinyl-Amine and Cyclic Amine groups

The Prediction about the Kinds of Reactions of the Vinyl Amines and Cyclic Amines induced by these Indexes (fr, π rr, Fr) Conform to the the Practical Reactions of Chemical Literaturs.

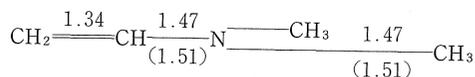
On the Vinyl Amines group also Radical Reactions are difcult to proceed and the most part Ionic Reactions Proceed.

(C) ビニールアミン系

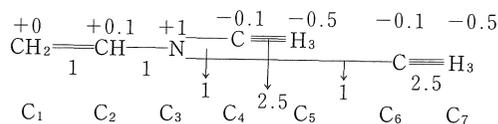
ビニールアミン系及び環状アミンに就いて。

[1] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ジメチルビニールアミン。

原子間距離は¹⁾



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	λ_7	λ
	2.9703	2.2080	1.4277	0.3415	-1.1696	-2.8080	-3.0699	
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	$\text{C}_{14}(\text{ho})$	$\text{C}_{15}(\text{iv})$	C_{16}	C_{17}	C_1
	-0.0760	-0.0000	-0.4342	0.6597	-0.6079	0.0000	-0.0300	
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{27}	C_2
	-0.2257	0.0000	-0.6199	0.2253	0.7110	-0.0000	0.0920	
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{37}	C_3
	-0.5718	0.0000	-0.3889	-0.6053	-0.2948	0.0000	-0.2618	
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}	C_{47}	C_4
	-0.4504	-0.5196	0.2268	0.0867	-0.0357	-0.4796	0.4867	
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}	C_{57}	C_5
	-0.3245	-0.4796	0.2941	0.2574	0.1332	0.5196	-0.4735	
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}	C_{67}	C_6
	-0.4504	0.5196	0.2268	0.0867	-0.0357	0.4796	0.4867	
C_7	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}	C_{75}	C_{76}	C_{77}	C_7
	-0.3245	0.4796	0.2941	0.2574	0.1332	-0.5196	-0.4735	

非共役で (ho) 軌道の C_1C_2 の π 電子密度の分散率は小さい。

然し $(C_1^{\text{ho}})^2 + (C_2^{\text{ho}})^2$ の値は極めて大きいため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 は,

$$f_1^{(E)} = 0.8704 \quad f_1^{(N)} = 0.7391 \quad C_1 \ominus \text{ 電子的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.1015 \quad f_2^{(N)} = 1.0110 \quad C_2 \oplus \text{ 核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.7328 \quad f_3^{(N)} = 0.1738 \quad C_3 \ominus \text{ 電子的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.0150 \quad f_4^{(N)} = 0.0025 \quad C_4 \ominus \text{ 電子的}$$

$$* f_5^{(E)} = 0.1325 \quad f_5^{(N)} = 0.0355 \quad C_5 \ominus \text{ 電子的}$$

$$f_6^{(E)} = f_4^{(E)} \quad f_6^{(N)} = f_4^{(N)}$$

$$f_7^{(E)} = f_5^{(E)} \quad f_7^{(N)} = f_5^{(N)}$$

$$\Pi_{rr} \text{ は, } \Pi_{11} = 0.5352 / \beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3928 / \beta$$

$$\Pi_{33} = 0.1860 / \beta$$

$$\Pi_{44} = 0.1972 / \beta$$

$$\Pi_{55} = 0.2532 / \beta$$

$$\Pi_{66} = \Pi_{44}$$

$$\Pi_{77} = \Pi_{55}$$

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

$$F_r \text{ は } F_1 = 1.0106 \quad P_{12} = 0.7215 = P_{21}$$

$$F_2 = 0.4066 \quad P_{23} = 0.6040 = P_{32}$$

$$F_3 = 0.2031 \quad P_{34} = 0.6389 = P_{43}$$

$$F_4 = 0.1467 \quad P_{36} = 0.2861 = P_{63}$$

$$F_5 = 0.7856 \quad P_{45} = 0.9465 = P_{54}$$

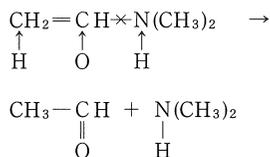
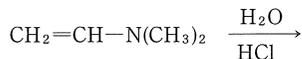
$$F_6 = F_4$$

$$F_7 = F_5$$

結局, $F_1 > F_5 = F_7 > F_2 > F_3 > F_4 = F_6$ となり, ラジカルの反応性も C_1 の位置が先行すると予想される。

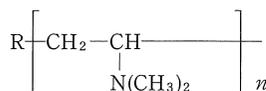
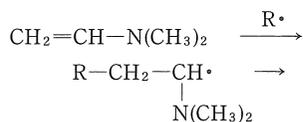
反応の実施例を挙げると²⁾³⁾,

1) 希 HCl 水溶液中で加熱すると加水分解しアセトアルデヒドとジメチルアミンを生成。

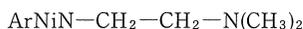
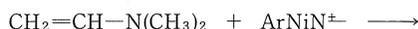


反応機構は C_1 の \ominus 電子性による H^+ の吸収が先行。

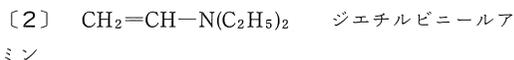
2) C_1 のラジカルの反応性によりラジカル重合。



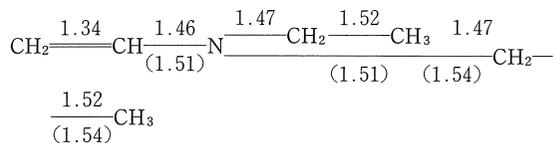
3) ジアゾ化合物とカップリング反応を行う。



この機構も C_1 の \ominus 電子性による $^+\text{NiN}^-$ の吸収が先行



原子間距離は,



パラメーターを次の値で計算。

	$+0$	$+0.1$	$+1$	$+0.1$	$+3$	$+0.1$	$+3$
	CH_2	CH	N	CH_2	CH_3	CH_2	CH_3
	1	1	1	1	1	1	1
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4			
	3.4225	3.3114	2.2025	0.8098			
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	$C_{14}(\text{ho})$			
	-0.0244	0.0000	0.1998	0.6808			
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}			
	-0.0836	0.0000	0.4400	0.5513			
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}			
	-0.2534	-0.0000	0.7254	-0.2894			
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}			
	-0.2651	-0.2102	0.2161	-0.2481			
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}			
	-0.6275	-0.6751	-0.2710	0.1133			
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}			
	-0.2651	0.2102	0.2161	-0.2481			
C_7	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}			
	-0.6275	0.6751	-0.2710	0.1133			

