

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14報)

浅 田 幸 作

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

Fourteenth Report

Kosaku ASADA

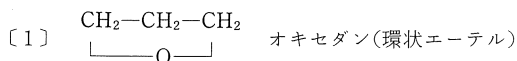
On the Cyclic Molecules, Indexes of Reactions f_r , S_r , πr , F_r , L_r are Calculated by LCAO-MO Method.

The Prediction about the Kinds of Reactions Induced by these Indexes Conforms to Practical Reactions of Chemical Literatures. Particularly Prediction about the Opening Mechanism of Cyclic Molecules Induced by the Indexes Calculated Conforms to Practical Opening Mechanism of Chemical Literatures.

環状化合物

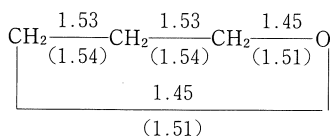
環状化合物で π 電子を持つものは多く且つその分子が非共役か又は共役系か又 π 電子の存在量を原子間距離から予想し、主にヘテロ原子を含む環状化合物⁵⁾に就いて量子化学的⁴⁾の数値から開環、重合、附加、置換の諸反応を予想し、それが文献による実施例と可成り良く一致する事を認めた。

三負環化合物に就いては前報 (10報 [19][20])で記載済みで省略し、四負環化合物から検討する。



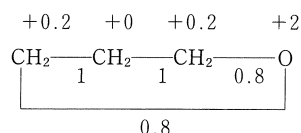
環状化合物は開環と同時に π 電子による反応が始まるが、その π 電子密度の分散状態などに就いて検討する必要がある。

先ず原子間隔は文献²⁾から次の値となる。



この値から π 電子は少しではあるが全原子に分散していると考えられる。

パラメーターを次の値で計算。



	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	2.7182	0.9814	0.2000	-1.4995
C ₁	C ₁	C ₁₂ (h _o)	C ₁₃ (I _v)	C ₁
	-0.3650	-0.3406	0.7071	0.5008
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄
	-0.2686	-0.6941	0.0000	-0.6679
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄
	-0.3650	-0.3406	-0.7071	0.5008
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄
	-0.8133	0.5356	0.0000	-0.2289

この分子は非共役であり、(h_o) 軌道の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカル的の反応性は可能と予想される。又 C₄ は可成り強い求電子的の反応性のため H⁺ を吸収し開環と同時にカチオン重合が予想される。反応指数計算は f_r , Π_{rr} , F_r に就いて、又、 S_r , L_r は非共役のため略す。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{12})^2 = 0.2320$$

$$f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 1.0000 \quad C_1 \text{ 求核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.9635 \quad f_2^{(N)} = 0 \quad C_2 \text{ 求電子的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.2320 \quad f_3^{(N)} = 1.0000 \quad C_3 \text{ 求核的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.5725 \quad f_4^{(N)} = 0 \quad C_4 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は、

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_1 - \lambda_3} + \frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_2 - \lambda_3} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right) = 0.4809/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3769/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.4809/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.0570/\beta$$

結局、 $\Pi_{11} = \Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{44}$ となりイオンの反応性は $C_1 = C_3$ の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は、 } F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{14}) = 0.8339$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22}) = 0.6688 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.3945$$

$$P_{14} = 0.2294 = P_{41} \quad P_{23} = 0.6688 = P_{32} = P_{12}$$

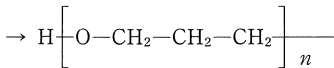
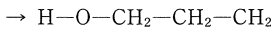
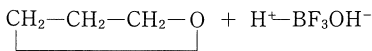
$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.8339$$

$$P_{34} = 0.2294 = P_{43} = P_{14}$$

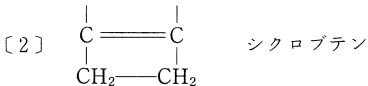
$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{41} + P_{43}) = 1.2733$$

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

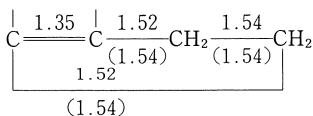
反応の実施例を挙げると¹⁾、 C_4 の求電子的反応性により微量の水と BF_3 から生じる $H^+ - BF_3OH^-$ の H^+ を吸収し開環してカチオン重合。



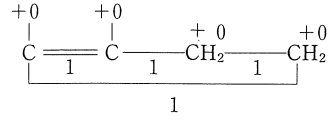
この反応はイオン反応としては C_1C_3 が先行する強さを持つが、この分子はアルカリでは安定で求核的反応は困難なため酸性の求電子的反応が先行するものと見做す事が出来る。



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
λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	2.0000	0.0000	0.0000	-2.0000
C_1	C_{11}	$C_{12}(h_0)$	$C_{13}(I_V)$	C_{14}
	0.5000	0.4406	0.5531	0.5000
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	0.5000	-0.5531	0.4406	-0.5000
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	0.5000	-0.4406	-0.5531	0.5000
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	0.5000	0.5531	-0.4406	-0.5000

この種環状オレフィン類の重合では2通りありビニレン重合と開環重合が考えられる。

この分子は非共役で (h_0) 軌道の全 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も可能と予想される。反応指数の計算は、 f_r 、 Π_{rr} 、 F_r に就いて。 S_r 、 L_r は略。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{12})^2 = 0.3883$$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{13})^2 = 0.6118 \quad C_1 \text{ 求核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.6113 \quad f_2^{(N)} = 0.3883 \quad C_2 \text{ 求電子的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.3883 \quad f_3^{(N)} = 0.6118 \quad C_3 \text{ 求核的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.6118 \quad f_4^{(N)} = 0.3883 \quad C_4 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は、

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_1 - \lambda_3} + \frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{13}^2}{\lambda_2 - \lambda_3} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right) = \lambda_2, \lambda_3 \text{ の値 0 のため測定不能。}$$

分子軌道を図示すると、	—————	$\lambda = -2.0000$
	○ — ○	$\lambda = 0$
	○ — ○	$\lambda = 0$
	○ — ○	$\lambda = 2.0000$

} 縮重

$$F_r \text{ は、 } F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{14}) = 0.7319$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22}) = 0.0128 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.7319$$

$$P_{14} = 0.9874 = P_{41}$$

$$P_{23} = 0.9874 = P_{32} = P_{14}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.7319$$

$$P_{34} = 0.0128 = P_{43} = P_{12}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{41} + P_{43}) = 0.7319$$

結局、 $F_1 = F_2 = F_3 = F_4$ となりラジカルの反応性は全原子同値となる。

この分子の Π_{rr} 値は計算不能ではあるが恐らく全原子同値に近いと考えられ分子の構造が C_1 、 C_4 と C_2 、 C_3 と

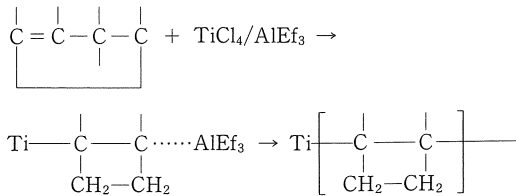
が对象的であり、従って求電子的と求核的の反応性の強さも同じ強さと予想される。従って此種の無極性に近い分子では配位重合の形の重合が進み易いと考えられる。

反応の実施例を挙げると¹³⁾

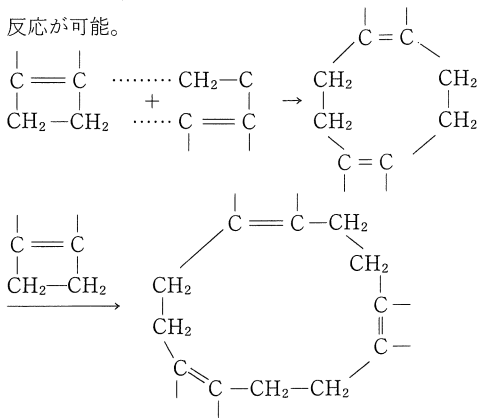
1) Hで還元するとシクロブタン更にブタンとなる。この反応はラジカルの反応と見做す。

2) 此種環状化合物はビニレン、開環重合あり。

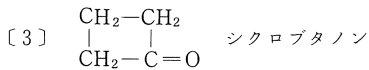
a) ビニレン重合



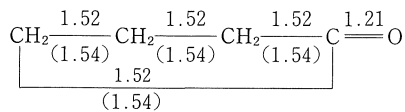
b) 一方開環重合の機構としてメタセシス⁵⁾の繰返し反応が可能。



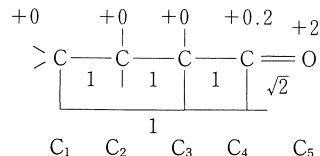
この反応には遷移金属W又はMoの塩化物とAlのアルキルの組合せによる触媒(配位反応と考えられる)によるカチオンの反応で室温で進む反応である。



