

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16報)

浅 田 幸 作

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

Sixteenth Report

Kōsaku ASADA

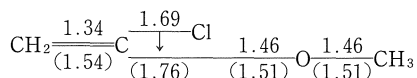
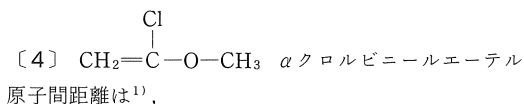
(B) On the Vinyl-Ethers Continued from the Last Report.

The Prediction about the Kinds of Reactions of the Vinyl-Ethers Continued from the Last Report induced by these Indexes Conform to the Practical Reactions of Chemical Literatures.

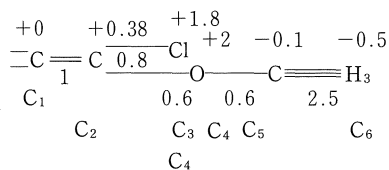
Particularly on the Vinyl-Ether groups, the Radical Reactions are difficult to proceed and almost Ionic Reactions proceed.

(B) ビニールエーテル系の続き

ビニールエーテル系の化合物は可成り多く変形である
有機酸のビニールも含める。



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
	2.7070	2.2369	1.7021	0.7622	-0.9847	-2.8434
C_1	C_{11}	C_{12}	$\text{C}_{13}(\text{ho})$	$\text{C}_{14}(\text{Iv})$	C_{15}	C_{16}
	0.1187	0.1749	0.0325	0.6899	-0.6916	-0.0067
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	0.3212	0.3912	0.0552	0.5258	0.6810	0.0190
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	0.2833	0.7165	-0.4514	-0.4053	-0.1956	-0.0033
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	0.6703	-0.0360	0.6695	-0.2744	-0.1355	-0.0867

C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	0.4687	-0.4055	-0.3877	0.0403	-0.0068	0.6811
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	0.3653	-0.3704	-0.4401	0.0797	0.0249	-0.7267

非共役で (ho) 軌道の C_1 , C_2 の π 電子密度は小さいが
分散率としては大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

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

$$\left. \begin{array}{l} f_r \text{ は } f^{(E)} = 2(\text{C}_{13})^2 = 0.0021 \\ f_1^{(N)} = 2(\text{C}_{14})^2 = 0.9519 \end{array} \right\} \text{C}_1 \oplus \text{核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.0061 \quad f_2^{(N)} = 0.5529 \quad \text{C}_2 \oplus \text{核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.4075 \quad f_3^{(N)} = 0.3285 \quad \text{C}_3 \ominus \text{電子的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.8965 \quad f_4^{(N)} = 0.1506 \quad \text{C}_4 \ominus \text{電子的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.3006 \quad f_5^{(N)} = 0.0032 \quad \text{C}_5 \ominus \text{電子的}$$

$$f_6^{(E)} = 0.3834 \quad f_6^{(N)} = 0.0127 \quad \text{C}_6 \ominus \text{電子的}$$

Π_{rr} は,

$$\begin{aligned} \Pi_{11} = 4/\beta & \left(\frac{\text{C}_{11}^2 \times \text{C}_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{\text{C}_{11}^2 \times \text{C}_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{\text{C}_{11}^2 \times \text{C}_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} \right. \\ & + \frac{\text{C}_{12}^2 \times \text{C}_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{\text{C}_{12}^2 \times \text{C}_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{\text{C}_{12}^2 \times \text{C}_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} \\ & \left. + \frac{\text{C}_{13}^2 \times \text{C}_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{\text{C}_{13}^2 \times \text{C}_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{\text{C}_{13}^2 \times \text{C}_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) \\ & = 0.0812/\beta \\ \Pi_{22} & = 0.3193/\beta \\ \Pi_{33} & = 0.4376/\beta \end{aligned}$$

$$\Pi_{44} = 0.2400/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.1976/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.2076/\beta$$

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

$$F_1 \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 1.5155$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.2166 \\ = P_{21}$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23} + P_{24}) = 0.3464$$

$$P_{23} = 0.6928 = P_{32}$$

$$P_{24} = 0.4763 = P_{42}$$

$$F_3 = \text{式略して} = 1.0393$$

$$P_{45} = 0.1384 = P_{54}$$

$$P_{56} = 0.9841 = P_{65}$$

$$F_4 = 1.1174$$

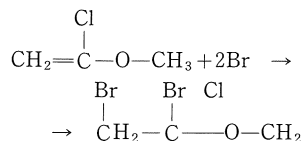
$$F_5 = 0.6096$$

$$F_6 = 0.7480$$

結局, $F_1 > F_4 > F_3 > F_6 > F_5 > F_2$ 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。(尚, 計算による反応性指数の結果から予想される反応と実施例とが一致する先行反応を下線を引いておいたので読者の方, よく御吟味願いたい。)