λ	λ ₅	λ ₆	λ ₇
	-0.2114	-0.7287	-1.5062
	C ₁₅ (Iv)	C ₁₆	C ₁₇
C ₁	0.0000	-0.6021	-0.3654
	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇
C ₂	-0.0000	0.4387	0.5504
	C ₃₅	C ₃₆	C ₃₇
C ₃	-0.0000	0.2385	-0.5186
	C ₄₅	C ₄₆	C ₄₇
C ₄	-0.6751	-0.4255	0.3747
	C ₅₅	C ₅₆	C ₅₇
C ₅	0.2102	0.1141	-0.0831
	C ₆₅	C ₆₆	C ₆₇
C ₆	0.6751	-0.4255	0.3747
	C ₇₅	C ₇₆	C ₇₇
C ₇	-0.2102	0.1141	-0.0831

非共役で (ho) 軌道の C₁C₂ 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成り強い事が予想される。

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

f_r は、

f ₁ ^(E) =0.9270	f ₁ ^(N) =0	C ₁ ⊖ 電子的
f ₂ ^(E) =0.6079	f ₂ ^(N) =0	C ₂ ⊖ 電子的
f ₃ ^(E) =0.1675	f ₃ ^(N) =0	C ₃ ⊖ 電子的
f ₄ ^(E) =0.1231	f ₄ ^(N) =0.9115	C ₄ ⊕ 核的
f ₅ ^(E) =0.0257	f ₅ ^(N) =0.0884	C ₅ ⊕ 核的
f ₆ ^(E) =f ₄ ^(E)	f ₆ ^(N) =f ₄ ^(N)	
f ₇ ^(E) =f ₅ ^(E)	f ₇ ^(N) =f ₅ ^(N)	

Π_{rr} は、Π₁₁=0.5693/β

Π₂₂=0.4281/β

Π₃₃=0.2622/β

Π₄₄=0.2920/β

Π₅₅=0.0676/β

Π₆₆=Π₄₄

Π₇₇=Π₅₅

結局、Π₁₁>Π₂₂>Π₄₄=Π₆₆>Π₃₃>Π₅₅=Π₇₇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。

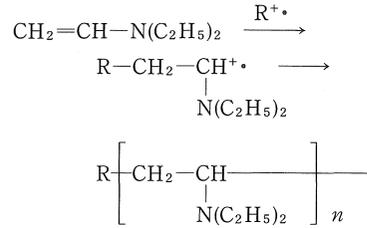
F_r は、

F ₁ =1.1770	P ₁₂ =0.5551=P ₂₁
F ₂ =0.6557	P ₂₃ =0.5213=P ₃₂
F ₃ =0.8346	P ₃₄ =0.5198=P ₄₃
F ₄ =0.7410	P ₃₆ =P ₃₄ =P ₆₃
F ₅ =1.2608	P ₄₅ =0.4713=P ₅₄
F ₆ =F ₄	P ₆₇ =P ₄₇ =P ₇₆
F ₇ =F ₅	

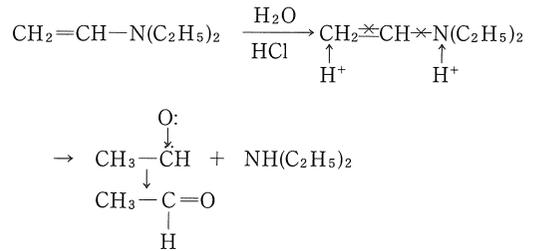
結局、F₅=F₇>F₁>F₃>F₄=F₆>F₂ となりラジカ

ルの反応性はC₅=C₇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²⁾³⁾

1) C₁ (C₅C₇は⊕核性)の⊖電子性でラジカル性により触媒(R⁺)を吸収しカチオン性ラジカル性重合、

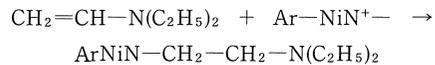


2) 希塩酸水溶液と加熱すると加水分解してアセトアルデヒドとジエチルアミンを生成。



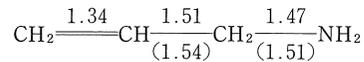
反応機構はC₁の⊖電子の反応性によりH⁺の吸収が先行し平衡が破れC₂C₃間が切断生成したC₂のジラジカルへOを吸収。

3) この分子もアゾ化合物とカップリング反応を行う。

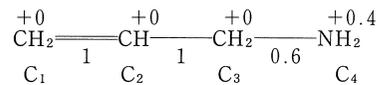


これも〔2〕の場合同様C₁の⊖電子性によるアゾ基の吸収。

〔3〕 CH₂=CH-CH₂-NH₂ アリルアミン



パラメーターを次の値で計算。



λ	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄
	1.5082	0.6208	-0.2622	-1.4668
	C ₁₁	C ₁₂ (ho)	C ₁₃ (Iv)	C ₁₄
C ₁	0.4313	0.4686	-0.6145	0.4655
	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄
C ₂	0.6505	0.2909	0.1611	-0.6828
	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄
C ₃	0.5497	-0.2880	0.5723	0.5360
	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄
C ₄	0.2976	-0.7828	-0.5186	-0.1723