原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算。



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	2.8751	1.4688	0.3468	-0.8149	-1.6758

	C_{11}	C_{12}	$\text{C}_{13}(\text{h}_0)$	$\text{C}_{14}(\text{I}_V)$	C_{15}
C_1	0.0285	0.4506	-0.6168	0.5539	-0.3300
	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
C_2	0.0820	0.6618	-0.2139	-0.4514	0.5530
	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
C_3	0.2072	0.5214	0.5426	-0.1861	-0.5967
	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
C_4	0.5139	0.1041	0.4021	0.6030	0.4470
	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
C_5	0.8279	-0.2762	-0.3430	-0.3020	-0.1715

非共役で全原子のπ電子密度の分散率は大きくはないがラジカルの反応性は可能の域内と考えられるのでラジカルの反応性は可能と予想される。

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

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(\text{C}_{13})^2 = 0.7609$$

$$f_1^{(N)} = 2(\text{C}_{14})^2 = 0.6136 \quad \text{C}_1 \text{ 求電子的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.0915$$

$$f_2^{(N)} = 0.4075 \quad \text{C}_2 \text{ 求核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.5888$$

$$f_3^{(N)} = 0.0693 \quad \text{C}_3 \text{ 求電子的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.3234$$

$$f_4^{(N)} = 0.7272 \quad \text{C}_4 \text{ 求核的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.2353$$

$$f_5^{(N)} = 0.1824 \quad \text{C}_5 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は

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

$$= 0.6217/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3899/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.4688/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.4265/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.1442/\beta$$

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

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - (\text{P}_{12} + \text{P}_{14}) = 0.9397$$

$$\text{P}_{12} = 2(\text{C}_{11}\text{C}_{21} + \text{C}_{12}\text{C}_{22}) + \text{C}_{13}\text{C}_{23} = 0.7329 = \text{P}_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (\text{P}_{21} + \text{P}_{23}) = 0.3911$$

$$\text{P}_{14} = 0.0615 = \text{P}_{41}$$

$$\text{P}_{23} = 0.6081 = \text{P}_{32}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (\text{P}_{32} + \text{P}_{34}) = 0.1478$$

$$\text{P}_{34} = 0.9762 = \text{P}_{43}$$

$$\text{P}_{45} = 0.6555 = \text{P}_{54}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (\text{P}_{41} + \text{P}_{43} + \text{P}_{45}) = 0.0389$$

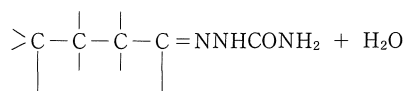
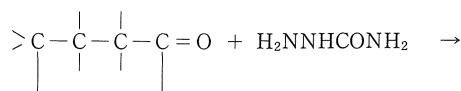
$$F_5 = \sqrt{3} - \text{P}_{54} = 1.0766$$

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

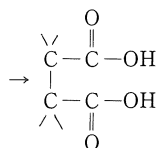
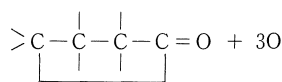
反応の実施例を挙げると¹³⁾

1) C_5 のラジカル反応としてケトン類特有の反応が進む。

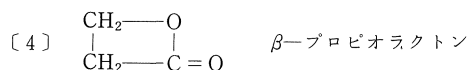
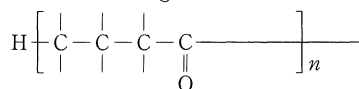
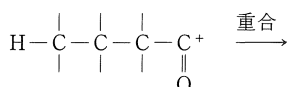
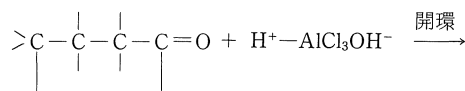
例えばセミカルバジドと弱い酸性液中でセミカルバゾン生成。



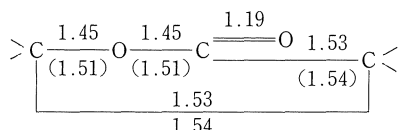
2) C_5C_1 のラジカル反応性及び C_4 の求核的反応性により酸化剤(硝酸)の酸素を吸収してコハク酸を生成。



3) C_1 の求電子的反応性によりルイス酸($H^+ - AlCl_3 \cdot OH^-$) 触媒を吸収し開環と同時にカチオン重合、

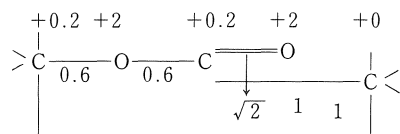


原子間距離は、



π 電子は全原子に可成り分散している。

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
	3.0285	2.1959	1.0087	-0.2251	-1.5880
C_1	$C_{11} C$	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(I_V)$	C_{15}
	-0.1633	-0.2976	0.5356	0.6560	0.4093
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	-0.3962	-0.8003	-0.4174	-0.0163	-0.1670
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	-0.5158	0.0630	0.1539	-0.5955	0.6936
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	-0.7271	2.5053	-0.2189	0.3773	-0.2331
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	-0.2242	-0.178	0.6336	-0.2690	-0.6312

非共役で (h_0) 軌道の π 電子密度の分散率は余り大きくない。

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。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.5737$$

$$f_1^{(E)} = 2(C_{14})^2 = 0.8607 \quad C_1 \text{ 求核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.3484$$

$$f_2^{(N)} = 0.0011 \quad C_2 \text{ 求電子的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.0474$$

$$f_3^{(N)} = 0.7092 \quad C_3 \text{ 求核的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.0958$$

$$f_4^{(N)} = 0.2847 \quad C_4 \text{ 求核的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.9346$$

$$f_5^{(N)} = 0.1447 \quad C_5 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は、

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

$$= 0.5791/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.0311/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.1710/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.2123/\beta$$

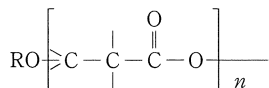
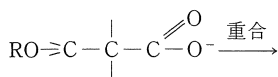
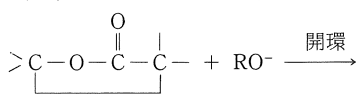
$$\Pi_{55} = 0.4241/\beta$$

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

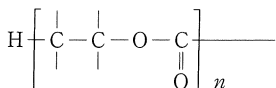
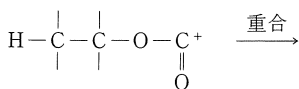
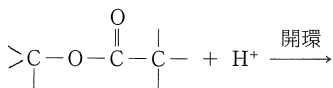
反応の実施例を挙げると¹⁾

1) C_1 の求核的反応性により求核試薬 (RO^-) を吸収

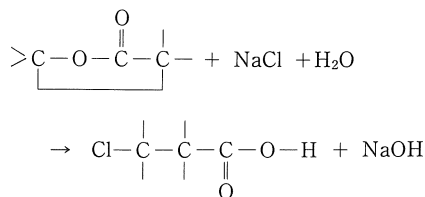
し開環しポリエステル型重合



2) C₅の求電子的反応性により試薬(H⁺)を吸収し同時に開環しカチオン重合。

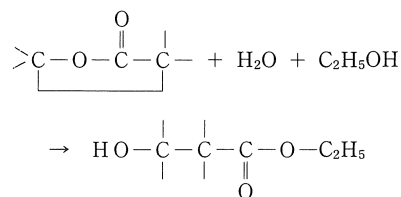


3) NaClとH₂Oを反応させるとβ-クロルプロピオン酸を生成。



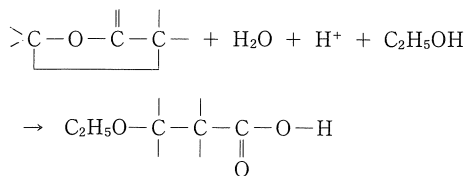
この反応はC₂の求電子的反応性によりH⁺を吸収と同時にC₁の求核的反応性によりCl⁻を吸収し開環する反応と考えられる。

4) アルカリ性のアルコール存在下で加水分解しビロアクリル酸エステルを生成。



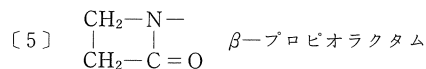
この反応もC₁の求核的反応性によるOH⁻の吸収とC₂の求電子的反応性による(C₂H₅)⁺の吸収と同時に開環したものと考えられる。

