

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10報 三原子及び四原子分子

浅田 幸作

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

Tenth Report 3 and 4 Element's Molecules

Kosaku ASADA

Continued from the Last Report I relate on the Expectation of Chemical Reaction of 3, 4 Element's Molecules.

When the Expectation to the Character of Chemical Reaction depend only on the π Electron Densities the Decision to the Character of Reaction have a doubt.

To make partly clear this Question the Calculation of Superdelocalizability (Sr), Rate of Self-Polarity (π rr), Free Valence (Fr) must be computed.

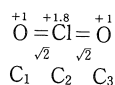
After this Report I discuss on these Subjects.

1. 三原子分子の二

前報で三原子分子に就いて述べたが本報でも続いて三原子分子を検討する。

[11] O=Cl=O 二酸化塩素

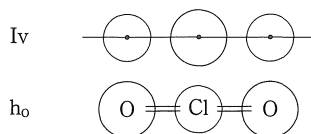
パラメーターを次の値¹⁾で計算すると



	C_1	C_2	C_3
ho	$\lambda = 1.0000$	0.7091	-0.4742
Iv	$\lambda = -0.6338$	0.5470	-0.6338

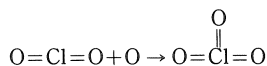
$C_1C_2C_3$ の値から C_1 と C_3 は同じ求電子的反応性, C_2 は求核的反応性が予想される。

この π 電子密度分布を円の大きさに示して見ると

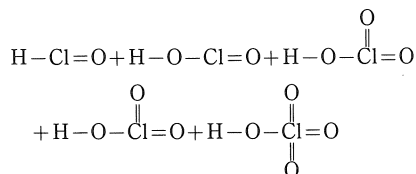
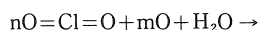


C_1C_3 の求電子的反応, C_2 の求核的反応の例⁴⁾を挙げると熱に対して極めて不安定で分解して塩素と酸素とに分れるので遊離した Cl, O は強い反応性を持ち種々の化合物を作る。

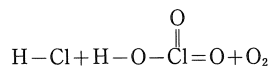
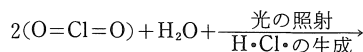
(1) C_2 は求核的試薬(O)を吸収し ClO_3 を生成



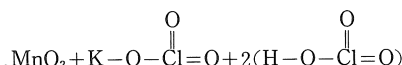
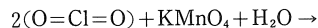
(2) 水を共存すると C_2 の求核的反応で ClO_3 の外に HClO_1 , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 をも生成



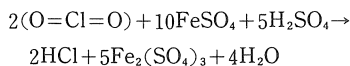
(3) 水溶液中では光をあてると活性化されてラジカル反応³⁾によって塩酸も生成



(4) C_2 の求核的反応で KMnO_4 から O の引き抜き



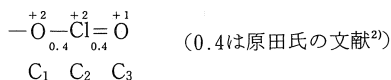
(5) C_1 の求電子的試薬 (H^+)との反応による酸化作用



この様に ClO_2 は C_1 の酸化作用 C_2 の還元作用の両者を持つため漂白には還元、酸化の二つの性質を兼ねた特異な漂白剤として利用され特にパルプ、紙などの繊維質のものは酸化による着色が多く還元漂白が望まれる場合に有効な漂白剤として利用されている様である。

[12] $-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$ 亜塩素酸基

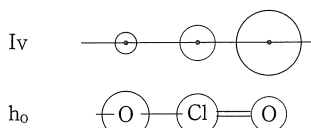
パラメーターを次の値で計算すると、



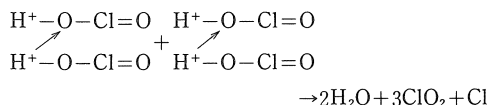
	C_1	C_2	C_3
ho	$\lambda = 1.6984$	0.7549	-0.5691
Iv	$\lambda = 0.8429$	0.1253	-0.3626

$\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$ の値から π 電子密度の片寄りは大きく極性的で C_1 は求電子的反応性、 C_2 も求電子的であるが π 電子密度が比較的少なく ($2(\text{C}_2^{\text{ho}})^2 = 0.6477$) 反応性は弱い事が予想される。 C_3 は求核的反応性が予想される。

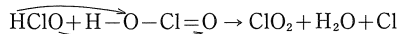
この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



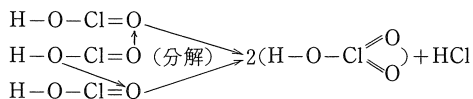
C_1 の求電子的反応 C_3 の求核的反応の例⁴⁾として水溶液中で分解し C_1 は H_2O に C_3 は ClO_2 を生成



又 HClO と反応し C_1 の求電子試薬 (H^+) の吸収 C_3 は求核的試薬 (O) を吸収して ClO_2 と H_2O と Cl を生成



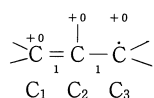
又分解すると C_3 の求核的反応で HClO_3 を生成し HCl を残す。



大体前項の二酸化塩素と同じ様な性質で酸化作用と還元作用を持っている。

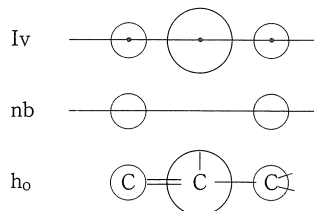
[13] $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ アリールラジカル

パラメーターを次の値で計算すると



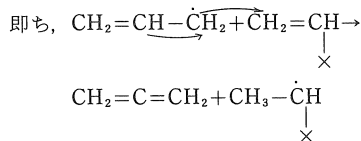
	C_1	C_2	C_3
ho	$\lambda = \sqrt{2}$	$1/2$	$\sqrt{2}/2$
nb	$\lambda = 0$	$1/\sqrt{2}$	0
Iv	$\lambda = -\sqrt{2}$	$1/2$	$-\sqrt{2}/2$

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると (ho) (Iv) 両軌道の間に (nb) 即ちラジカルの持つ非結合軌道が入る。



アリールラジカルの反応例³⁾としては一般にラジカルの持つ連鎖開始、移動、停止の反応を行うが、特に連鎖移動反応が起り易い。

その理由は $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ の水素引抜きが起り易い事から生成すると考えられる。



同様の移動は各種有機酸のアリールエステルの場合にも起り得ると考えられている。

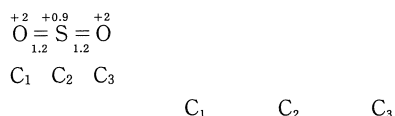
然し移動されたラジカルの再開始効率は少ない場合が多い様で結局重合抑制剤として働くと見られる。

$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ の $\dot{\text{C}}$ は π 電子系の共鳴による安定化のため反応性が強くなった結果と考えられる。

アリールラジカルの他の反応例⁴⁾は有機酸、アルコール、シアン化合物とラジカルの反応でエステル、エーテル共他の化合物を作る。

[14] $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 二酸化硫黄

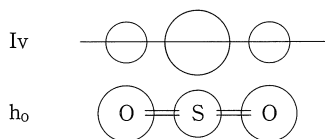
パラメーターを次の値で計算すると



	C_1	C_2	C_3
ho	$\lambda = 2.0000$	0.7071	0.6878
Iv	$\lambda = -0.3340$	-0.4158	0.8088