非共役で(ho)軌道のC₁C₂のπ電子密度の分散率は小さいがラジカル的反応性の可能な範囲内である。

計算はf_r, Π_{rr}, F_rに就いて。S_r, L_rは略す。

f_rは、

$$f_1^{(E)}=0.4392 \quad f_1^{(N)}=0.7552 \quad C_1 \oplus \text{核的}$$

$$f_2^{(E)}=0.1692 \quad f_2^{(N)}=0.0519 \quad C_2 \ominus \text{電子的}$$

$$f_3^{(E)}=0.1659 \quad f_3^{(N)}=0.6551 \quad C_3 \oplus \text{核的}$$

$$f_4^{(E)}=1.2256 \quad f_4^{(N)}=0.5379 \quad C_4 \ominus \text{電子的}$$

Π_{rr}は、Π₁₁=0.6796/β

$$\Pi_{22}=0.3756/\beta$$

$$\Pi_{33}=0.5093/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.8389/\beta$$

結局、Π₄₄>Π₁₁>Π₃₃>Π₂₂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。

$$F_r \text{ は } F_1=0.8983 \quad P_{12}=0.8338=P_{21}$$

$$F_2=0.3507 \quad P_{23}=0.5476=P_{32}$$

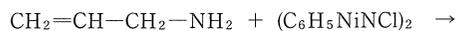
$$F_3=0.4064 \quad P_{34}=0.7781=P_{43}$$

$$F_4=0.9540$$

結局、F₄>F₁>F₃>F₂となりラジカル的反応性もC₄の位置が先行すると予想される。

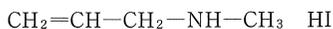
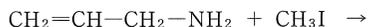
反応の実施例を挙げてと²¹³⁾,

1) 3 molのアミンと2 molのベンゾールジアゾニウムクロライドと反応しベンゾールジアゾアリアルアミンを生成。



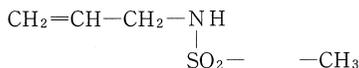
反応機構はC₄の⊖電子的反応性によりC₆H₅NiN⊕を吸収。

2) メチル化剤CH₃Iを作用させるとメチルアリアルアミンを生成。



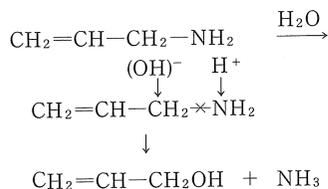
この機構もC₄の⊖電子的反応性による⊕CH₃の吸収

3) P-トルオールスルホクロライドをアルカリ性溶液中で作用させるとP-トルオールスルホン酸アリアルアミドを生成。



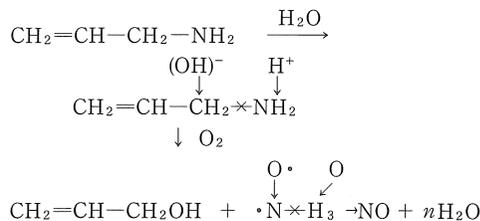
この機構もC₄の⊖電子的反応性によりスルホン基⊕SO₂-CH₃の吸収。

4) 加水分解によりアリアルアルコールとアンモニアを生成。



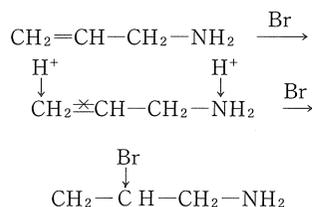
この機構もC₄の⊖電子的性によるH⁺の吸収及びC₃の⊕核性による(OH)⁻の吸収とC₃C₄間の切断。

5) 亜硝酸で酸化するとアリアルアルコールと亜酸化窒素を生成。



この機構もC₄の⊖電子的性によるH⁺をC₃の⊕核性による(OH)⁻の吸収, 更にC₃C₄間の切断, 生じたC₄のラジカルへ酸素を吸収, 更にH₃にもOを吸収。

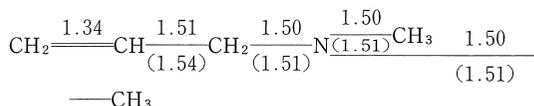
6) 酸性溶液でBrと反応し2, 3ジブromアリアルアミンを生成。



反応機構は酸性溶液のためC₄の⊖電子的性によるH⁺の吸収C₁の⊕核性によるBr⁻の吸収, π結合切断,(尚C₄のH⁺附加によるC₃C₄間の切断の力不足)

[4] CH₂=CH-CH₂-N(CH₃)₂ ジメチルアリアルアミン

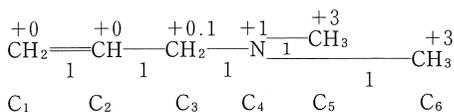
原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算。

尚-CH₃の取扱いは超共役とならない。

即ち原子間距離からも解る様にアリアル基に接する-N(CH₃)はビニール基に接する場合と異なり-CH₃の超共役の取扱いは必要でない事が考えられる。



λ	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄
	3.7983	3.0000	1.6063	0.6800
	C ₁₁	C ₁₂		
C ₁	-0.0106	0.0000	-0.3703	-0.5679
	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄
C ₂	0.0403	-0.0000	-0.5948	-0.3862
	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄
C ₃	0.1423	-0.0000	-0.5851	0.3053
	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄
C ₄	0.4861	0.0000	-0.2866	0.5633
	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄
C ₅	0.6090	-0.7071	0.2057	-0.2428
	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄
C ₆	0.6090	0.7071	0.2057	-0.2428
λ	λ ₅	λ ₆		
	-0.4578	-1.5267		
	C ₁₅	C ₁₆		
C ₁	-0.6001	-0.4245		
	C ₂₅	C ₂₆		
C ₂	0.2747	0.6481		
	C ₃₅	C ₃₆		
C ₃	0.4743	-0.5650		
	C ₄₅	C ₄₆		
C ₄	-0.5393	0.2710		
	C ₅₅	C ₅₆		
C ₅	0.1560	-0.0599		
	C ₆₅	C ₆₆		
C ₆	0.1560	-0.0599		