5) 酸性で酒精と反応しアルコオキシプロピオン酸を生成。

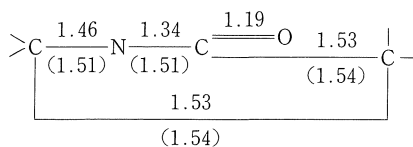


この反応もC₁の求核的反応性によるC₂H₅O⁻の吸収とC₂の求電子的反応性によるH⁺の吸収と同時に開環する反応と考えられる。

βプロピオラクトンは他のγ, δ, ラクトンとは異なった性質を持ち簡単に水によって加水分解しオキシ酸とはならない強い反応性を持っている事が特徴である。



この原子間距離は



パラメーターを次の値で計算。

	+0	+1	+0.1	+2	+0
	>C	N	C	O	C-
	1	1	$\sqrt{2}$	1	1
	1				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄	λ ₅
λ	3.0661	1.8696	0.4558	-0.3531	-1.9384
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C _{13(h_o)}	C _{14(Iv)}	C ₁₅
	0.1918	-0.4765	0.2626	-0.6761	0.4583
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
	0.3512	-0.6080	-0.6162	0.0494	-0.3531
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
	0.5339	-0.0523	0.0728	0.6093	0.5793
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅
	0.7062	0.5662	-0.0665	0.3651	-0.2074
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅
	0.2367	-0.2828	0.7359	0.1893	-0.5353

非共役で(h_o)軌道の全原子のπ電子密度の分散率は可成り小さい。

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。

$$f_r = f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.1379$$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.9142 \quad \underline{C_1} \text{ 求核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.7594 \quad f_2^{(N)} = 0.0049 \quad \underline{C_2} \text{ 求電子的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.0010 \quad f_3^{(N)} = 0.7425 \quad \underline{C_3} \text{ 求核的}$$

$$+ \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5})$$

$$= 0.4639 / \beta = \Pi_{55}$$

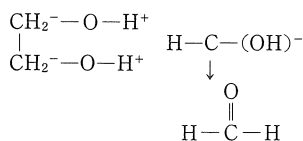
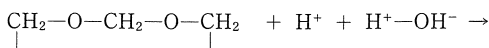
$$\Pi_{22} = 0.2916 / \beta = \Pi_{44}$$

$$\Pi_{33} = 0.4999 / \beta$$

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

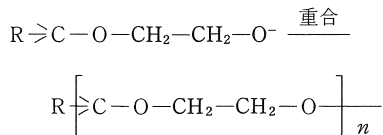
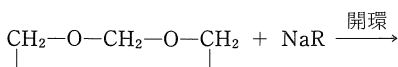
反応の実施例を挙げると¹⁾

1) 酸触媒の存在下で加水分解してエチレングリコールとアルデヒドを生成。

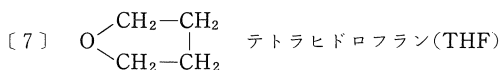
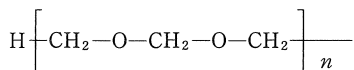
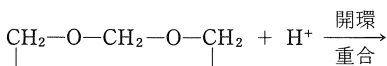


この反応は C_3 の求核的反応性により OH^- の吸収と H^+ を分離し開環が先行すると考えられる。

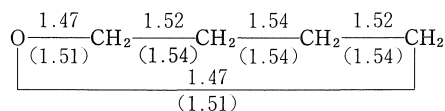
2) C_3 の求核的反応性により求核的触媒 (NaR) を吸収しアニオン重合。



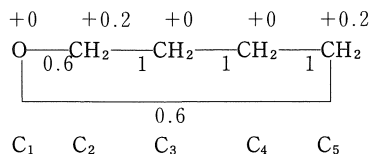
又 C_1 の求電子性によるカチオン重合も可能。



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
	2.4580	1.4110	0.7660	-0.6689	-1.5662
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(\text{h}_0)$	$C_{14}(\text{Iv})$	C_{15}
	-0.8397	0.4803	0.0000	0.2631	0.0000
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	-0.3193	-0.2358	0.6153	-0.5852	-0.3484
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	-0.2190	-0.5737	0.3484	0.3506	0.6153
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	-0.2190	-0.5737	-0.3484	0.3506	-0.6153
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	-0.3193	-0.2358	-0.6153	-0.5852	0.3484

非共役で C_2, C_3 と C_5, C_4 は対象となっている。

又 (h_0) 軌道の全原子の π 電子密度の分散率は小さい、従ってラジカルの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。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0$$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.1384 \quad C_1 \text{ 求核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.7572 \quad f_2^{(N)} = 0.6849 \quad C_2 \text{ 求電子}$$

$$f_3^{(E)} = 0.2428 \quad f_3^{(N)} = 0.2458 \quad C_3 \text{ 求核的}$$

$$f_4^{(E)} = f_3^{(E)} \quad f_4^{(N)} = f_3^{(N)}$$

$$f_5^{(E)} = f_2^{(E)} \quad f_5^{(N)} = f_2^{(N)}$$

Π_{rr} は

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

$$= 0.0932$$

$$\Pi_{22} = 0.5435$$

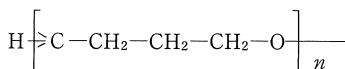
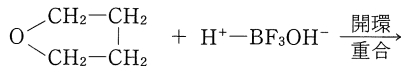
$$\Pi_{33} = 0.1476$$

$$\Pi_{44} = \Pi_{33}$$

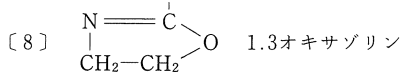
$$\Pi_{55} = \Pi_{22}$$

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。

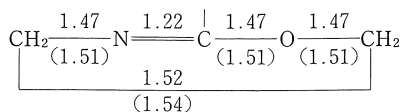
反応の実施例を挙げると¹⁾, C_2 (又は C_5) の求電子反応性により硫酸又はルイス酸等による H^+ を吸収し開環してカチオン重合。



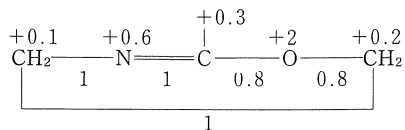
THF は天然及び合成樹脂の良好な溶剤である。



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
λ	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄	λ ₅
	2.7333	1.6094	0.8736	-0.6896	-1.3267
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h ₀)	C ₁₄ (I _v)	C ₁₅
	0.2379	0.4814	-0.4749	0.1787	0.6740
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
	0.2867	0.6790	0.2655	0.3749	0.4995
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
	0.3738	0.2026	0.5475	-0.6622	0.2846
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅
	0.7785	-0.5154	0.9606	0.3504	0.0432
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅
	0.0398	0.0490	-0.6329	-0.5100	-0.4641

非共役で (h₀) 軌道の全原子の π 電子密度の分散率は小さい。

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。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.4507$$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.0319 \quad \text{C}_1 \text{ 求電子的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.1410 \quad f_2^{(N)} = 0.2811 \quad \text{C}_2 \text{ 求核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.5995 \quad f_3^{(N)} = 0.8770 \quad \text{C}_3 \text{ 求核的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.0073 \quad f_4^{(N)} = 0.2456 \quad \text{C}_4 \text{ 求核的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.8011 \quad f_5^{(N)} = 0.5325 \quad \text{C}_5 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は

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

$$= 0.3884/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3576/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.4988/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.1469/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.4919/\beta$$

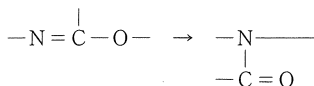
結局 $\Pi_{33} \approx \Pi_{55} > \Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{44}$ となりイオンの反応性は

は $C_3 \approx C_5$ の位置が先行すると予想される。

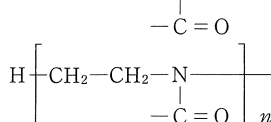
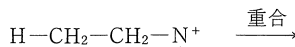
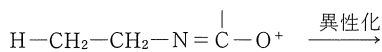
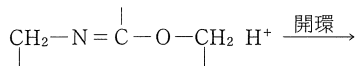
反応の実施例を挙げると¹⁾,