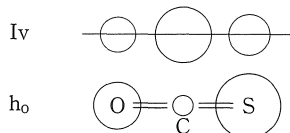
$\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$ の値から C_1, C_3 は同じく求電子的反応性で C_2 は求核的反応性がある事が予想される。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

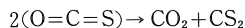


子で C_1 は弱い求電子的、 C_2 は求核的反応性が強く C_3 は求電子的反応性が強い事が予想される。

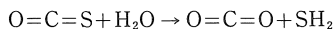
この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



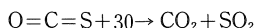
C_2 の求核的、 C_3 の求電子的反応の例⁴⁾としては加熱により分解し、 C_2 は求核的試薬(O^-)(S^-)を吸収し CO_2 と CS_2 を生成



又水溶液中で徐々に分解し C_2 の求核的試薬(O^-)の吸収、 C_3 の求電子的試薬(H^+)の吸収により CO_2 と H_2S の生成

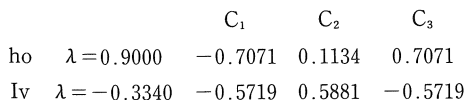
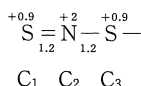


尚又、空気中で加熱すると分解し C_2 の求核的試薬(O)の吸収と遊離した C_3 の S はラジカル反応で(O)を吸収し SO_2 を爆発的反應で生成



[18] $(S=N-S-)_2$ 二硫化窒素 (二量体)

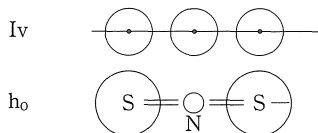
パラメーターを次の値で計算すると



$C_1C_2C_3$ の値から π 電子密度の片寄り可成りあり極性的分子で C_1 と C_3 は同じく求電子的で π 電子密度 $2(C_1^{ho})^2 = 1.0000$

C_2 は求核的反應性であるが π 電子密度 $fr^{(N)} = 2(C_2^{Iv})^2 = 0.6917$ で弱い。

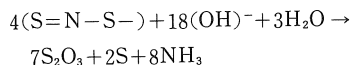
この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



この分子は不安定で分解し易い。

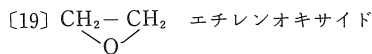
加熱すると分解し S と N に分かれる。

アルカリと加熱すると加水分解し C_1C_3 は求核的試薬(O)と反応し S_2O_3 に C_2 は求電子的試薬(H^+)と反応し NH_3 を生成⁴⁾。

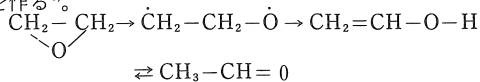


この反応は π 電子密度から持つ性質 C_1C_3 の求電子的

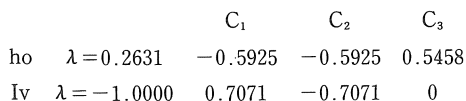
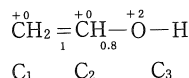
反応及び C_2 の求核的反應性と正反対の反應になるが、この分子が分解し易く、分解した原子状の状態ではラジカルとしての性質が強くラジカル反應の結果と考えられる。



この環は酸の存在で切断されて次の様な π 電子系の形を作る⁶⁾。

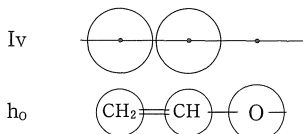


この π 電子系に次のパラメーターを使って計算すると



$C_1C_2C_3$ の値から極性的分子で C_1C_2 は求核的反應性で C_3 は求電子的反應性が予想される。

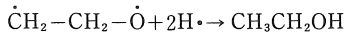
この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



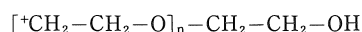
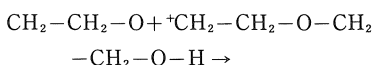
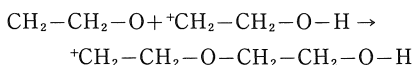
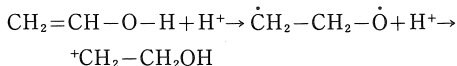
C_1C_2 の求核的反應、 C_3 の求電子的反應例⁴⁾を挙げると

- (1) 水と反応して C_1 は求核的試薬(OH^-)を、 C_3 は求電子的試薬(H^+)を吸収して $HOCH_2-CH_2-OH$ を生成。
- (2) NH_3 と反応し C_1 は(NH_2^-)を、 C_3 は(H^+)を吸収して $NH_2CH_2-CH_2-OH$ を生成。
- (3) HCl と反応して C_1 は(Cl^-)を、 C_3 は(H^+)を吸収して $Cl-CH_2-CH_2OH^+$ を生成。

(4) $CH_2=CH-O-H$ は $\dot{C}H_2-CH_2-\dot{O} \rightleftharpoons CH_2=CH-O-H$ の平衡状態にあり、ラジカル状態の反應も当然起り得る。即ち、水素ラジカルとはラジカル反應でエチルアルコールを生成。



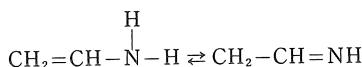
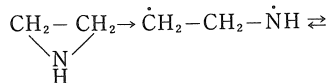
(5) C_3 の求電子的試薬(H^+)の吸収により連鎖反應を起し、ポリエチレンオキサイドを生成 (カチオン重合)。



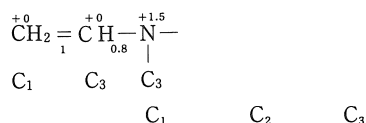
[20] CH_2-CH_2 エチレンイミン



この環も前項のオキサイド同様開環⁹⁾してπ電子系を作る。即ち酸等の存在で開環し次の平衡状態を作る。



このπ電子系に次のパラメーター値を使って計算すると

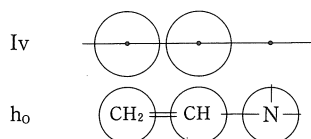


ho $\lambda = 0.0913 \quad -0.5513 \quad -0.5513 \quad 0.6262$

Iv $\lambda = -1.0000 \quad 0.7071 \quad -0.7071 \quad 0$

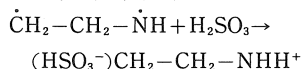
$\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$ の値から極性分子と予想され C_1, C_2 は求核的, C_3 は求電子的反応性が予想される。

このπ電子密度分布を円の大ききで示して見ると

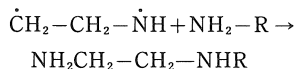


C_1, C_2 の求核的反応, C_3 の求電子的反応の例⁹⁾を挙げると,

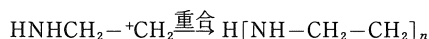
(1) 亜硫酸と反応して C_1 は求核的試薬(HSO_3^-)を吸収, C_3 は求電子的試薬(H^+)を吸収しタウリンを生成