非共役で(ho)軌道のC₁C₂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は、

$$f_1^{(E)}=0.2742 \quad f_1^{(N)}=0.6450 \quad C_1 \oplus \text{核的}$$

$$f_2^{(E)}=0.7076 \quad f_2^{(N)}=0.2983 \quad C_2 \ominus \text{電子的}$$

$$f_3^{(E)}=0.6847 \quad f_3^{(N)}=0.1864 \quad C_3 \ominus \text{電子的}$$

$$f_4^{(E)}=0.1643 \quad f_4^{(N)}=0.6346 \quad C_4 \oplus \text{核的}$$

$$f_5^{(E)}=0.0846 \quad f_5^{(N)}=0.1179 \quad C_5 \oplus \text{核的}$$

$$f_6^{(E)}=f_5^{(E)} \quad f_6^{(N)}=f_5^{(N)}$$

$$\Pi_{rr} \text{ は, } \Pi_{11}=0.3179/\beta$$

$$\Pi_{22}=0.4701/\beta$$

$$\Pi_{33}=0.4380/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.3400/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.1164/\beta$$

$$\Pi_{66}=\Pi_{55}$$

結局, Π₂₂>Π₃₃>Π₄₄>Π₁₁>Π₅₅=Π₆₆となりイオンの反応性はC₂の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1=1.2908 \quad P_{12}=0.4413=P_{21}$$

$$F_2=0.5834 \quad P_{23}=0.7074=P_{32}$$

$$F_3=0.5509 \quad P_{34}=0.4738=P_{43}$$

$$F_4=0.3103 \quad P_{45}=0.4740=P_{54}$$

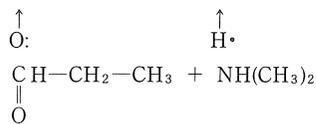
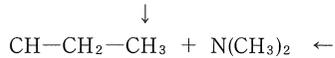
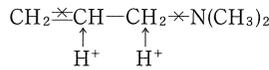
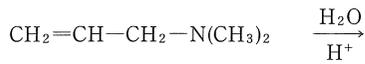
$$F_5=1.2581 \quad P_{46}=P_{45}$$

$$F_6=F_5$$

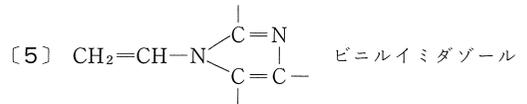
結局, F₁>F₅=F₆>F₂>F₃>F₄となりラジカルの反応性はC₁の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると³⁾

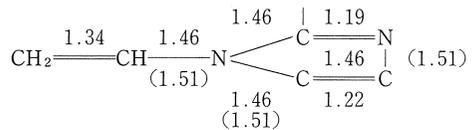
希無機酸水溶液中で加熱すると加水分解しプロピルアルデヒドとジメチルアミンを生成。



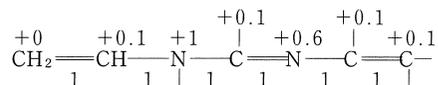
反応機構はC₂C₃の⊖電子性によるH⁺の吸収, C₁の⊕核性によるH⁺の放出, 同時にπ結合とC₃C₄間を切断, 生じたC₁のジラジカルへ $\ddot{\text{O}}$ をC₄の $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ラジカルへH \cdot を吸収。



原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算。



C₁ C₂ C₃ C₄ C₅ C₆ C₇

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	2.6247	1.5901	0.8065	0.6783
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
	-0.1159	-0.2710	0.3335	-0.5712
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	-0.3042	-0.4310	0.2690	-0.3875
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	-0.6522	-0.3712	-0.1435	0.3472
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	-0.3881	0.1626	0.3828	0.4263
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}
	-0.3276	0.6134	0.4140	-0.1006
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}
	-0.2759	0.4448	-0.2974	-0.4342
C_7	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}
	-0.3673	0.0494	-0.6241	-0.1505
λ	λ_5	λ_6	λ_7	
	-0.7941	-1.3530	-1.5526	
C_1	C_{15}	C_{16}	C_{17}	
	0.5996	-0.1120	0.3218	
C_2	C_{25}	C_{26}	C_{27}	
	-0.4761	0.1515	-0.4996	
C_3	C_{35}	C_{36}	C_{37}	
	-0.1739	-0.1081	0.5038	
C_4	C_{45}	C_{46}	C_{47}	
	0.4452	0.4412	-0.3190	
C_5	C_{55}	C_{56}	C_{57}	
	-0.2242	-0.5330	0.0233	
C_6	C_{65}	C_{66}	C_{67}	
	-0.1326	0.5997	0.2688	
C_7	C_{75}	C_{76}	C_{77}	
	0.3428	-0.3383	-0.4675	

非共役で (ho) 軌道の C_1C_2 の π 電子密度の分散率は可成り大きい。又 $(C_1^{h0})^2 + (C_1^{IV})^2$ の値も大きい。

従ってラジカルの反応性は極めて強い事が予想される。

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

f_r は、

$$f_1^{(E)}=0.6525 \quad f_1^{(N)}=0.7190 \quad C_1 \oplus \text{核的}$$

$$f_2^{(E)}=0.3034 \quad f_2^{(N)}=0.4533 \quad C_2 \oplus \text{核的}$$

$$f_3^{(E)}=0.2411 \quad f_3^{(N)}=0.0605 \quad C_3 \ominus \text{電子的}$$

$$f_4^{(E)}=0.3635 \quad f_4^{(N)}=0.3964 \quad C_4 \oplus \text{核的}$$

$$f_5^{(E)}=0.0202 \quad f_5^{(N)}=0.1005 \quad C_5 \oplus \text{核的}$$

$$f_6^{(E)}=0.3771 \quad f_6^{(N)}=0.0352 \quad C_6 \ominus \text{電子的}$$

$$f_7^{(E)}=0.0453 \quad f_7^{(N)}=0.2350 \quad C_7 \oplus \text{核的}$$

$$\Pi_{rr} \text{ は、 } \Pi_{11}=0.5727/\beta$$

$$\Pi_{22}=0.4248/\beta$$

$$\Pi_{33}=0.3380/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.4648/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.3112/\beta$$