1) 此種オキサゾリンでは開環の際異性化を起こし重合する特種な化合物である。

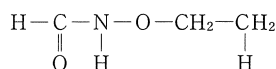
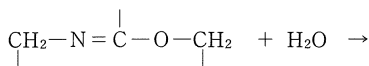
先づ C₅ の求電子的反応性により求電子的触媒(H⁺)を吸収し, 同時に開環する際異性化, 即ち



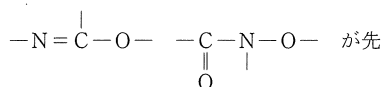
の形にvari重合



2) 水と煮沸すると加水分解して2-ホルムアミドエタノールを生成。

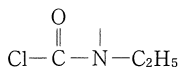
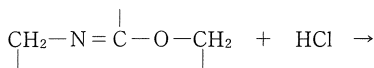


この反応は C₃ の求核性による O⁻² の吸収と C₂ の異性化による

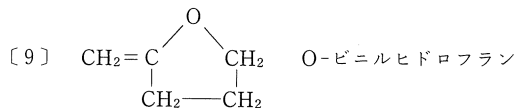


行。

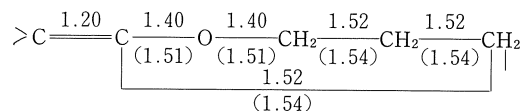
3) エタノール液中で HCl を作用させると β-クロルエチルホルムアミドを生成。



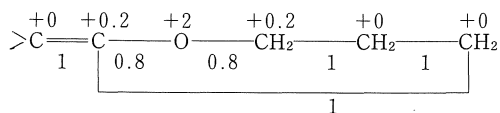
この反応も C₃ の求核的反応性による Cl⁻ と H⁺ の置換と更に O⁻² の吸収と開環異性化の反応と考えられる。



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
	2.9061	1.4299	0.6930	-0.2133	-1.0213	-1.5942
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_o)$	$C_{14}(I_v)$	C_{15}	C_{16}
	0.1569	0.6079	0.3129	-0.2510	-0.3099	-0.5907
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.3049	0.2842	0.6214	-0.1794	0.5201	0.3193
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.8352	-0.3230	-0.0082	-0.1794	-0.4066	0.0222
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.2819	0.2283	-0.5933	-0.2950	0.5178	-0.4015
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.2874	-0.2259	-0.0118	0.8411	0.3981	-0.0139
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.1510	0.5849	-0.4046	0.2065	-0.2036	0.6223

非共役で (h_o) 軌道の C₁, C₂ の π 電子密度の分散率は小さいがラジカルの反応性の可能な範囲内にある。

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

f_r は $f_r^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.1958$	
$f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.1260$	C ₁ 求電子的
$f_2^{(E)} = 0.7723$	$f_2^{(N)} = 0.0644$ C ₂ 求電子的
$f_3^{(E)} = 0.0001$	$f_3^{(N)} = 0.0644$ C ₃ 求核的
$f_4^{(E)} = 0.7040$	$f_4^{(N)} = 0.1741$ C ₄ 求電子的
$f_5^{(E)} = 0.0003$	$f_5^{(N)} = 1.4149$ C ₅ 求核的
$f_6^{(E)} = 0.3274$	$f_6^{(N)} = 0.0853$ C ₆ 求電子的

Π_{rr} は,

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

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

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

$$= 0.6080/\beta$$

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

$$\Pi_{33} = 0.1828/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.5432/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.1896/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.4016/\beta$$

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

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.9020$$

$$P_{12} = 0.8301 = P_{21}$$

$$P_{23} = 0.3156 = P_{32}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23} + P_{26}) = 0.6648$$

$$P_{26} = -0.0784 = P_{62}$$

$$P_{34} = 0.3331 = P_{43}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 1.0834$$

$$P_{45} = 0.0728 = P_{54}$$

$$P_{56} = -0.1679 = P_{65}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = 1.3262$$

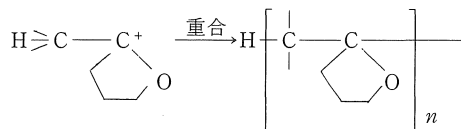
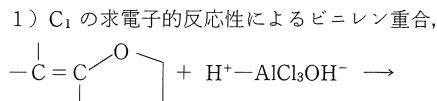
$$F_5 = \sqrt{3} - (P_{54} + P_{56}) = 1.7416$$

$$F_6 = \sqrt{3} - (P_{65} + P_{62}) = 1.9784$$

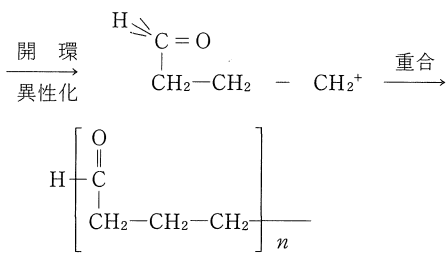
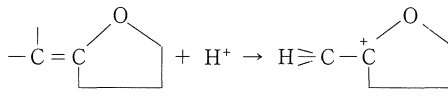
結局 $F_6 > F_5 > F_4 > F_3 > F_1 > F_2$ となりラジカルの反応性は C₆ の位置が先行すると予想される。

この分子は指数 (f_r, Π_{rr}, F_r) から極めて極性的な性格 (f_r, Π_{rr}, F_r の数値が何れも比較的大きな変化を示す) を持ちラジカルの反応性は弱く、カチオン重合又は開環異性化重合 (反応例) などのイオンの反応が多い。

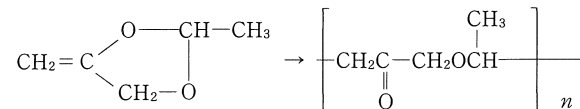
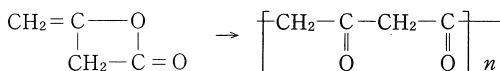
反応の実施例を挙げると¹⁾

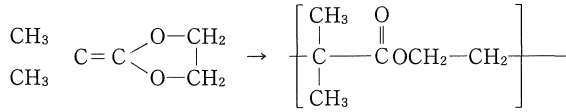


2) C₁ の求電子的開環異性化重合,



含酸素モノマーで開環異性化重合を起こすものは他にも可成り存在する。例えば,





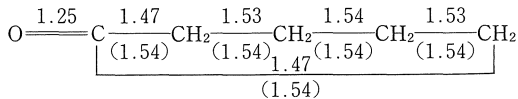
尚此場合異性化は $\sim\text{C}^+ - \text{O} - \text{C} \rightarrow \sim\text{C}=\text{C}^+ - \text{O}$ の

形で進み $\sim\text{C}^+ - \text{O} - \text{C} \rightarrow \sim\text{C} - \text{O} - \text{C}^+$ の形には

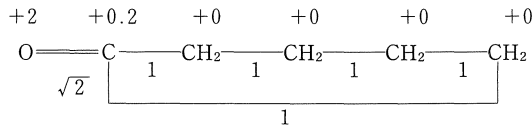
進まない。



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
	2.9965	1.6933	0.6180	0.2701	-1.6180	-1.7599
C_1	C_{11}	C_{12}	$\text{C}_{13}(\text{h}_0)$	$\text{C}_{14}(\text{Iv})$	C_{15}	C_{16}
	0.7669	0.4195	0.0000	0.4179	0.0000	0.2473
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.5420	-0.0913	0.0000	-0.5128	0.0000	-0.6595
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.2172	-0.3639	0.6015	-0.3126	0.3717	-0.4719
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.1088	-0.5249	0.3717	0.4283	0.6015	-0.1710
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.1088	-0.5249	-0.3717	0.4283	0.6015	-0.1710
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.2172	-0.3639	-0.6015	-0.3126	-0.3717	0.4719