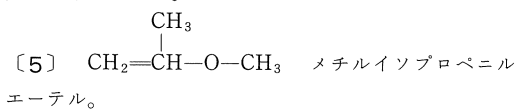
反応の実施例を挙げると^{2), 3)},

1.) Br を作用させると α , β ジブロム α クロルメチルエーテルを生成。

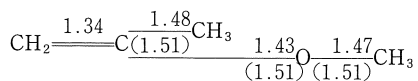


反応機構は C_1 のラジカルの反応性により $\text{Br}\cdot$ の吸収が先行。

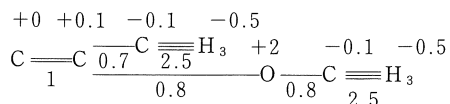
この分子は C_1 , C_2 の π 電子密度が小さく, 従ってイオンの反応性は極めて弱く重合反応も困難と予想され, 文献も殆んどない。



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
	2.8829	2.3379	1.7373	0.7447
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	$C_{14}(\text{ho})$
	0.0969	-0.0974	-0.1628	0.7108
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	0.2795	-0.2277	-0.2828	0.5293
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	0.1723	-0.6764	0.2070	-0.0887
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	0.1273	-0.5959	0.2313	-0.1782
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}
	0.7002	0.0766	-0.5565	-0.3843
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}
	0.4934	0.2601	0.4656	0.0736
C_7	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}
	0.3646	0.2291	0.5202	0.1478

λ	λ_5	λ_6	λ_7
	-1.0314	-2.8643	-2.9073

C_1	$C_{15}(\text{Iv})$	C_{16}	C_{17}
	-0.6671	0.0174	-0.0632

C_2	C_{25}	C_{26}	C_{27}
	0.6881	-0.0512	0.1838

C_3	C_{35}	C_{36}	C_{37}
	0.0445	0.2974	-0.6096

C_4	C_{45}	C_{46}	C_{47}
	-0.2092	-0.3145	0.6331

C_5	C_{55}	C_{56}	C_{57}
	-0.1781	-0.0927	-0.0784

C_6	C_{65}	C_{66}	C_{67}
	-0.0132	0.6150	0.2973

C_7	C_{75}	C_{76}	C_{77}
	0.0619	-0.6503	-0.3088

非共役で(ho)軌道の C_1, C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

$$\text{計算は, } f_1^{(E)} = 2(C_{14})^2 = 1.0105 \quad C_1 \quad \ominus \text{電子的}$$

$$f_1^{(N)} = 2(C_{15})^2 = 0.8900$$

$$f_2^{(E)} = 0.5603 \quad f_2^{(N)} = 0.9470 \quad C_2 \quad \oplus \text{核的}$$

$$f_3^{(E)} = 0.0157 \quad f_3^{(N)} = 0.0040 \quad C_3 \quad \ominus \text{電子的}$$

$$f_4^{(E)} = 0.0636 \quad f_4^{(N)} = 0.0875 \quad C_4 \quad \oplus \text{核的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.2954 \quad f_5^{(N)} = 0.0634 \quad C_5 \quad \ominus \text{電子的}$$

$$f_6^{(E)} = 0.0108 \quad f_6^{(N)} = 0.0003 \quad C_6 \quad \ominus \text{電子的}$$

$$f_7^{(E)} = 0.0437 \quad f_7^{(N)} = 0.0077 \quad C_7 \quad \ominus \text{電子的}$$

Π_{rr} は,

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

$$= 0.5088/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.3100/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.1924/\beta$$

$$\Pi_{44} = 0.2072/\beta$$

$$\Pi_{55} = 0.0520/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.1932/\beta$$

$$\Pi_{77} = 0.2064/\beta$$

結局、 $\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{44} \approx \Pi_{77} > \Pi_{66} \approx \Pi\Pi_{33} > \Pi_{55}$ となりイオンの反応性はC₁の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は, } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 1.1653$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) + C_{14}C_{24} \\ = 0.5668 = P_{21}$$

$$F_2 = \text{式略して} = 0.3048$$

$$P_{23} = 0.2405 = P_{32}$$

$$P_{25} = 0.5600 = P_{52}$$

$$F_3 = 0.5300$$

$$P_{34} = 0.9616 = P_{43}$$

$$F_4 = 0.7705$$

$$P_{56} = 0.1843 = P_{65}$$

$$F_5 = 0.9878$$

$$P_{67} = 0.9743 = P_{76}$$

$$F_6 = 0.5735$$

$$F_7 = 0.7578$$

尚、結合次数 (P_{rs}) の計算で原子数が奇数の場合は、

$$P_{rs} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_{ri} C_{si} + C_r(i+1) C_s(i+1) \text{ の式を使う。}$$