$$\Pi_{66}=0.3960/\beta$$

$$\Pi_{77}=0.4620/\beta$$

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

$$F_1=1.0271 \quad P_{12}=0.7050=P_{21}$$

$$F_2=0.5220 \quad P_{23}=0.5051=P_{32}$$

$$F_3=0.2339 \quad P_{34}=0.4236=P_{43}$$

$$F_4=0.5808 \quad P_{37}=0.5695=P_{73}$$

$$F_5=0.4809 \quad P_{45}=0.7277=P_{54}$$

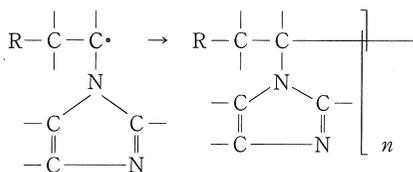
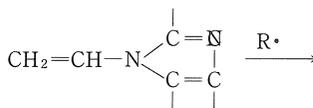
$$F_6=0.5258 \quad P_{56}=0.5235=P_{65}$$

$$F_7=0.4798 \quad P_{67}=0.6828=P_{76}$$

結局、 $F_1 > F_4 > F_2 \approx F_6 > F_5 \approx F_7 > F_3$ となりラジカルの反応性も C_1 の位置が先行すると予想される。

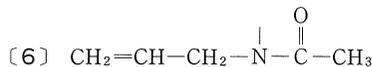
反応の実施例を挙げると³⁾,

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。



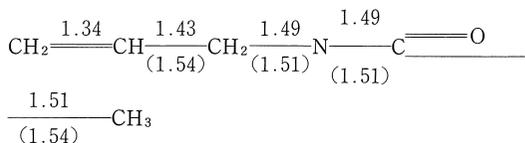
この重合物は親水性で水中で膨潤するゴム状を示す。

又、塩ビスチレン等のラジカルの重合性の強いモノマーと共重合し易い。

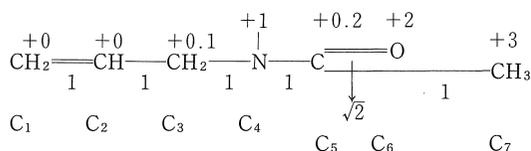


アリルアセチルアミン

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
	3.5889	2.5499	1.9277	1.0849

C_1

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	
	-0.0525	0.0236	-0.1993	0.5527

C_2

	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	-0.0189	0.0602	-0.3841	0.5996

C_3

	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	-0.0624	0.1299	-0.5412	0.0979

C_4

	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	-0.1989	0.2581	-0.6050	-0.5033

C_5

	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}
	-0.4524	0.2700	-0.0201	-0.1406

C_6

	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}
	-0.4015	0.6925	0.3912	0.2166

C_7

	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}
	-0.7683	-0.5999	0.0187	0.0734

λ

	λ_5	λ_6	λ_7
	-0.1640	-1.1055	-1.5818

C_1

	C_{15}	C_{16}	C_{17}
	-0.6316	0.3543	0.3602

C_2

	C_{25}	C_{26}	C_{27}
	0.1036	-0.3917	-0.5698

C_3

	C_{35}	C_{36}	C_{37}
	0.6146	0.0787	0.5411

C_4

	C_{45}	C_{46}	C_{47}
	-0.2658	0.2968	-0.3403

C_5

	C_{55}	C_{56}	C_{57}
	-0.3052	-0.7037	0.3374

C_6

	C_{65}	C_{66}	C_{67}
	0.1989	0.3195	-0.1328

C_7

	C_{75}	C_{76}	C_{77}
	0.0965	0.1714	-0.0736

非共役で (ho) 軌道の C_1 C_2 の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想される。

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

f_r は、

$f_1^{(E)}=0.6110$ $f_1^{(N)}=0.7978$ C_1 \oplus 核的

$f_2^{(E)}=0.7190$ $f_2^{(N)}=0.0215$ C_2 \ominus 電子的

$f_3^{(E)}=0.0192$ $f_3^{(N)}=0.7555$ C_3 \oplus 核的

$f_4^{(E)}=0.5066$ $f_4^{(N)}=0.1413$ C_4 \ominus 電子的

$f_5^{(E)}=0.0395$ $f_5^{(N)}=0.1853$ C_5 \oplus 核的

$f_6^{(E)}=0.0938$ $f_6^{(N)}=0.0790$ C_6 \ominus 電子的

$f_7^{(E)}=0.0108$ $f_7^{(N)}=0.0186$ C_7 \oplus 核的

Π_{rr} は、 $\Pi_{14}=0.5652/\beta$

$\Pi_{22}=0.3780/\beta$

$\Pi_{33}=0.3472/\beta$

$\Pi_{44}=0.3616/\beta$

$\Pi_{55}=0.2104/\beta$

$\Pi_{66}=0.1640/\beta$

$\Pi_{77}=0.0304/\beta$

結局、 $\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{44} > \Pi_{33} > \Pi_{55} > \Pi_{66} > \Pi_{77}$ 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 は、

$F_1=1.2451$ $P_{12}=0.4870=P_{21}$

$F_2=0.7497$ $P_{23}=0.4930=P_{32}$

$F_3=0.5418$ $P_{34}=0.6973=P_{43}$

$F_4=0.6203$ $P_{45}=0.4145=P_{54}$

$F_5=0.2666$ $P_{56}=0.6909=P_{65}$

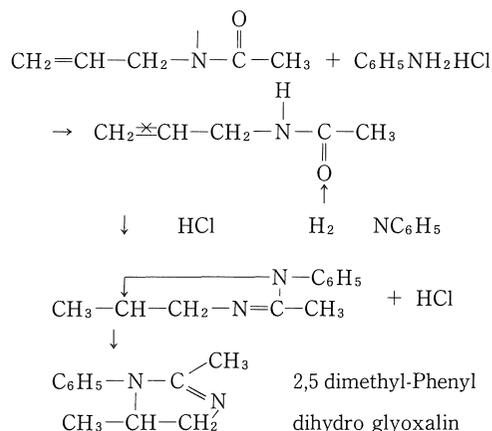
$F_6=1.0412$ $P_{57}=0.3601=P_{75}$

$F_7=1.3720$ P

結局、 $F_7 > F_1 > F_6 > F_2 > F_4 > F_3 > F_5$ となりラジカル的反応性は C_7 の π 電子密度が極めて小さいため反応性は次位の C_1 が強いと考えられる。