(2) アミン類と反応し C_1 は求核的試薬(NH_2^-)を吸収, C_3 は求電子的試薬(R^+)を吸収してβ-アミノエチル誘導体を生ず



(3) ラジカルカチオン触媒 H^+ が C_3 に結合しカチオン重合しポリミアンを生成



まだ不飽和三原子分子は数多くあるが紙数の関係で省略する。

2. 四原子分子

前節までに二, 三原子分子に就いて検討したが, 本節では四原子分子に入るが茲でπ電子密度のひろがり(分散率)に就いて少し述べる。

二, 三原子分子の様な簡単な分子ではπ電子密度のひろがり方は一目瞭然と片寄りの程度も判別され従って極性分子か中性分子かを判別出来るので反応性が求核的, 求電子的又はラジカル的かを予想可能であるが四原子分子以上の多原子になるとπ電子密度の分布は複雑になって来るのは当然である。

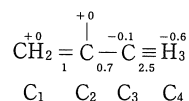
従ってこの場合はπ電子密度のひろがり(分散率)をある範囲に限定する必要がある。

その範囲はπ電子を持つ原子のみであるから共役分子ではそれに関係する原子全体に就いてそのひろがりから極性か中性か更に求核的か求電子的, ラジカル的かを予想されるべきで, その範囲内でπ電子密度のひろがり(分散率)の良いのがラジカル的, 悪い片寄ったのが極性的と予想出来るとして今後の検討を進める。

[1] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ プロピレン

$-\text{CH}_3$ の H_3 は超共役の考えから隣りのπ電子と共役すると考えて, この分子を四原子分子に入れたものである。

従ってこの分子のパラメーターを文献⁹⁾から次の値を使って計算すると



ho $\lambda = 0.9294 \quad 0.7040 \quad 0.6543 \quad -0.1370 \quad -0.2396$
Iv $\lambda = -0.9800 \quad -0.6984 \quad 0.6844 \quad 0.0395 \quad -0.2055$

$\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の値からπ電子密度は超共役系内で片寄りが大きくひろがり(分散率)は良くない。

茲で分散率と言う言葉の定義を述べておく。

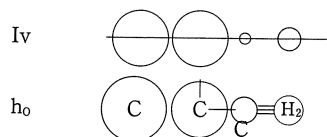
分散率とは共役に関係する原子全体にひろがったπ電子密度の平均化の率を表わす。

例えばn個の原子が関係している場合はn個の総和の値の1/nのπ電子密度が各原子の持っている値に近い場合, 分散率が100%に近いと仮定したものである。(但しこれは(ho)の軌道を対象にする)

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ の場合は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ まで共役系に入っているのだから $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の値は分散率悪く C_1, C_2 に片寄っている。

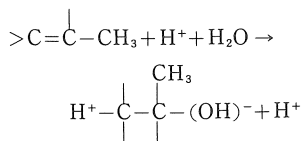
従って C_1 は僅かであるが求電子的, C_2 は求核的でありラジカル的反応性は可成り困難と予想される。

このπ電子密度分布を円の大ききで示して見ると

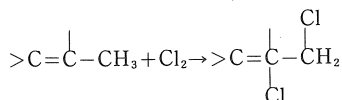


C₁の求電子的反応, C₂の求核的反応の例⁹⁾として

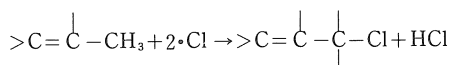
- (1) 求電子的試薬(酸 H⁺)の存在下で加水分解してイソプロピルアルコールを生成



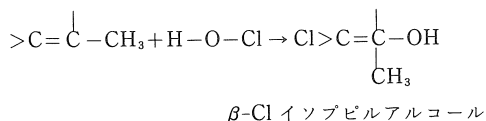
- (2) 低温ではC₂求核的試薬(Cl⁻)を吸収しC₃はラジカル的反応でClを置換し塩化プロピレンを生成



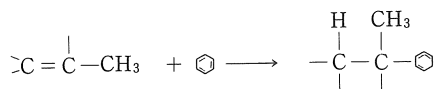
- (3) 高温になると気相反応になりイオンの反応は困難になってラジカル的が主となりClを吸収して置換反応により塩化アリールを生成



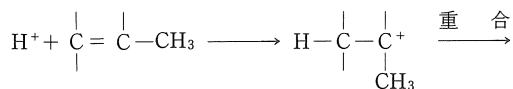
- (4) 次亜塩素酸(H-O-Cl)と反応しC₂が求核的試薬(OH)⁻を吸収し残るClはラジカル的置換によりC₁に附加



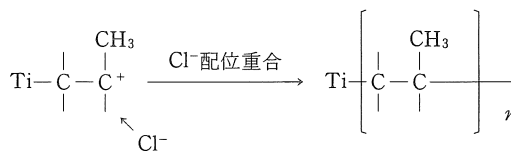
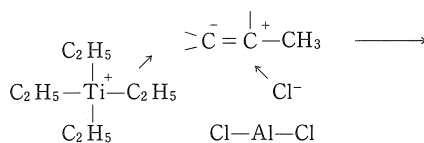
- (5) C₂の求核的試薬(⊙)吸収による置換反応でクメンを生成



- (6) C₁の求電子的試薬(酸 H⁺)を開始剤とする重合反応(カチオン重合)(低重合物で重合ガソリン)

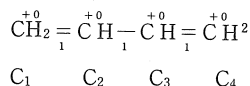


- (7) Ziegler-Natta 触媒 Ti(C₂H₅)₄AlCl₃による配位アニオン重合で立体規則性ポリプロピレンの生成, C₂を求核的試薬(Cl⁻)で配位拘束して一定の方向からC₁のカチオン重合を行って立体規則性の重合物を作るのでC₂の側から見ればアニオン重合でありそれが一定の位置に触媒によって配位拘束された形で反応が進むと考えられるので配位アニオン重合の名称が付けられている。



プロピレンは反応性がエチレンより激しくC₁の求電子的反応性による重合及びC₂の求核的反応性による酸化が起り易いがπ電子密度分布の状態から低温ではこうした極性的反応が進むが高温ではラジカル的反応が優先する様である。

[2] CH₂=CH-CH=CH₂ プタジエン
パラメーターを次の値で計算すると

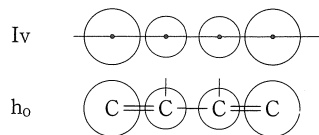


	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
h ₀ λ =	0.6180	-0.6015	-0.3717	0.6015
I _v λ =	-0.6180	-0.6015	0.3717	0.3717

C₁~C₄の値からC₁とC₄同値(+は波動関係の事で密度には関係ない)C₂とC₃は同値で而かも(h₀)(I_v)両軌道同値である事から共役系中のπ電子密度分散率は非常に大きいと見なければならぬ。従ってラジカル的反応が可能な事が予想される。