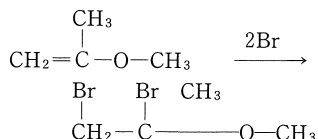
偶数の場合は、

$$P_{rs} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_{ri} C_{si}$$

結局、 $F_1 > F_5 > F_4 > F_7 > F_6 > F_3 > F_2$ となりラジカルの反応性もC₁の位置が先行すると予想される。

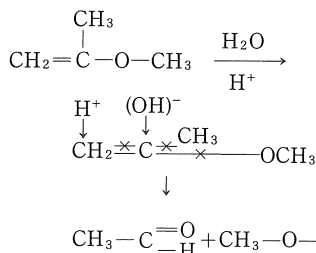
反応の実施例を挙げると²⁾³⁾,

1) 臭素を作用させると1.2臭化物を生成。



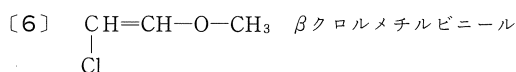
反応機構はラジカルの反応と見做されC₁のラジカルの反応性によりBr \cdot を吸収が先行。

2) 希酸の存在下で加水分解するとアセトアルデヒドとメチルエーテルを生成。



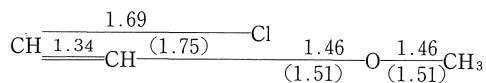
反応機構はイオンの反応と見做されC₁の \ominus 電子的反応性によりH⁺を吸収及びC₂の \oplus 核的反応性により(OH)⁻を吸収、次いでC₂, C₃間及びC₂, C₅間切断されてラジカル化されたCH_{3 \cdot と \cdot O-CH₃が結合。}

この分子もラジカルのにもイオンのにも反応性は比較的弱い様で文献も少ない。



エーテル。

原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算

	+0	+2	+0.2	+2	-0.1	-0.5
	Cl					
	0.4					
	CH — O — C ≡ H ₃					
	1		0.8	0.8	2.5	
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
	2.8609	2.1051	1.7851	0.7516	-1.0302	-2.8724
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃ (ho)	C ₁₄ (Iv)	C ₁₅	C ₁₆
	0.0933	0.2465	-0.1380	0.6499	-0.6993	-0.0122
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
	0.2497	0.1436	-0.3489	0.5719	0.6835	0.0347
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆
	0.0434	0.9383	0.2567	-0.2082	0.0923	0.0010
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅	C ₄₆
	0.7138	0.0338	-0.5189	-0.4181	-0.1770	-0.1178
C ₅	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅	C ₅₆
	0.5185	-0.1391	0.4884	0.0808	-0.0130	0.6831
C ₆	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄	C ₆₅	C ₆₆
	0.3857	-0.1335	0.5343	0.1613	0.0615	-0.7198

非共役で(ho)軌道のC₁C₃のπ電子密度の分散率はラジカルの反応の可能な域内にある。

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

f_r は、 $f_1^{(E)}=0.0381$ $f_1^{(N)}=0.8447$ $C_1 \oplus$ 核的
 $f_2^{(E)}=0.2435$ $f_2^{(N)}=0.6537$ $C_2 \oplus$ 核的
 $f_3^{(E)}=0.1318$ $f_3^{(N)}=0.0867$ $C_3 \ominus$ 電子的
 $f_4^{(E)}=0.5385$ $f_4^{(N)}=0.3496$ $C_4 \ominus$ 電子的
 $f_5^{(E)}=0.4771$ $f_5^{(N)}=0.0131$ $C_5 \ominus$ 電子的
 $f_6^{(E)}=0.5710$ $f_6^{(N)}=0.0520$ $C_6 \ominus$ 電子的

Π_{rr} は Π_{11} = 式略して $0.1696/\beta$

$$\Pi_{22} = 0.3360/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.1344/\beta$$

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

$$\Pi_{55} = 0.2000/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.2276/\beta$$

結局、 $\Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{66} > \Pi_{55} > \Pi_{11} > \Pi_{33}$ となりイ
 オンの反応性は C_4 の位置が先行すると予想される。