反応の実施例を挙げると³⁾、

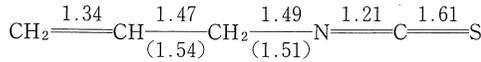
アニリンの塩酸塩と 180°C に加熱すると 2,5 ジメチルフェニルジヒドログリオキサリンを生成。



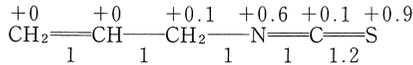
反応機構は C_1 のラジカル的反応性により $\text{H}\cdot$ の吸収更に C_6 はアニリンと脱水縮合し C_5 の \oplus 核的反応性によりアニリン基を吸収しグリオキサリン環を形成したものと見做す事が出来る。(尚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ の N と C_2 の環化はラジカル結合)

〔7〕 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NiC}_1\text{S}$ アリルイソチオシア
ネート

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	
		2.2184	1.5726	0.8641	-0.2161	
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (ho)	C ₁₄ (Iv)		
	-0.0903	-0.3273	0.5214	0.5943		
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄		
	-0.2002	-0.5148	0.4505	-0.1284		
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄		
	-0.3540	-0.4822	-0.1321	-0.5666		
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄		
	-0.5496	-0.1953	-0.5515	0.3075		
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄		
	-0.5355	-0.2922	-0.0135	0.3156		
C ₆	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄		
	-0.4874	0.5214	0.4510	-0.3394		
λ	λ_5	λ_6				
	-1.1137	-1.6254				
C ₁	C ₁₅	C ₁₆				
	0.3875	0.3309				
C ₂	C ₂₅	C ₂₆				
	-0.4316	-0.5378				
C ₃	C ₃₅	C ₃₆				
	0.0931	0.5432				
C ₄	C ₄₅	C ₄₆				
	0.3186	-0.3995				
C ₅	C ₅₅	C ₅₆				
	-0.6390	0.3458				
C ₆	C ₆₅	C ₆₆				
	0.3808	-0.1643				

非共役で (ho) 軌道の C₁C₂ の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想される。

尚 C₃ は両側の π 電子の押し出しにより可成り活性化されている。

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

f_r は、

$$\begin{array}{ll} f_1^{(E)}=0.5437 & f_1^{(N)}=0.7064 & C_1 \oplus \text{核的} \\ f_2^{(E)}=0.4059 & f_2^{(N)}=0.0330 & C_2 \ominus \text{電子的} \\ f_3^{(E)}=0.0349 & f_3^{(N)}=0.6421 & C_3 \oplus \text{核的} \\ f_4^{(E)}=0.6083 & f_4^{(N)}=0.1891 & C_4 \ominus \text{電子的} \\ f_5^{(E)}=0.0004 & f_5^{(N)}=0.1992 & C_5 \oplus \text{核的} \\ f_6^{(E)}=0.4068 & f_6^{(N)}=0.2304 & C_6 \ominus \text{電子的} \end{array}$$

Π_{rr} は、 $\Pi_{11}=0.5008/\beta$

$$\Pi_{22}=0.3844/\beta$$

$$\Pi_{33}=0.3912/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.4016/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.3068/\beta$$

$$\Pi_{66}=0.3860/\beta$$

結局、 $\Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{33} \approx \Pi_{66} \approx \Pi_{22} > \Pi_{55}$ 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 は、

$$F_1=0.8891 \quad P_{12}=0.8430=P_{21}$$

$$F_2=0.3699 \quad P_{23}=0.5192=P_{32}$$

$$F_3=0.4896 \quad P_{34}=0.7233=P_{43}$$

$$F_4=0.5196 \quad P_{45}=0.4892=P_{54}$$

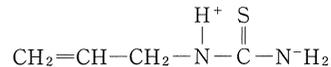
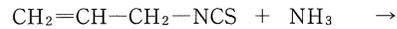
$$F_5=0.4283 \quad P_{56}=0.8146=P_{65}$$

$$F_6=0.9175$$

結局、 $F_6 > F_1 > F_4 > F_3 > F_5 > F_2$ となりラジカル
的反応性は C₆ の位置が先行すると予想される。

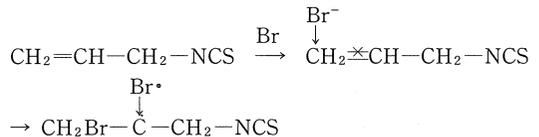
反応の実施例を挙げると²⁾³⁾,

1) alc. 性 NH₃ を作用させるとアリルチオ尿素を生成。



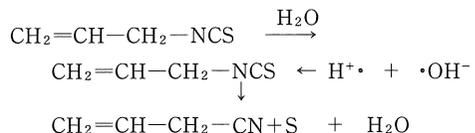
反応機構は C₄ の \ominus 電子的反応性により H⁺ の吸収と
C₅ の \oplus 核的反応性による (NH₂)⁻ の吸収と見做せるが
C₁ の \oplus 核性の先行は先づアルコールの (OH)⁻ の吸着に
よって抑制されたものと考えられる。

2) Br を作用させると Br 化合物を生成。



この反応は C₁ の \oplus 核的反応性による Br⁻ の吸収が先。

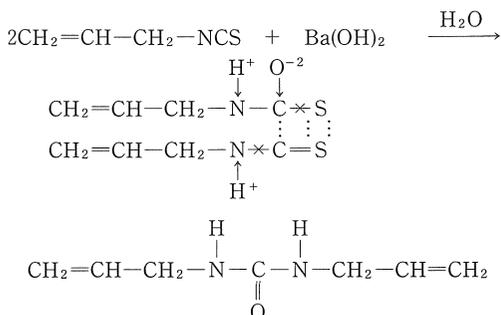
3) 水と長く放置すると S を遊離しアリルシアニドを
生成。



反応機構は C₆ のラジカル \ominus 電子的性により H⁺ を吸

着する。然しその化学的結合力は弱く遊離すると考えられる。

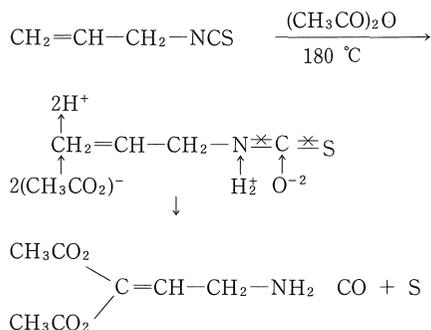
4) Ba(OH)₂水溶液を作用させるとNN¹ジアリール尿素を生成。



反応機構は加水分解によりC₅の⊕核的反応性によりO⁻²を吸収とC₄の⊖電子性によるH⁺の吸収。同時にC₅C₆、及び一方のC₄C₅を切断、CS₂を分離、生じたC₄と一方のC₅のラジカルとが結合。