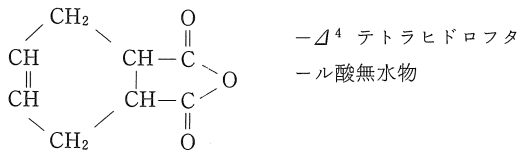
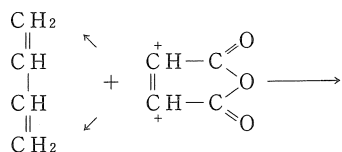
又C₁~C₄の(h₀)軌道と(I_v)軌道の指数が同値(+はπ電子密度には関係ない)である事は中性で接近する試薬の極性に従って極性反応に適応する事が出来る性質を持つので求電子的にも求核的にも反応性が可能である事が予想される。

尚このπ電子密度分布を円の大ききで示して見ると



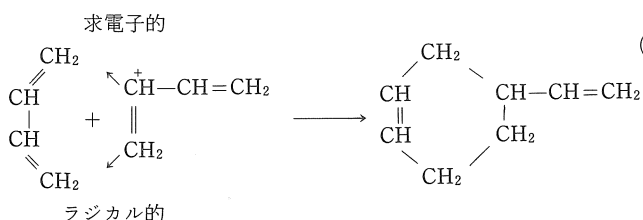
C₁の求電子的反応の例⁹⁾として

- (1) 無水マレイン酸との反応は有名なデールスアルダー反応で求電子的試薬(+CH)との縮合でテトラヒドロフタル酸無水物を生成

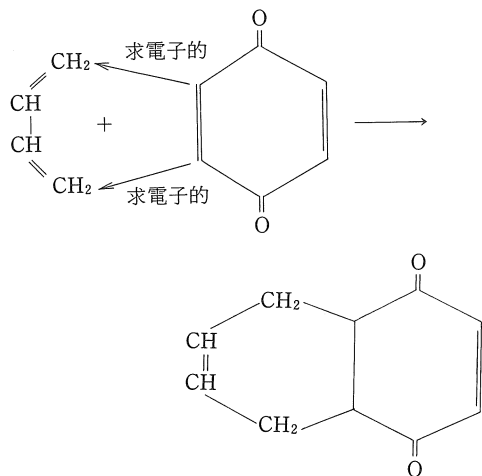


同様の反応がアクロレイン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ と縮合してテトラヒドロベンズアルデヒドを生成

(2) 熱重合で二量化し3ビニルシクロヘキセンを生成

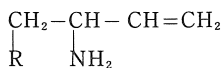
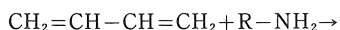
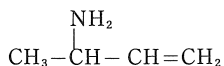
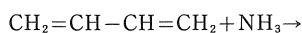


(3) 1,4ベンゾキノンと反応しナフトキノンを生成



c_2 の求核的反応例⁹⁾として

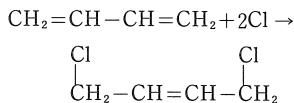
アンモニア又はアミンとはアルカリ性溶液で求核的試薬(NH_3^-)又は($\text{R}-\text{NH}_2^-$)を吸収しブテニルアミン又その誘導体を生成



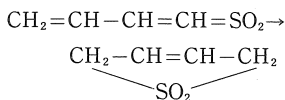
C_1 の求電子的 C_2 の求核的の反応性によって求電子的即ちカチオン重合も又求核的即ちアニオン重合も可能である。

この分子のラジカルの反応性は前述した様に $C_1 \sim C_4$ の π 電子密度分散率から可成り強い事が予想される。その例⁹⁾としては

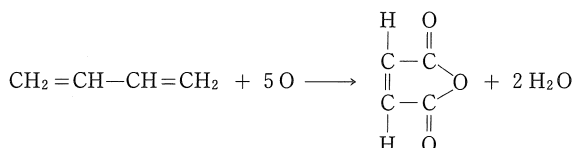
(1) Cl と気相ラジカル反応で C_1C_4 に附加



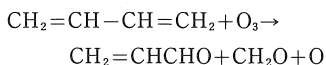
(2) SO_2 とも同様の反応で附加



(3) 気相空気酸化によって無水マレイン酸を生成



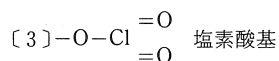
(4) 溶剤中でオゾンで酸化すれば HCHO , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ を生成



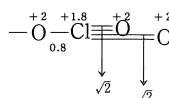
(5) ラジカル触媒($\text{R}\cdot$)によって容易にポリブタジエンを生成 (重合の式は省略)

ブタジエンはラジカル重合は勿論の事、アニオン重合もカチオン重合も可能な程重合し易いため、重合防止剤で保存する必要がある。

又ブタジエンはアクリルニトリル、スチレンなどの単量体と共重合で作る合成ゴムは大きな特性を持った有名な合成ゴムである。



パラメーターを次の値で計算すると

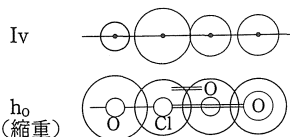


	C_1	C_2	C_3	C_4	
縮	$\lambda = 2.0000$	0.9206	0.1071	-0.1721	-0.3503
重	$\lambda = 2.0000$	-0.1170	-0.7260	0.7347	-0.6683
Iv	$\lambda = -0.2509$	-0.2571	0.7234	-0.4531	-0.4531

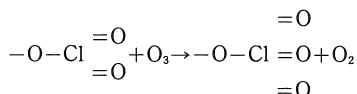
$C_1 \sim C_4$ 共役系で π 電子系は全体に拡がり且つ縮重しているので(ho)には二つ軌道を合計した値で分散率を見ると片寄り少なくラジカルの反応性は予想される。

この分子は極めて不安定で安定な塩として利用されている。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



不安定で分解し塩素と酸素とに分れ酸素は強い酸化作用を示しラジカル的に金属ハロゲンを酸化しハロゲン化水素はハロゲンとなる。又 C₂は弱い求核的の反応性を示し求核的試薬(O₃)(H₂O₂)の(O)を吸収し過塩素酸を生成

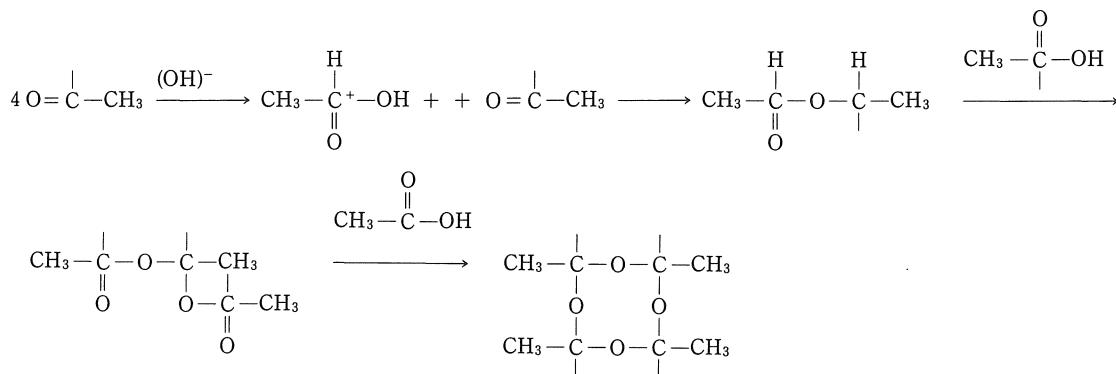
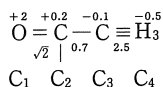