非共役で C_3 , C_4 と C_6 , C_5 は対象の形を取る此種環状カルボニールは開環重合は困難と考えられ, 又 (h_0) 軌道上の全原子の π 電子密度の分散率は小さい。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。

$$f_1^{(E)} = f_1^{(N)} = 2(\text{C}_{13})^2 = 0$$

$$f_1^{(N)} = 2(\text{C}_{14})^2 = 0.3493 \quad \text{C}_1 \text{ 求核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0 \quad f_2^{(N)} = 0.5259 \quad \text{C}_2 \text{ 求核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.7236 \quad f_3^{(N)} = 0.1954 \quad \text{C}_3 \text{ 求電子的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.2763 \quad f_4^{(N)} = 0.3669 \quad \text{C}_4 \text{ 求核的}$$

$$f_5^{(E)} = f_4^{(E)} \quad f_5^{(N)} = f_4^{(N)}$$

$$f_6^{(E)} = f_3^{(E)} \quad f_6^{(N)} = f_3^{(N)}$$

Π_{rr} は,

$$\begin{aligned} \Pi_{11} = 4/\beta & \left(\frac{\text{C}_{11}^2 \times \text{C}_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{\text{C}_{11}^2 \times \text{C}_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{\text{C}_{11}^2 \times \text{C}_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ & + \frac{\text{C}_{12}^2 \times \text{C}_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{\text{C}_{12}^2 \times \text{C}_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{\text{C}_{12}^2 \times \text{C}_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \\ & \left. + \frac{\text{C}_{13}^2 \times \text{C}_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{\text{C}_{13}^2 \times \text{C}_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{\text{C}_{13}^2 \times \text{C}_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ & = 0.2801/\beta \end{aligned}$$

$$\Pi_{22} = 0.2310/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.7452/\beta$$

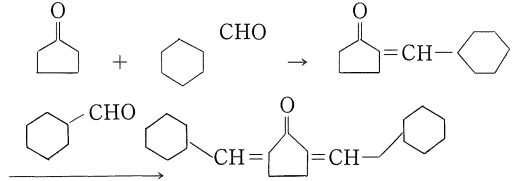
$$\Pi_{44} = 0.6568/\beta$$

$$\Pi_{55} = \Pi_{44} \quad \Pi_{66} = \Pi_{33}$$

結局 $\Pi_{33} = \Pi_{66} > \Pi_{44} = \Pi_{55} > \Pi_{11} > \Pi_{22}$ となりイオンの反応性は $\text{C}_3 = \text{C}_6$ の位置が先行すると予想される。

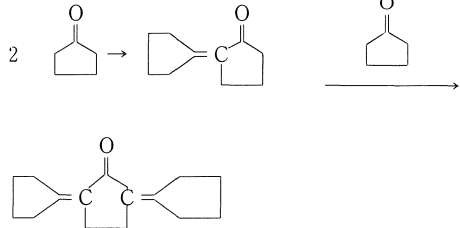
反応の実施例を挙げると¹⁾,

1) C_3 (又は C_6) の求電子的反応性によりベンツアルデヒドと結合し2-及び2.5ベンジリデンを生成。



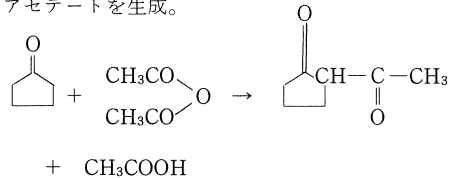
この反応は C_3 及び C_6 の求電子的性とアルデヒドの酸素による脱水縮合の結果 ($-\text{C}^+\text{H} - \text{C}_6\text{H}_{10}$) の吸収と考えられる。

2) $\text{Na}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ の存在下で自体同志に脱水縮合によりシクロペンチリデンシクロペンタノンを生ずる。



この反応も C_3 , C_6 の求電子的反応性による脱水求電子結合と見做す事が出来る。

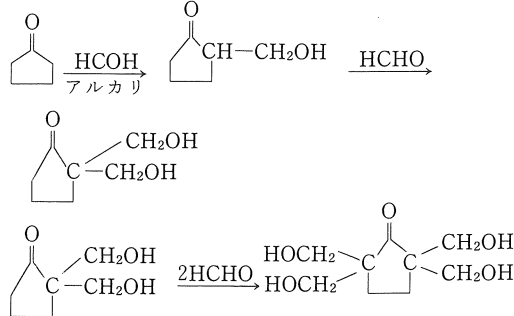
3) 無水醋酸と180℃に加熱するとシクロペンテノールのアセテートを生成。



この反応も C_6 の縮合による求電子基 ($-\text{C}^+\text{H} - \text{CH}_3$)

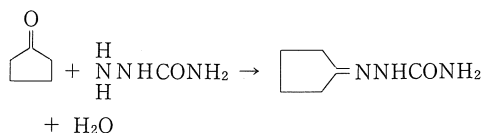
の吸収と見做せる。

4) HCHO をアルカリでメチロール化して作用しオキシシメチルシクロペンタノンを生成。



この反応も C_3 , C_6 の求電子的縮合と見做す。

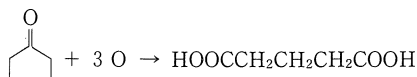
5) セミカルバジドと縮合してシクロペンタニルセミカルバゾンを生成。



この反応は C_1 の求核的脱水縮合と見做せる。

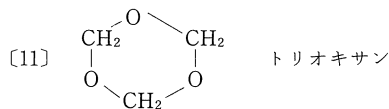
以上のように此種対象形環状化合物では C_3 , C_6 の求電子的縮合及び C_1 の求核的縮合反応が特徴である。

6) 硝酸による酸化で開環しグルタル酸を生成。

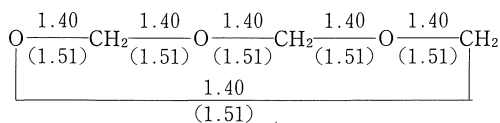


この反応は C_1 の求核的反応性による酸素の吸収が先行すると見做す。

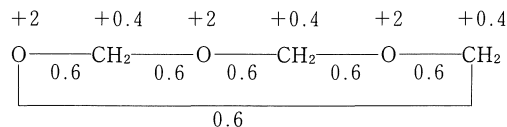
此外多くの誘導体を作り縮合物も多い。



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_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
2.7093	2.2568	2.1825	0.2175	0.1432	-0.3093

C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(I_V)$	C_{15}	C_{16}
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	-0.5982	-0.5931	-0.3458	0.1106	-0.2206	0.3315
	-0.2651	0.0403	-0.2527	-0.7897	-0.1082	-0.4784
	-0.4222	0.7177	-0.4049	0.1295	0.2669	0.2340
	-0.2340	0.2669	0.1295	0.4049	-0.7177	-0.4222
	-0.4784	0.1082	0.7897	-0.2527	0.0403	0.2651
	-0.3315	-0.2206	0.1106	0.3458	0.5931	0.5982

非共役で (h_0) 軌道上の全原子の π 電子密度の分散率は小さい。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。

$$f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.2392$$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.0245 \quad C_1 \text{ 求電子的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.1277 \quad f_2^{(N)} = 1.2473 \quad C_2 \text{ 求核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.3279 \quad f_3^{(N)} = 0.0335 \quad C_3 \text{ 求電子的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.0335 \quad f_4^{(N)} = 0.3279 \quad C_4 \text{ 求核的}$$

$$f_5^{(E)} = 1.2473 \quad f_5^{(N)} = 0.1277 \quad C_5 \text{ 求電子的}$$

$$f_6^{(E)} = 0.0245 \quad f_6^{(N)} = 0.2392 \quad C_6 \text{ 求核的}$$

Π_{rr} は

$$\begin{aligned} \Pi_{11} = 4/\beta & \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 \lambda_6} \right. \\ & + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 \lambda_6} \\ & \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 \lambda_6} \right) \\ & = 0.2232/\beta \end{aligned}$$

$$\Pi_{22} = 0.2000/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.1648/\beta$$

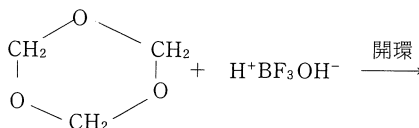
$$\Pi_{44} = 0.2088/\beta \approx \Pi_{22}$$

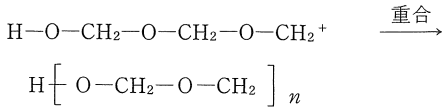
$$\Pi_{55} = 0.1312/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.2232/\beta \approx \Pi_{11}$$

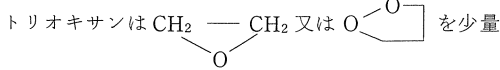
結局 $\Pi_{11} = \Pi_{66} > \Pi_{44} \approx \Pi_{22} > \Pi_{33} > \Pi_{55}$ となりイオンの反応性は $C_1 = C_6$ の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると¹⁾, C_1 の求電子的反応性により求電子的触媒 ($H^+BF_3OH^-$) を吸収し開環と同時にカチオン重合。