F_r は、 $F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{13}) = 1.1186$

$$P_{12} = 0.2137 = P_{21}$$

F_2 = 式略して $= 1.5184$

$$P_{13} = 0.3998 = P_{31}$$

$F_3 = 1.4733$

$$P_{34} = -0.1410 = P_{43}$$

$F_4 = 1.6491$

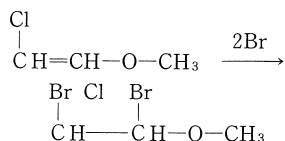
$$P_{45} = 0.2240 = P_{54}$$

$F_5 = 0.5490$

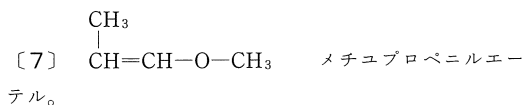
$$P_{56} = 0.9591 = P_{65}$$

$F_6 = 0.7730$

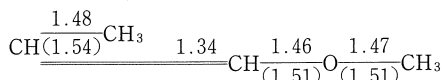
結局、 $F_4 > F_2 > F_3 > F_1 > F_6 > F_5$ となりラジカルの
 反応性は C_4 の位置が先行すると予想される。反応の実
 施例を挙げると³⁾、Br を作用させると1,3ジブROM附
 加物を生成。



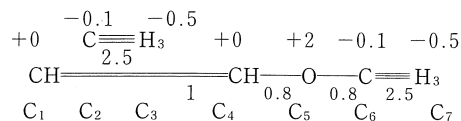
反応機構は C_4 のラジカルの反応性により $\cdot\text{Br}$ の吸収
 が先行、更に C_3 に移動し次いで C_1C_3 の π 結合が切断
 生成した C_1 のラジカルに Br を吸収。



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
	2.8517	2.3456	1.7649	0.6935
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	$C_{14}(\text{ho})$
	0.0972	-0.2542	0.1431	-0.6837
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	0.0626	-0.7138	-0.1119	0.1077
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	0.0467	-0.6271	-0.1236	0.2256
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	0.2334	-0.0965	0.3308	-0.5496
C_5	C_{55}	C_{55}	C_{55}	C_{55}
	0.7103	0.0347	0.5510	0.3782
C_6	C_{66}	C_{66}	C_{66}	C_{66}
	0.5228	0.1115	-0.4928	-0.0681
C_7	C_{77}	C_{77}	C_{77}	C_{77}
	0.3900	0.0980	-0.5439	-0.1426
λ	λ_5	λ_6	λ_7	
	-1.0844	-2.8713	-2.9000	
C_1	$C_{15}(\text{IV})$	C_{16}	C_{17}	
	-0.6347	0.0289	0.1852	
C_2	C_{25}	C_{26}	C_{27}	
	-0.0458	-0.1491	-0.6619	
C_3	C_{35}	C_{36}	C_{37}	
	0.1957	0.1572	0.6894	
C_4	C_{45}	C_{46}	C_{47}	
	0.7203	0.0214	-0.0739	
C_5	C_{55}	C_{56}	C_{57}	
	-0.1829	-0.1130	0.0362	
C_6	C_{65}	C_{66}	C_{67}	
	-0.0151	0.6669	-0.1477	
C_7	C_{75}	C_{76}	C_{77}	
	0.0645	-0.7031	0.1539	

非共役で (ho) 軌道の C_1C_4 の π 電子密度の分散率は極
 めて大きい。

従ってラジカルの反応性は可成り強い事が予想される。

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

f_r は $f_1^{(E)}$ = 式略して 0.9349 $f_1^{(N)}=0.8057$ $C_1 \ominus$ 電子的
 $f_2^{(E)}=0.0232$ $f_2^{(N)}=0.0042$ $C_2 \ominus$ 電子的
 $f_3^{(E)}=0.1018$ $f_3^{(N)}=0.0766$ $C_3 \ominus$ 電子的
 $f_4^{(E)}=0.6041$ $f_4^{(N)}=1.0377$ $C_4 \oplus$ 核的

$$f_5^{(E)}=0.2861 \quad f_5^{(N)}=0.0669 \quad C_5 \ominus \text{ 電子的}$$

$$f_6^{(E)}=0.0093 \quad f_6^{(N)}=0.0302 \quad C_6 \oplus \text{ 核的}$$

$$f_7^{(E)}=0.0407 \quad f_7^{(N)}=0.0083 \quad C_7 \ominus \text{ 電子的}$$

$$\Pi_{rr} \text{ は } \Pi_{11}=\text{式略して} 0.5144/\beta$$

$$\Pi_{22}=0.1928/\beta$$

$$\Pi_{33}=0.2180/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.4692/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.0492/\beta$$