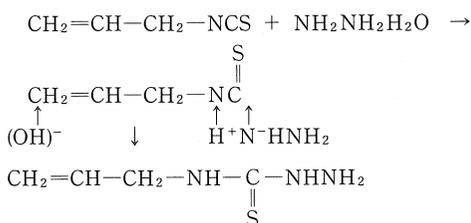
又、この機構のBa(OH)₂はC₁の⊕核性の先行を抑制、尚、Pb(OH)₂水溶液を高温で作用させる場合も同様の反応を行う。

6) 無水酢酸を180℃に熱し作用させるとNN¹ジアセチルアリールアミンを生成。



この機構はC₁の⊕核的反応性により2(CH₃CO₂)⁻を吸収H⁺を放出が先行、更にC₄の⊖電子性により2H⁺をC₅の⊕核性によりO⁻²を各々吸収しC₄C₅C₆の間が切断されSは遊離する。

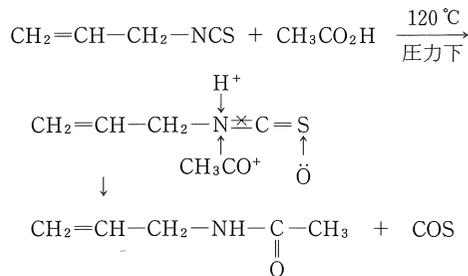
6) ヒトラジン水化物と反応しチーアリルチオセミカルバジドを生成。



この機構はC₄の⊖電子的反応性によるH⁺の吸収が

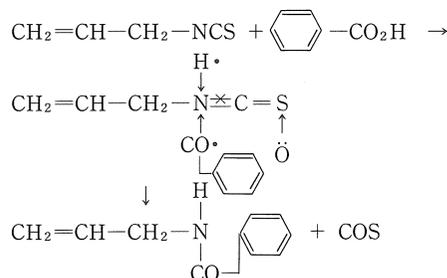
先行。尚C₁の⊕核性の反応は水の存在で(OH)⁻によって閉じられていると考えられる。

7) 酢酸と120℃の圧力下の反応でCOSとN-アリルアセトアミドを生成。



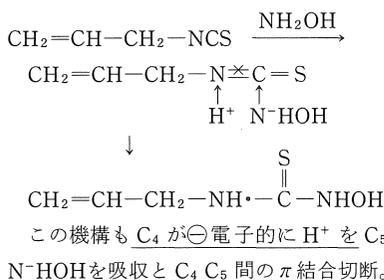
この機構は高温圧力下のラジカル的の反応でC₆へラジカル的にO⁻を吸収C₅へ移動、C₄C₅間の二重結合切断、生じたC₄の2つのラジカルへH[•]とCH₃CO[•]を吸収(C₆へ吸収されたO⁻は反応性の強いC₅へ移動と考えられる)

8) 安息香酸と120~125℃に加熱するとCOSとN-アリルベンツアミドを生成。



この機構も高温でラジカル的の反応と考えられC₆へO⁻を吸収C₅へ移動、C₄C₅間の二重結合を切断、生じたC₄の2つのラジカルへH[•]とC₆H₅-CO[•]を吸収。

9) ヒドロオキシアミンをエーテル液中で作用させるとN¹-オキシン-アリルチオ尿素を生成。



この機構もC₄が⊖電子的にH⁺をC₅が⊕核的にN⁺-HOHを吸収とC₄C₅間のπ結合切断。

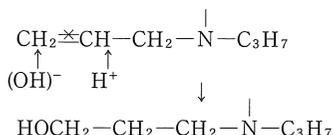
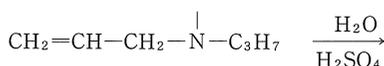
尚この反応ではエーテルに依ってC₁の⊕核的の反応性抑制されていると考えられる。

10) 高温で水を加えると分解しアリールアミンCO₂、H₂Sを生成。

結局, $F_7 > F_1 > F_6 > F_5 > F_3 > F_4 > F_2$ となりラジカルの反応性は C_7 の位置が先行すると予想されるが C_7 は π 電子密度が極めて小さいので C_1 の位置が先行すると考えられる。

反応の実施例を挙げると³⁾

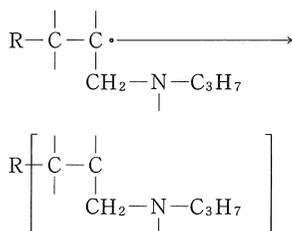
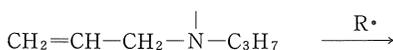
1) 3, 5 倍量の濃硫酸と130~140°Cで長く加熱するとプロピル [β オキシプロピル] アミンを生成。



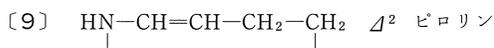
反応機構は加水分解により C_1 の \oplus 核的反応性により $(\text{OH})^-$ の吸収と C_2 の \ominus 電子的反応性による H^+ の吸収と π 結合の切断。

尚この反応は多分にラジカルの反応性も含まれると考えられる。

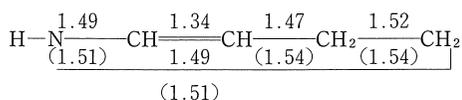
2) C_1 のラジカルの反応性によりラジカル触媒($\text{R}\cdot$)を吸収し重合 (C_7 は電子密度が小さく弱いため)