この分子は極性分子であり求核的又は求電子の反応性があると予想されるが、可成り不安定で加熱により分解し易いため分解した原子はラジカル的の反応が進行する結果、ラジカル的の反応性(主に酸化反応)が主な性質となる。

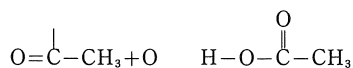
[4] $\text{O}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{H}_3$ アセトアルデヒド

パラメーターを次の値で計算すると

(但し -CH₃は隣りの π 電子系と共役する超共役の考えから四原子分子に入れる)



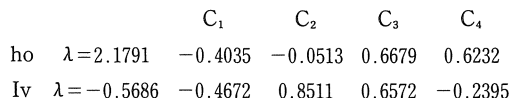
(3) C₂の求核的試薬(O)を吸収して酢酸を生成



[5] $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ アセトニトリル

この分子も -CH₃を持ち超共役の考えから四原子分子となる。

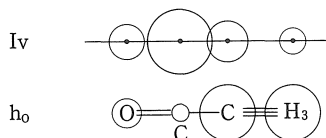
パラメーターを次の値で計算すると



この分子はビニールアルコール CH₂=CH-OH との互変異性体でこの形が安定に存在する。

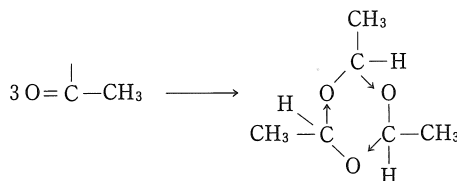
C₁~C₄の値から π 電子密度の片寄り大きく C₂は求核的の反応性強く C₁の求核的の反応性は弱い事が予想される。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

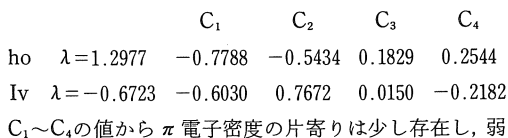
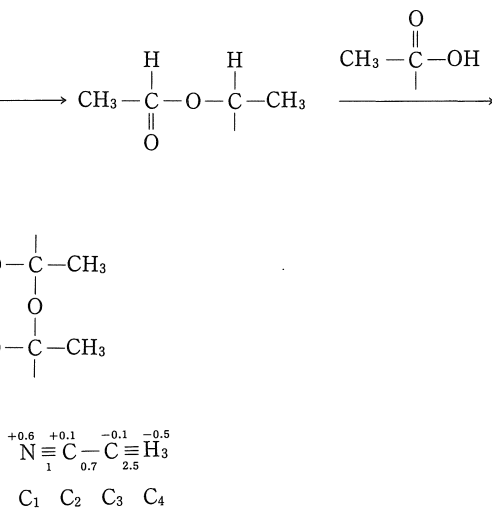


反応例は C₂の強い求核的の反応⁴⁾として

(1) C₂の求核的試薬(O)の吸収による反応で三量体パラアルデヒドの生成

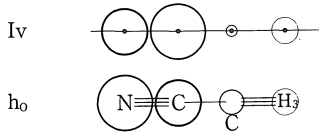


(2) C₂の求核的試薬(OH)⁻を触媒として二量体四量体を重合



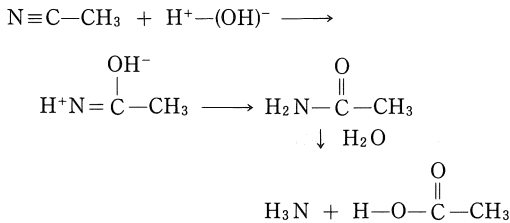
い極性分子で極性的反応は予想されるが気相ラジカル
の反応も進行する可能性がある。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

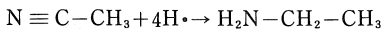


C₁は求電子の反応性を持ち C₂は求核的の反応性を持つ
ているが、その例⁴⁾を挙げると

(1) 水溶液中で加水分解すれば C₁は求電子の試薬(H⁺)を
吸収, C₂は求核的試薬(OH)⁻を吸収してアセトアミドを
生成し更に進んで酢酸とアンモニアに分解する。

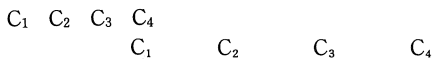
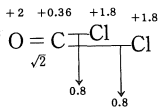


(2) H₂存在下で気相ラジカル反応で還元してエチル
アミンを生成



[6] O=C

パラメーターを次の値で計算すると



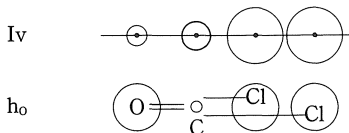
h₀ λ=1.8740 0.5899 -0.0527 -0.5697 -0.5697

Iv λ=1.8000 0.1405 -0.2006 -0.7071 0.7071

C₁~C₄の値から π 電子密度の片寄り少ない。特に
C₃C₄は π 電子の引張りによる π 電子系を生成(前述二原
子分子で説明した様に電気陰性度の差による O=C の π
電子が何%か C₂C₃及び C₂C₄間に移動したため)するが
極性分子である。

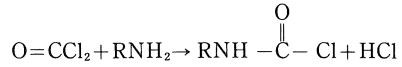
C₁は求電子の, C₂は弱い求核的, C₃C₄は求核的の反応
性があると予想出来る。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

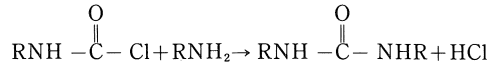


C₂の求核的の反応例⁴⁾として

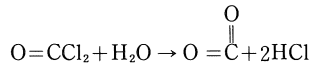
求核的試薬(R-NH₂)を吸収して塩化カルバミルの生
成



更に R-NH₂を吸収して尿素誘導体を生成



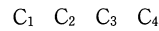
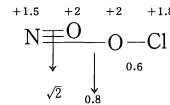
又水溶液中で加水分解により求核的試薬(O)を吸収し
CO₂を生成



ホスゲンは極めて有毒な窒息性ガスであるが有機合成
原料としては有用なものの一つである。

[7] N≡O—O—Cl 塩化ニトリル

パラメーターを次の値で計算すると

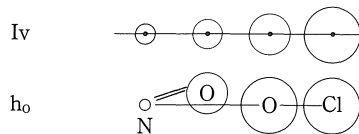


h₀ λ=2.4171 -0.1319 -0.4459 0.6347 0.6171

Iv λ=1.3713 0.1435 -0.3218 0.5441 -0.7615

C₁~C₄の値から π 電子密度の片寄りは相当大きく極
性的分子で C₁は反応性が弱い求核的, C₂C₃は求電子
的, C₄は求核的の反応が予想される。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

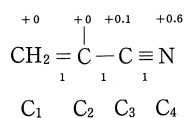


NO₂-Cl は比較的不安定な気体で水溶液に溶けて加
水分解を起し C₁は求核的試薬(O)を吸収し C₃は求電子
試薬(H⁺)を吸収して硝酸を生成, 同時に分解で生じた
Cl は H とラジカル的の反応で塩酸を生成