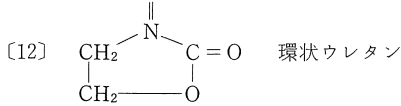




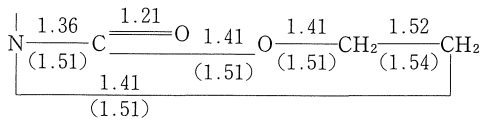
尚 C_6 に触媒が吸収され開環する場合は求核的触媒による事となる。



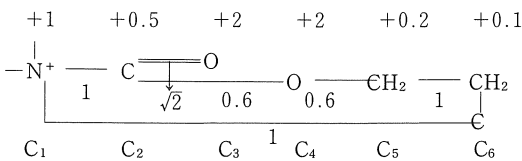
添加した共重合の開環重合物は工業化されている。



原子間距離は



パラメーターを次の値で計算。



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
	3.1646	2.2066	1.7737	0.6913	-0.7575	-1.2786
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(I_v)$	C_{15}	C_{16}
	0.3199	-0.1178	0.6826	0.4089	-0.2131	-0.4529
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.5497	0.0725	0.0403	0.2973	0.6767	0.3802
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.6655	0.4948	-0.2512	-0.3203	-0.3460	-0.1635
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.3439	-0.7604	-0.4619	0.1660	-0.2500	0.0120
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.1178	-0.3343	0.1339	-0.6594	0.4723	-0.4457
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.1428	-0.2146	0.4879	-0.4236	-0.3022	0.6518

非共役で (h_0) 軌道上の全原子の π 電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル的反應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。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.9319$$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.3344 \quad C_1 \text{ 求電子的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.0032 \quad f_2^{(N)} = 0.1768 \quad C_2 \text{ 求核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.1262 \quad f_3^{(N)} = 0.2052 \quad C_3 \text{ 求核的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.4267 \quad f_4^{(N)} = 0.0551 \quad C_4 \text{ 求電子的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.0359 \quad f_5^{(N)} = 0.8696 \quad C_5 \text{ 求核的}$$

$$f_6^{(E)} = 0.4761 \quad f_6^{(N)} = 0.3589 \quad C_6 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は,

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

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

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

$$= 0.5596/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.2308/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.2904/\beta$$

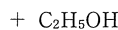
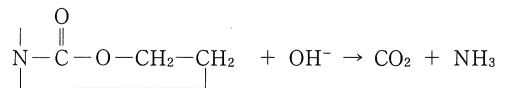
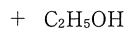
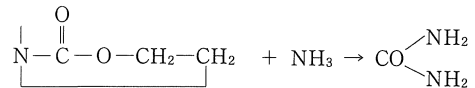
$$\Pi_{44} = 0.1466/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.2428/\beta$$

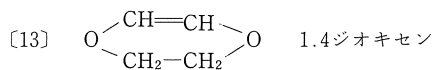
$$\Pi_{66} = 0.3904/\beta$$

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

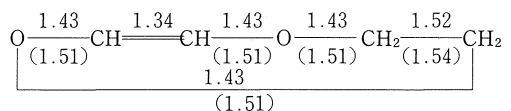
反応の実施例を挙げると¹⁾, 環状ウレタンの内で6員環以上のものは開環重合が可能であるが, 5員環では分解反応に進む。即ちアンモニアと加熱すると尿素とアルコールに, 又アルカリを作用させると CO_2 と NH_3 とアルコールを生成。



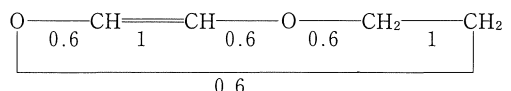
これ等の反応は C_1 , C_4 の求電子的 C_2 の求核的の反応による (H^+) 及び (NH_2)⁻ の吸収反応と見做す事が出来る。



原子間距離は



パラメーターを次の値で計算,



λ	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄	λ ₅	λ ₆
	2.7229	2.2972	1.1870	0.5303	-0.8060	-1.1334
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h _o)	C ₁₄ (l _v)	C ₁₅	C ₁₆
	0.7525	-0.4377	0.0541	0.4102	-0.0295	0.2621
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
	0.2518	-0.0138	0.5842	-0.3388	-0.5654	-0.4009
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆
	0.1833	0.2338	0.5453	-0.3580	0.5864	0.3773
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅	C ₄₆
	0.3508	0.8400	-0.0748	0.3675	-0.0409	-0.1703
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅	C ₅₆
	0.2394	0.1822	-0.4442	-0.5422	-0.3749	0.5121
C ₆	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄	C ₆₅	C ₆₆
	0.3936	-0.1218	-0.3944	-0.3996	0.4219	-0.5806

非共役でC₂, C₃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も可能と予想される。

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

f_r は, $f_1^{(E)}$ =式略して0.0059

$$f_1^{(N)}=0.3365 \quad C_1 \text{ 求核的}$$

$$f_2^{(E)}=0.6826 \quad f_2^{(N)}=0.2296 \quad C_2 \text{ 求電子的}$$

$$f_3^{(E)}=0.5947 \quad f_3^{(N)}=0.2563 \quad C_3 \text{ 求電子的}$$

$$f_4^{(E)}=0.0112 \quad f_4^{(N)}=0.2701 \quad C_4 \text{ 求核的}$$

$$f_5^{(E)}=0.3946 \quad f_5^{(N)}=0.5880 \quad C_5 \text{ 求核的}$$

$$f_6^{(E)}=0.3111 \quad f_6^{(N)}=0.3194 \quad C_6 \text{ 求核的}$$

Π_{rr} は Π_{11} =式略して=0.3072/ β

$$\Pi_{22}=0.6048/\beta$$

$$\Pi_{33}=0.6272/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.2808/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.6072/\beta$$

$$\Pi_{66}=0.4436/\beta$$

結局 $\Pi_{33} > \Pi_{55} \approx \Pi_{22} > \Pi_{66} > \Pi_{11} > \Pi_{44}$ となりイオンの反応性はC₃の位置が先行すると予想される。

F_r は $F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{16}) = 0.6215$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.4542 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{24} + P_{26}) = 0.5548$$

$$P_{16} = 0.6564 = P_{61}$$

$$P_{23} = 0.7231 = P_{32}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.5692$$

$$P_{34} = 0.4398 = P_{43}$$

$$P_{45} = 0.5405 = P_{54}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} \times P_{45}) = 0.7518$$

$$P_{56} = 0.4944 = P_{65}$$

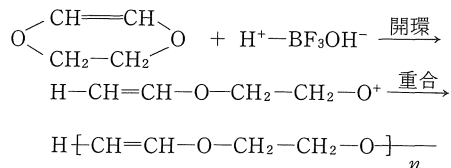
$$F_5 = \sqrt{3} - (P_{54} + P_{56}) = 0.6972$$

$$F_6 = \sqrt{3} - (P_{65} + P_{61}) = 0.5813$$

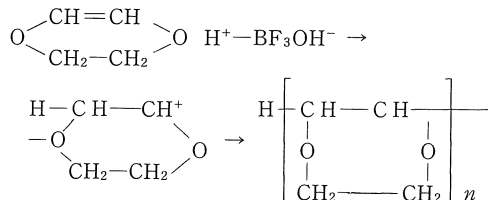
結局, $F_4 > F_5 > F_1 > F_6 > F_3 > F_2$ となりラジカル的反応性はC₄の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると¹⁾

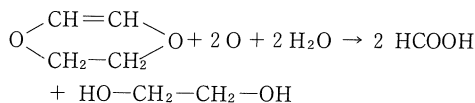
1) C₃に求電子的触媒(H⁺BF₃-OH⁻)を吸収し開環と同時にカチオン重合。



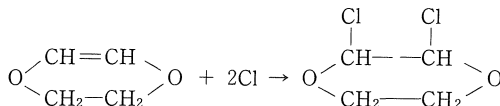
2) C₃の求電子的反応性によりビニレン重合も進む。



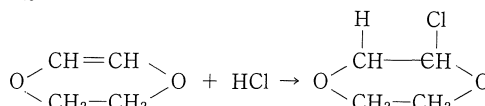
3) オゾンを作作用させるとC₁, C₄, C₅, C₆の求核的反応性により酸素を吸収し酸とエチレングリコールに分解する。



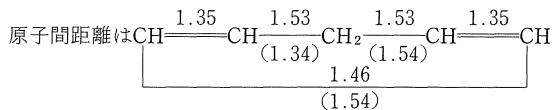
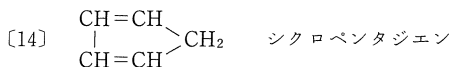
4) Clを作作用させると2,3-Cl, 1,4ジオキサンを生成。