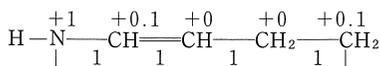
(D) 環状イミン系



原子間距離は



パラメーターを次の値で計算。



$C_1 \quad C_2 \quad C_3 \quad C_4 \quad C_5$

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	2.3396	1.0000	0.6913	-1.2396	-1.5913
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(\text{ho})$	$C_{14}(\text{IV})$	C_{15}
	0.6458	-0.5774	-0.0000	-0.4995	0.0000
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	0.4326	-0.0000	0.6087	0.5593	0.3599
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	0.3229	0.5774	0.3599	-0.2498	-0.6087
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	0.3229	0.5774	-0.3599	-0.2498	0.6087
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	0.4326	-0.0000	-0.6087	0.5593	-0.3599

尚この分子には原子配列の異なる Δ^3 ピロリンありその構造は $\text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ でそのパラメーターは同様である。

この分子は非共役で (ho) 軌道の C_2C_3 (Δ^3 ピロリンでは C_3C_4) の π 電子密度の分散率は C_2C_3 の方は可成り大きい。従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

又 C_3C_4 (Δ^3 ピロリン) の場合は π 電子密度の分散率は100%となり強いラジカルの反応性が予想される。

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

$$\begin{array}{ll} f_r \text{ は, } f_1^{(E)}=0 & f_1^{(N)}=0.4990 \quad C_1 \oplus \text{核的} \\ f_2^{(E)}=0.7410 & f_2^{(N)}=0.6256 \quad C_2 \ominus \text{電子的} \\ f_3^{(E)}=0.2591 & f_3^{(N)}=0.1248 \quad C_3 \ominus \text{電子的} \\ f_4^{(E)}=f_3^{(E)} & f_4^{(N)}=f_3^{(N)} \\ f_5^{(E)}=f_2^{(E)} & f_5^{(N)}=f_2^{(N)} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \Pi_{rr} \text{ は, } \Pi_{11}=0.2648/\beta \\ \Pi_{22}=0.4144/\beta \\ \Pi_{33}=0.3752/\beta \\ \Pi_{44}=\Pi_{33} \\ \overline{\Pi}_{55}=\Pi_{22} \end{array}$$

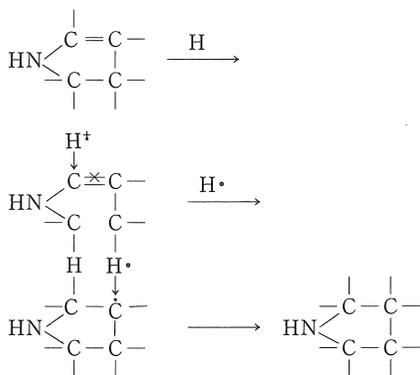
結局, $\Pi_{22}=\Pi_{55} > \Pi_{33}=\Pi_{44} > \Pi_{11}$ となりイオンの反応性は $C_2=C_5$ の位置が先行すると予想される。

$$\begin{array}{ll} F_r \text{ は, } F_1=0.6147 & P_{12}=0.5587=P_{21} \\ F_2=0.6750 & P_{13}=P_{12}=P_{51} \\ F_3=0.4878 & P_{25}=0.4984=P_{32} \\ F_4=F_3 & P_{34}=0.7459=P_{43} \\ F_5=F_2 & P_{45}=P_{23}=P_{54} \end{array}$$

結局, $F_2=F_5 > F_1 > F_3=F_4$ となりラジカルの反応性は $C_2=C_5$ の位置が先行すると予想される。

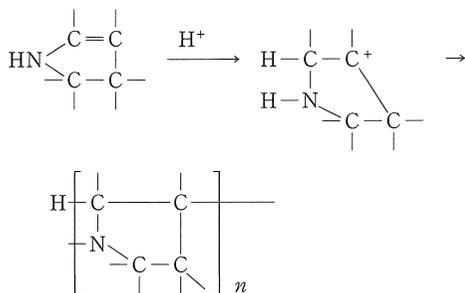
反応の実施例を挙げると²⁾³⁾

1) HIと赤燐を加え240~250°Cに加熱すると還元されてピロリジンを生成。



反応機構は高温でラジカル的 \ominus 電子的の $\text{C}_2 \rightarrow \text{H}^+$ を吸収 π 結合切断生じた C_3 のラジカルへ $\text{H} \cdot$ の結合。

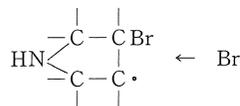
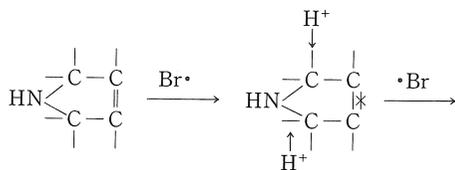
2) C_2 の \ominus 電子的反応性により \ominus 電子的触媒(H^+)を吸収しカチオン重合(比重合はビニレン重合)



この機構は Δ^2 ピロリンの場合のみに起きる。

Δ^3 ピロリンの場合は次の反応が起きる。

3) Δ^3 ピロリンでは C_3C_4 の(ho)軌道の π 電子密度の分散率100%のためラジカル的反応として塩酸中の Br を作用させると3, 4ジブromピロリジンを生成。



反応機構は C_3 へラジカル的に $\text{Br} \cdot$ を吸収 C_3C_4 の π 結合切断生じた C_4 のラジカルへ $\text{Br} \cdot$ を吸収(尚 C_2C_5 へのラジカル先行は塩酸による H^+ で閉じられていると考えられる。

参考文献

- | 著者 | 書名 | 発行所 |
|----------------------|--|---|
| 1) H.J.M. BOWEN etc. | TABLES OF INTERATOMIC DISTANCES AND CONFIGURATION IN MOLECULES AND IONS. | LONDON THE CHEMICAL SOCIETY BURLINGTON HOUSE 1958 |
| 2) 化学大辞典編集委員会 | 化学大辞典 1~10巻 | 共立出版 |
| 3) Beilstein | Handbuch Organischen Chemie Vierte Auflage | Deutschen Chemischen Gesellschaft. |

(受理 昭和61年1月25日)