[8] CH₂=C—CN アクリロニトリル

パラメーターを次の値で計算すると



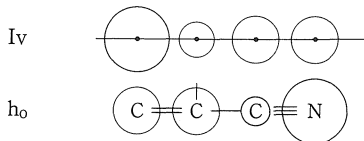
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
h _o	λ=0.8547	-0.5849	-0.4999	0.1576 0.6189
Iv	λ=-0.4065	-0.6262	0.2546	0.5228 -0.5194

C₁~C₄の値からπ電子密度の分散率は可成り大きく共役系全体に良く拡がっている。

従ってラジカル反応性は強い。

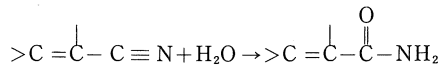
C₁, C₃は求核的, C₂, C₄は求電子的反応性を持っている事が予想される。

このπ電子密度分布を円の大ききで示して見ると

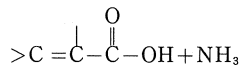
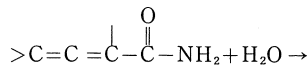


極性反応⁴⁾では

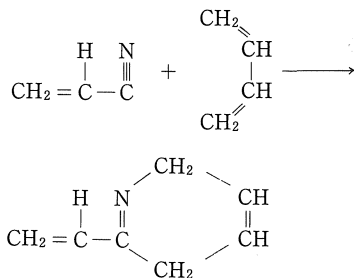
- (1) 水溶液中で加水分解してC₃は求核的試薬(O)をC₄は求電子的試薬(H)を吸収してアクリルアミドを生成



更に進むとアクリル酸とNH₃を生成

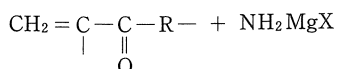
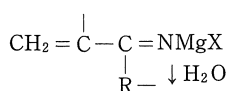
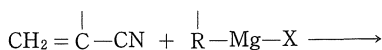


- (2) ジエン化合物とディールスアルダー反応で環状化合物を生成

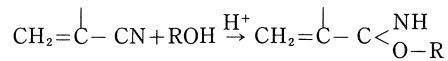


- (3) グリニャール試薬(R'-Mg-X)と反応しケトンを生成

C₃の求核的反応によるH₂Oの(O)を吸収

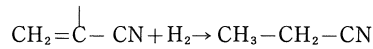


- (4) 酸水溶液中でアルコールと反応しC₃の(O)吸収によりエーテルを生成

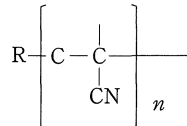
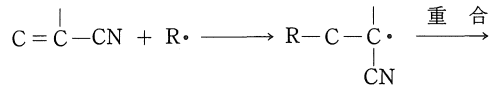


ラジカル反応では

- (1) 気相でH₂と反応してシアン化エチルを生成



- (2) ラジカル重合は過酸化物(R)触媒による。



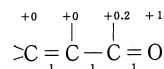
尚C₁の求核的反応性によるアニオン重合も可能で可成り強いアニオン触媒(金属アルカリ又は有機アルカリオキシド)で高重合物が得られるがC₂の求電子的反応性によるカチオン重合性は位置障害もあり困難と考えられる。

アクリルニトリル重合物は単独重合物よりも共重合物、例えばゴム方面のブタジエンとのニトリルゴム、プラスチック方面のステロールとのAS樹脂、更にブタジエンの加わったABS樹脂、又合成繊維ではこの分子を主体に塩化ビニール、醋酸ビニール、アクリル酸メチル等との共重合物が優秀な合成繊維となっている。

アクリルニトリル分子は高分子化した場合、側鎖の基(-CN)が小さいため結晶化し易く、従って繊維化した形態が繊維軸に直角方向の引力が弱く分裂する欠点がありこの欠点を共重合に依って防いでいる様であるが今後の一つの問題点と考えられる。(凝集と接着の関係)

[9] $\text{CH}_2 = \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$ アクリルアルデヒド(アクロレイン)

パラメーターを次の値で計算すると



C₁ C₂ C₃ C₄

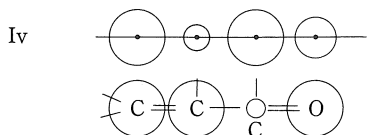
C₁ C₂ C₃ C₄

h_o λ=1.0000 -0.5774 -0.5774 0.1134 0.5774

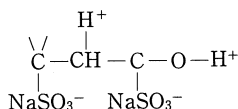
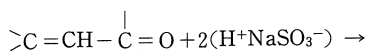
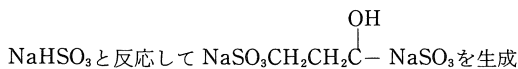
Iv λ=-0.2791 -0.6392 0.1784 0.5894 -0.4608

C₁~C₄の値からπ電子密度の片寄り是比较的少なく分散率は可成り大きいのでC₁のラジカル反応性は強くC₂, C₄は求電子的, C₁, C₃は求核的の反応性が予想される。

このπ電子密度分布を円の大ききで示して見ると

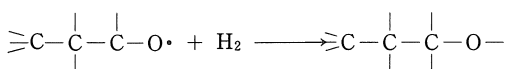
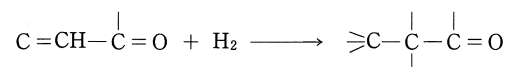


C₂C₄の求電子的 C₁C₃の求核的反応の例⁴⁾として

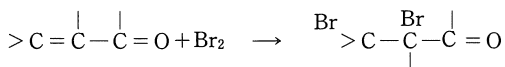


C₁のラジカル反応の例⁴⁾として

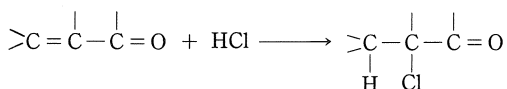
- (1) H₂と反応してプロヒオンアルデヒド更に還元されプロピルアルコールを生成



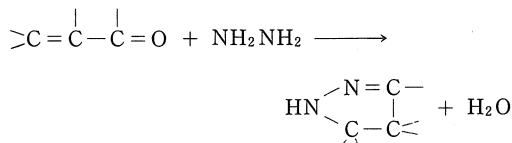
- (2) 臭素と反応して2,3ジブromプロピオンアルデヒドを生成



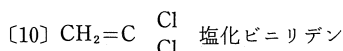
- (3) HClと反応して2-Clプロピオンアルデヒドを生成



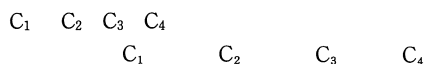
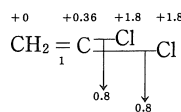
- (4) ヒドラジンと反応しピラゾリンを生成