5) HClを瓦斯状で作用させると3-Clジオキサンを生成。

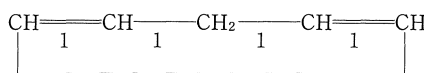


4, 5項の反応はラジカル反応でClがC₄に吸収されC₃に移動した反応と見做すべきである



パラメーターを次の値で計算

$$+0 \quad +0 \quad +0 \quad +0 \quad +0$$



C₁ C₂ C₃ C₄ C₅

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	2.0000	0.6180	0.6180	-0.6180	-1.6180
	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(Iv)$	C_{15}
C_1	-0.4472	0.1161	0.6217	0.3628	0.5181
	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
C_2	-0.4472	-0.5554	0.3025	0.0110	-0.6324
	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
C_3	-0.4472	-0.4594	-0.4347	-0.3806	0.5051
	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
C_4	-0.4472	0.2715	-0.5712	0.6048	-0.1849
	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
C_5	-0.4472	0.6272	0.0817	-0.5980	-0.2059

C_2, C_1, C_5, C_6 は共役系のため極性の計算では S_r, f_r 両者の内 S_r の方が確率が高いと言われていたので S_r のみを採用する。

又 (h_0) 軌道上の共役系の π 電子密度の分散率は余り大きくはないがラジカルの反応性は可能な域内と考えられる。

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

$$S_r \text{ は, } \left. \begin{aligned} S_1^{(E)} &= 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 1.4944 \\ S_1^{(N)} &= 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} \right) = 0.7578 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} C_1 \text{ 求電} \\ \text{子の} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} S_2^{(E)} &= 0.7472 \\ S_2^{(N)} &= 0.4948 \end{aligned} \right\} C_2 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} S_3^{(E)} &= 1.4945 \\ S_3^{(N)} &= 0.7842 \end{aligned} \right\} C_3 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} S_4^{(E)} &= 1.4945 \\ S_4^{(N)} &= 1.2261 \end{aligned} \right\} C_4 \text{ 求電子的}$$

$$\left. \begin{aligned} S_5^{(E)} &= 1.4946 \\ S_5^{(N)} &= 1.2094 \end{aligned} \right\} C_5 \text{ 求電子的}$$

Π_{rr} は,

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} \right) \\ = 0.2700/\beta \\ \Pi_{22} = 0.3420/\beta \\ \Pi_{33} = 0.3833/\beta \\ \Pi_{44} = 0.3445/\beta \\ \Pi_{55} = 0.3738/\beta$$

結局 $\Pi_{33} > \Pi_{55} > \Pi_{44} \approx \Pi_{22} > \Pi_{11}$ となりイオンの反応性は C_3 の $-CH_2-$ 基が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{15}) = 0.7705$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22}) + C_{13}C_{23} = 0.4590 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.4942$$

$$P_{15} = 0.4948 = P_{51}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.5543$$

$$P_{23} = 0.7789 = P_{32}$$

$$P_{34} = 0.3989 = P_{43}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = 0.6393$$

$$P_{45} = 0.6939 = P_{54} = P_{34}$$

$$F_5 = \sqrt{3} - (P_{51} + P_{54}) = 0.5434$$

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

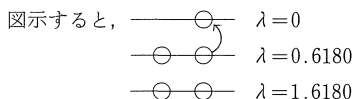
L_r は $L_1^{(E)}$ では、 $\dot{C}H-\dot{C}H-CH=CH-CH_2$ の残

余共役系は $>\dot{C}-CH=CH-CH_2$ でありこの分子軌

道はブタジエンとなり計算は

$$\begin{array}{cccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 \\ 1.6180 & 0.6180 & -0.6180 & -1.6180 \end{array}$$

軌道エネルギー λ のみが必要で C_r は略す。



$\lambda = 0.6180$ の π 電子 1 個が活性化され $\lambda = 0$ に入る状態で活性醜合体のエネルギー E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 1.6180\beta) + \alpha + 0.6180\beta + 2\alpha = 5\alpha + 3.8540\beta$$

$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 2.0000\beta + \alpha + 0.6180\beta) + \alpha + 0.6180\beta$$

縮重

$$= 5\alpha + 5.8540\beta$$

$$\therefore L_1^{(E)} = L_* - E = 5\alpha + 3.8540\beta - (5\alpha + 5.8540\beta) = -2.0000\beta$$

$L_4^{(E)}$ は $CH=CH-\dot{C}H-\dot{C}H-CH_2$ の残余共役系は

$-\dot{C}H-CH=CH-CH_2$ でこの分子軌道は $L_1^{(E)}$ と同形、従って $L_4^{(E)} = L_1^{(E)}$

$L_2^{(E)}$ は $\dot{C}H-\dot{C}H-CH=CH-CH_2$ の残余共役系

は $-\dot{C}H-CH_2-CH=CH-$ となり、この形もブタジエンの形と同じ。従って $L_2^{(E)} = L_1^{(E)}$

$L_3^{(E)}$ は $CH=CH-\dot{C}H-\dot{C}H-CH_2$ の残余共役系

は $-CH-CH_2-CH=CH-$ となりブタジエンと同形、従って $L_3^{(E)} = L_1^{(E)}$

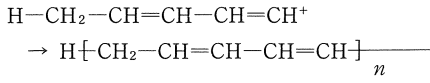
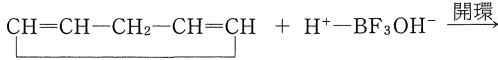
結局 $L_1^{(E)} = L_2^{(E)} = L_3^{(E)} = L_4^{(E)}$ となる。

反応の実施例を挙げる¹⁾、

1) 此種環状オレフィンでは開環重合に二通りある。

a) C_3 の求電子的反応性により求電子触媒 $H^+BF_3OH^-$

を吸収し同時に開環して重合。



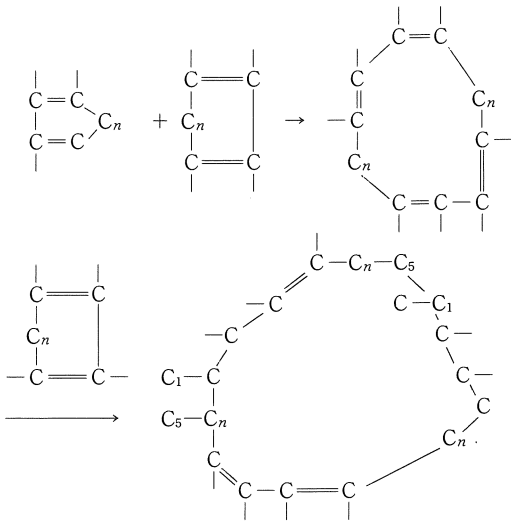
b) メタセシス重合⁵⁾と称する交換反応を繰返しにより高分子化する。(この反応は〔2〕のシクロブテンで記述)

この反応にも2種あり、

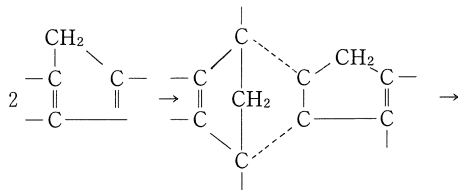
(i) 二重結合1個の場合。この形は〔2〕で記述済で省略。

(ii) 二重結合2個の場合

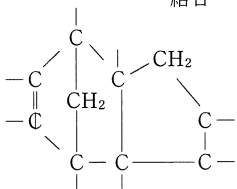
この反応はC₅の求電子的反応性と相手分子のC₁の求電子的反応性により結合を繰返し生長する。



2) 放置すると開環せず求電子的によるC₂-C₂, C₁-C₄-C₄結合の二量体を生成、



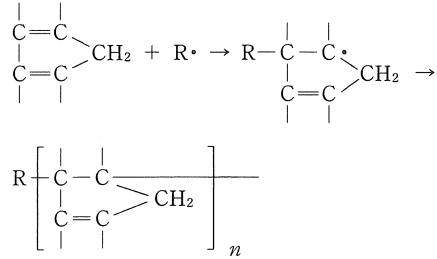
ジェン結合 ビニレン結合



シクロペンタジェン

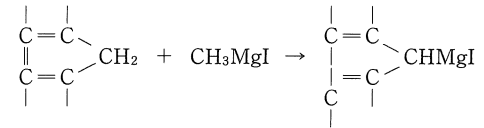
上のジェン結合は共役系の一つの特徴である。

3) C₁ (又はC₅) のラジカル的反応性によりラジカル触媒 (R•) を吸収しビニレン重合、



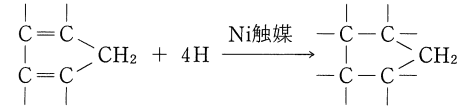
このラジカル重合にはトリクロル酢酸により促進させるのでカチオン反応性が強い事が考えられる。

4) この分子の-CH₂-のHは両側のπ電子の動き易さから電子が集まり活性化されH•として反応性を強く表わす。即ちグリニヤール試薬 (CH₃MgI) と反応しCH₄を放つ。

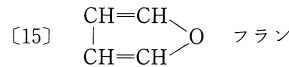


+CH₄

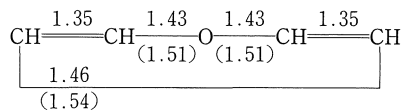
5) 還元触媒によりH⁺を吸収しシクロペンタンを生成



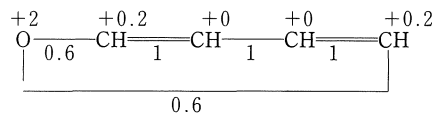
この反応はラジカル的であるが求電子的にも強く促進していると考えられる。



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
λ	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄	λ ₅
	2.4580	1.4110	0.7660	-0.6689	-1.5662
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (h _o)	C ₁₄ (I _v)	C ₁₅
C ₁	-0.8397	0.4803	0.0000	0.2631	0.0000
	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
C ₂	-0.3193	-0.2358	0.6153	-0.5852	-0.3484

	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
C_3	-0.2190	-0.5737	0.3484	0.3506	0.6153
	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
C_4	-0.2190	-0.5737	-0.3484	0.3506	-0.6153
	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
C_5	-0.3193	-0.2358	-0.6153	-0.5852	0.3484

C_2-C_5 は共役系でその 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。

又共役系であるから極性の判別には S_r を採用，計算は S_r ， Π_{rr} ， F_r ， L_r に就いて。 f_r は略す。

$$S_r \text{ は } S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 1.2570 \left. \begin{array}{l} C_1 \text{ 求} \\ \text{電子的} \end{array} \right\}$$

$$S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} \right) = 0.2070$$

$$S_2^{(E)} = \text{式略して} = 1.1500 \left. \begin{array}{l} C_2 \text{ 求核的} \\ S_2^{(N)} = 1.1790 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{(ラジカルの)} \\ C_3 \text{ 求核的} \\ S_3^{(E)} = 0.8224 \\ S_3^{(N)} = 0.8511 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{(ラジカルの)} \\ C_4 = C_3 \\ S_4^{(E)} = 0.8224 \\ S_4^{(N)} = 0.8511 \end{array} \right\}$$

$$S_5^{(E)} = 1.1500 \left. \begin{array}{l} C_5 = C_2 \\ S_5^{(N)} = 1.1790 \end{array} \right\}$$

Π_{rr} は，

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

$$= 0.0932/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.5435/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.7551/\beta$$

分子の形は C_2C_3 と C_5C_4 が対象であり，従って，

$$\Pi_{44} = \Pi_{33} \quad \Pi_{55} = \Pi_{22}$$

結局 $\Pi_{33} = \Pi_{44} > \Pi_{22} = \Pi_{55} > \Pi_{11}$ となりイオンの反応性は $C_3 = C_4$ の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{15}) = 0.2061$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22}) + C_{13}C_{23} = 0.7627 = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = 0.3447$$

$$P_{15} = 0.7627 = P_{51} = P_{12}$$

$$P_{23} = 0.6247 = P_{32}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = 0.4746$$

$$P_{34} = 0.6328 = P_{43}$$

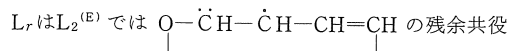
$$P_{45} = 0.6247 = P_{54} = P_{23}$$

$$F_4 = \sqrt{3} - (P_{43} + P_{45}) = 0.4746 = F_3$$

$$F_5 = \sqrt{3} - (P_{54} + P_{51}) = 0.3447 = F_2$$

結局 $F_3 = F_4 > F_2 = F_5 > F_1$ となりラジカル反応性は

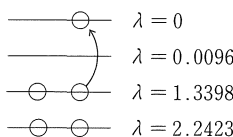
は $C_3 = C_4$ の位置が先行すると予想される。



系は $\text{>}\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ となり，その分子軌道は

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
2.2423	1.3398	0.0096	-1.3917

この軌道中 $\lambda = 1.3398$ の π 電子 1 個が活性化し $\lambda = 0$ に入った状態で計算。尚これを図示すると，

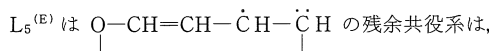


この活性醜合体の E_* は，

$$E_* = 2(\alpha + 2.2423\beta) + (\alpha + 1.3398\beta) + 2\alpha = 5\alpha + 5.8244\beta$$

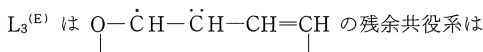
$$\text{原系の } E = 2(\alpha + 2.4580\beta) + \alpha + 1.4110\beta + \alpha + 0.7662\beta = 5\alpha + 8.5042\beta$$

$$\text{従って， } L_2^{(E)} = E_* - E = -2.6798\beta$$



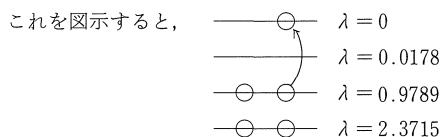
$-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ でこの分子軌道は $L_2^{(E)}$ の残余共役系のもと同形である。

従って活性醜合体の E_* も同じとなり $L_5^{(E)} = L_2^{(E)}$



$-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$ でこの分子軌道は，

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
2.3715	0.9789	0.0178	-0.9682

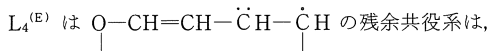


$\lambda = 0.9789$ の π 電子 1 個が活性化されて $\lambda = 0$ に入った状態で活性醜合体の E_* は，

$$E_* = 2(\alpha + 2.3715\beta) + \alpha + 0.9789\beta + 2\alpha$$

$$\text{原系の } E = 5\alpha + 8.5042\beta$$

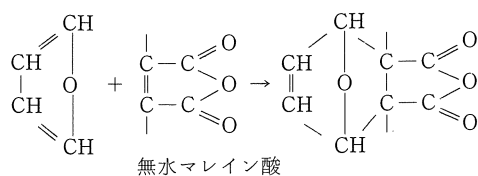
$$\text{結局 } L_3^{(E)} = E_* - E = -2.7823\beta$$



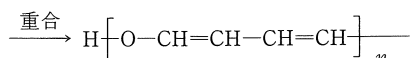
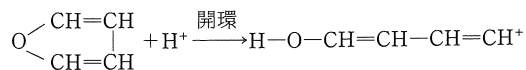
$-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$ でこの分子軌道は $L_3^{(E)}$ の残余共役系の軌道と同形，従って $L_4^{(E)} = L_3^{(E)}$ 従って $L_2^{(E)} = L_5^{(E)} < L_3^{(E)} = L_4^{(E)}$ となりラジカル反応性は $C_2 = C_5$ の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると¹⁾

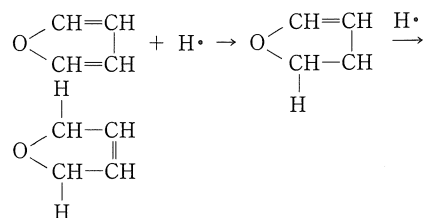
1) ジェンとして C_2 の求核的反応性としてディールスアルダー反応で附加物を生成。



2) C_1 の求電子的反応性により酸触媒を吸収し開環と同時にカチオン重合,



3) C_2C_5 (L_r の結果より)のラジカル的反応性により $\text{H}\cdot$ の吸収が先行し還元物を生成,



フランはアルカリには安定で酸では不安定で重合する。天然に植物の精油成分にはこの誘導体が多く工業原料又は溶剤として利用。

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 WI 1958 |
| 3. Beilstein
Organischen
Vierte | HandBuch Der
Chemie Auflage | Dentsche Chemischen Gesellscha-
ft |
| 4. 米沢, 永田,
加藤, 今村,
諸熊共著 | 量子化学入門 (上) | 化学同人 |
| 5. 三枝武夫 | 開環重合 | 同上 |