上のラジカル的の中には C₁C₃の求核的反応(C₁の求核的は弱い)の性格も少し含まれているがラジカル的反応性が強いと考えられるのでラジカル反応に入れる事にした。



パラメーターを次の値で計算すると



ho λ=1.8000 0.3019 -0.9576 -0.7071 0.7071

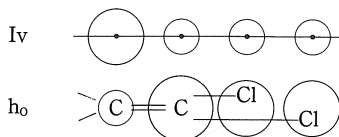
Iv λ=0.6819 -0.7178 -0.4894 0.3502 0.3502

C₁~C₄の値から C=C の π 電子が C₃C₄にも何%か移動している事が認められる。

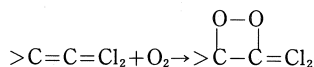
その理由は前にも述べた様に電気陰性度の差から C=C の π 電子が C₃~C₄間に移動すると考えられ、その程度は約37% (原子間隔から計算)⁵⁾。

従って π 電子密度の片寄りはあるが余り大きくなくて C₁のラジカル的反応性は可能である。又 C₁は求核的 C₂は求電子的反応性も予想される。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

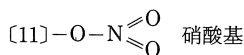


この分子は不安定で酸素に接触すると C₁の求核的反応性で O を吸収して過酸化物を生成

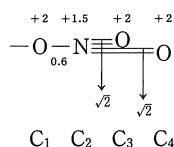


この過酸化物は加熱に依って爆発的に分解するか重合する場合もある。

又, C₁はラジカル触媒(R[•])によって重合して高重合物を生成するが、この重合物は軟化温度が高く成型性が悪いいため塩化ビニール又は醋酸ビニールなどと共重合物を作り軟化温度を下げ成型性を改善している。



パラメーターを次の値で計算すると



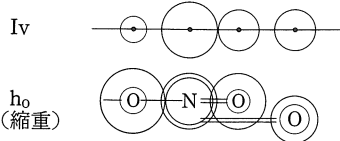
(C₁~C₄共役系)

$$\begin{array}{cccc} \text{C}_1 & \text{C}_2 & \text{C}_3 & \text{C}_4 \\ \text{縮} \left\{ \begin{array}{l} \text{ho } \lambda = 2.0000 \quad -0.1078 \quad 0.4631 \quad 0.7256 \quad -0.6797 \\ \text{重} \left\{ \begin{array}{l} \text{ho } \lambda = 2.0000 \quad 0.9515 \quad -0.7230 \quad -0.1228 \quad -0.2821 \\ \text{Iv } \lambda = -0.3473 \quad -0.1912 \quad 0.7481 \quad -0.4494 \quad -0.4494 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array}$$

(ho)軌道が二つ縮重しているので C₁~C₄の二つ合せた π 電子密度の片寄りは大きく極性分子で強い酸性を

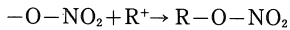
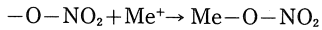
持ち加熱により分解し易く酸素を遊離し強い酸化作用を示す。

この π 電子密度分布を円の大きさに示して見ると

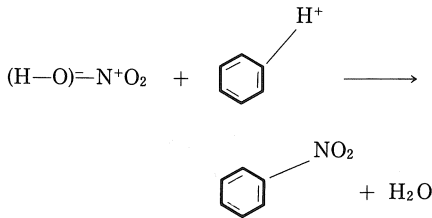


$C_1C_2C_3C_4$ の極性的反応例⁴⁾としては

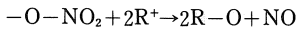
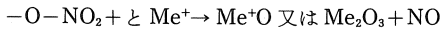
C_1 は求電子的反応性はこの分子が分解し易いため低温で水溶液中でのみ可能で求電子的試薬(金属類 Me^+ 或いは有機飽和基 R^+)を吸収し無機硝酸塩或いは硝酸エステルを生成



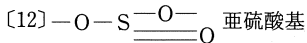
C_2 は求電子的(縮重のため)を持っており有機物中の H^+ を吸収し残る有機基 R と反応し有機ニトロ化合物を生成



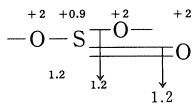
C_3C_4 は求電子的反応性を持っているが同時に分解が伴ない C_3C_4 は遊離した形で酸化剤として他の無機(Me^+)有機(R^+)の原子又は基と反応し酸化物を生成



硝酸基は C_3C_4 の酸素が遊離し酸素の固体供給剤として爆薬などに利用される性質を持っている。



パラメーターを次の値で計算すると



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

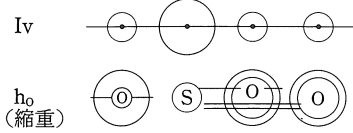
($C_1 \sim C_4$ 共役系)

	C_1	C_2	C_3	C_4
縮	ho $\lambda=2.0000$	0.8163	-0.2121	-0.3920
重	ho $\lambda=2.0000$	-0.0186	0.1357	0.7162
	Iv $\lambda=-0.7000$	-0.3522	0.7924	-0.3521

この分子も(ho)軌道が二つ縮重しており、それを合せた π 電子密度の片寄り大きく極性分子で酔性を示す

が $C_1C_3C_4$ は求電子的で C_2 は求核的の反応性が予想される。

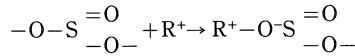
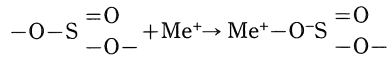
この π 電子密度分布を円の大きさに示して見ると



C_1C_3 の求電子的反応の例⁴⁾としては

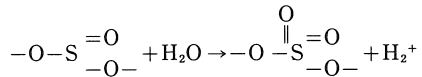
求電子的試薬(金属 Me^+)を吸収し金属塩を作る。又、有機飽和化合物(R^+)を吸収し有機スルホン化物を生成。

木材中のリグニンなどの成分と結合しスルホン化物を生成。

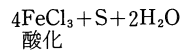
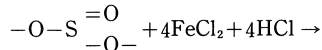


C_2 の求核的の反応の例⁴⁾として

水溶液中で H_2O 分子の求核的試薬(O^-)を吸収して SO_4^{2-} を生成し H^+ を分離しその H^+ が還元剤として働く



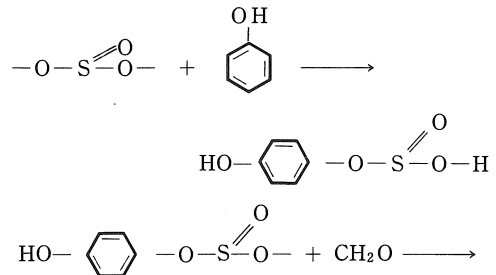
又 $C_1C_3C_4$ の求電子的反応性から他の分子の求電子的反応性と結合しその分子を酸化する反応となり酸化剤として働く(但し酸の存在で)

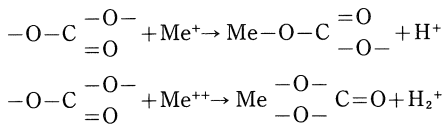
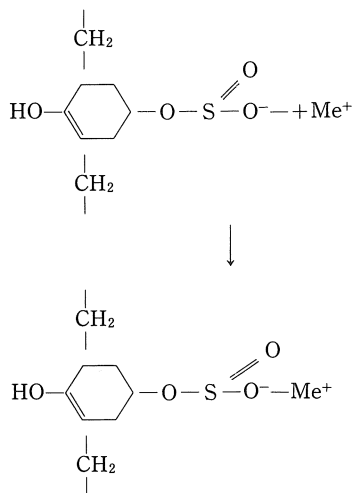


酸化

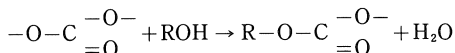
尚又 C_1 の求電子的の反応例として陽イオン交換樹脂の製造である。

C_1 をフェノールのパラ位に求電子的の反応で結合させたパラスルホン化フェノールをホルムアルデヒドと縮合させた樹脂を使うか、フェノールを予めホルマリンと縮合させた樹脂をスルホン化したものを使うか両方あるが、何れにしてもスルホン化した酸性基の箇所が金属類の陽イオンと結合する性質を利用したものである。

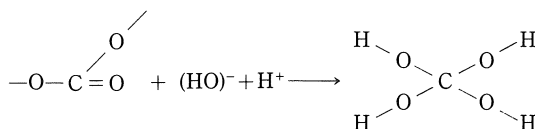




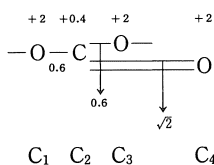
又アルコール類と反応すればアルキル基(R⁺)を吸収しエステルを生成



又 C₂ の求核的反應 C₄ の求電子的反應の例では求核的試薬(OH⁻) 求電子的試薬(H⁺)を吸収しオルト炭酸を生成すると考えられるが、実在せずその誘導体は実在する。



[13] $-O-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ 炭酸基
パラメーターを次の値で計算すると



C₁ C₂ C₃ C₄

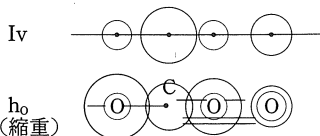
C₁ C₂ C₃ C₄

縮重 {
ho λ=2.0000 0.9195 -0.1092 -0.2863 -0.2694
ho λ=2.0000 0.1471 -0.5165 0.8860 -0.4396
Iv λ=-0.6298 0.1934 -0.8477 0.1934 0.4545

C₁~C₄が共役系に入っており、且つ(ho)軌道が縮重しているので π 電子密度の分散率は前述の様に合せた値で考えると π 電子密度の片寄り大きく極性分子でラジカル的な反応性は全々考えられない。

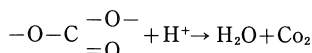
従って C₁C₃は求電子的反応性、C₂は求核的反応性が予想され、C₄は求電子的反応性(縮重のため)を持っている事が予想される。

この π 電子密度分布を円の大きさで示して見ると



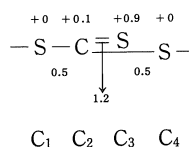
C₁C₃C₄の求電子的反応例⁹⁾としては

求電子的試薬(H⁺又は金属原子 Me⁺Me⁺⁺等)を吸収し H⁺の場合は分解し H₂O に、金属の場合は種々の炭酸塩を作る。



[14] $-S-C \begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{matrix}$ チオ炭酸基

パラメーターを次の値で計算すると



C₁ C₂ C₃ C₄

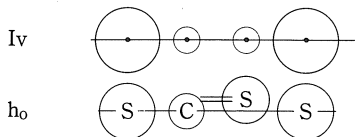
C₁ C₂ C₃ C₄

ho λ=0.2224 -0.5956 -0.2649 0.4693 -0.5956
Iv λ=0 -0.7071 0.1597 -0.1660 -0.7071
C₁~C₄共役系であるがこの値から π 電子密度は片寄りが可成り大きく極性分子である。

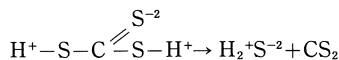
C₁C₄は求核的反応性が予想される。

C₃は弱い求電子的、C₂は更に弱い求電子的反応性が予想される。

この π 電子密度分布を円の大きさで示して見ると

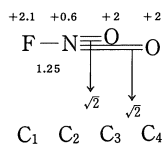


極めて分解し易く、分解する時は C₁C₄の求核的反応性により(H⁺)を分離し C₃の求電子的反応性によってその(H⁺)を吸収し H₂S と CS₂を生成⁹⁾。



[15] F-NO₂ 弗化ニトリル

パラメーターを次の値で計算すると



C₁ C₂ C₃ C₄

$F \perp \dot{N}$ π 生成率37%⁵⁾

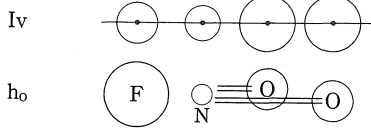
(π 生成率：原子間隔から計算した二重結合の生成率)

π 電子は $C_1 \sim C_4$ に拡がっている。

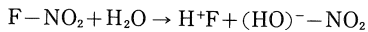
		C_1	C_2	C_3	C_4
ho	$\lambda = 2.0710$	-0.8406	0.0193	0.3827	0.3827
Iv	$\lambda = 2.0000$	-0.4830	0.3596	0.7071	-0.7071

$C_1 \sim C_4$ の値から π 電子密度の片寄りが大きく極性分子で C_1 は求電子的 $C_2 C_3 C_4$ は求核的反応性が予想される。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると

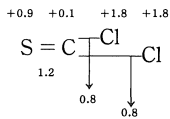


C_1 の求電子的 C_2 の求核的反応例⁴⁾として水溶液中で加水分解して硝酸と弗化水素を生成



[16] $S=CCl_2$ チオホスゲン

パラメーターを次の値で計算すると

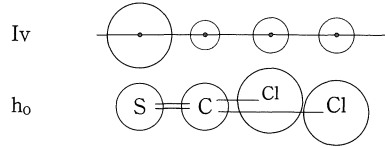


		C_1	C_2	C_3	C_4
ho	$\lambda = 1.8000$	-0.5928	0.5338	0.7071	-0.7071
Iv	$\lambda = 1.2900$	-0.7850	-0.2548	0.3993	0.3993

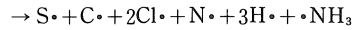
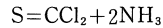
この分子は非共役系で $C_1 C_2$ のみの π 電子に就いて検討する。

$C_1 C_2$ の値から 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が予想される。

この π 電子密度分布を円の大ききで示して見ると



この分子は比較的の不安定で徐々に分解するため分解した各原子がラジカル的に反応する場合が多い様である。例えば NH_3 を反応させると NH_4CNS を生成する例⁴⁾



四原子分子は数多くあるが紙数の関係で省略する。

参考文献

- 1) 米沢貞次郎外 4 名, 量子化学入門(1), 化学同人
- 2) 原田義也, 量子化学, 裳華房
- 3) 大津隆行, ラジカル重合(1), 化学同人
- 4) 化学辞典編集委員会, 化学大辞典 1~10 卷, 共立出版 K.K.
- 5) Chemical Soc. of London, "Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Chem. Soc. Bukcington House
- 6) 三枝武夫, 開環重合, 化学同人
(受理 昭和58年 1月16日)