$$\Pi_{66}=0.1936/\beta$$

$$\Pi_{77}=0.2044/\beta$$

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

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{14}) = 0.8980$$

$$P_{12} = \text{式略して} 0.2694 = P_{21}$$

$$P_{14} = 0.5647 = P_{41}$$

$$F_2 = \text{式略して} = 0.5093$$

$$P_{23} = 0.9527 = P_{32}$$

$$P_{45} = 0.4817 = P_{54}$$

$$F_3 = 0.7792$$

$$P_{56} = 0.1816 = P_{65}$$

$$F_4 = 0.6857$$

$$P_{67} = 0.9753 = P_{76}$$

$$F_5 = 1.0688$$

$$F_6 = 0.5752$$

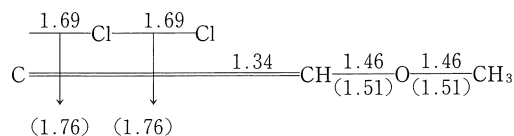
$$F_7 = 0.7568$$

結局, $F_5 > F_1 > F_3 > F_7 > F_4 > F_6 > F_2$ となり, ラジカルの反応性は C_5 の位置が先行すると予想される。

反応の実施例は文献に出していないが β 位に附加物のあるビニルエーテル系化合物では C_1 は \ominus 電子性でエーテル系化合物の型になっているが, C_1 は位置障害のため反応性困難と考えられ実施例も少ない事と想像される。

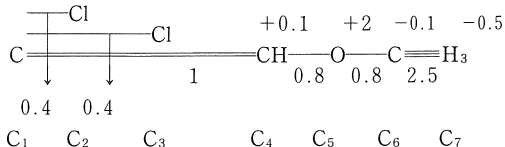
[8] $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ β ジクロルメチルエーテル。

原子間距離は,



パラメーターを次の値で計算。

$$+0.18 \quad +1.8 \quad +1.8$$



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	2.8577	2.0519	1.8000	1.7442
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	$C_{14}(\text{ho})$
C_1	-0.1027	-0.3746	0.0000	0.0391
	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
C_2	-0.0388	-0.5947	0.7071	-0.2806
	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
C_3	-0.0388	-0.5947	-0.7071	-0.2806
	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
C_4	-0.2438	-0.2254	0.0000	0.2857
	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}
C_5	-0.7122	-0.0818	0.0000	0.5383
	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}
C_6	-0.5197	0.2201	-0.0000	-0.4578
	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}
C_7	-0.3869	0.2156	-0.0000	-0.5100

λ	λ_5	λ_6	λ_7
	0.7229	-1.0243	-2.8725
	$C_{15}(\text{IV})$	C_{16}	C_{17}
C_1	-0.6454	-0.6565	-0.0120
	C_{25}	C_{26}	C_{27}
C_2	0.2397	0.0930	0.0103
	C_{35}	C_{36}	C_{37}
C_3	0.2397	0.0930	0.0103
	C_{45}	C_{46}	C_{47}
C_4	-0.5422	0.7162	0.0358
	C_{55}	C_{56}	C_{57}
C_5	0.3840	-0.1859	-0.1180
	C_{65}	C_{66}	C_{67}
C_6	-0.0718	-0.0135	0.6831
	C_{75}	C_{76}	C_{77}
C_7	-0.1467	0.0645	-0.7198

非共役で (ho) 軌道の C_1C_4 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。

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = \text{式略して} 0.0031 \quad f_1^{(N)} = 0.8331 \quad C_1 \oplus \text{ 核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0.1575 \quad f_2^{(N)} = 0.1149 \quad C_2 \ominus \text{ 電子的}$$

$$f_3^{(E)} = f_2^{(E)} \quad f_3^{(N)} = f_2^{(N)}$$

$$f_4^{(E)} = 0.1632 \quad f_4^{(N)} = 0.5880 \quad C_4 \oplus \text{ 核的}$$

$$f_5^{(E)} = 0.5795 \quad f_5^{(N)} = 0.2958 \quad C_5 \ominus \text{ 電子的}$$

$$f_6^{(E)} = 0.4192 \quad f_6^{(N)} = 0.0103 \quad C_6 \ominus \text{ 電子的}$$

$$f_7^{(E)} = 0.5202 \quad f_7^{(N)} = 0.0430 \quad C_7 \ominus \text{ 電子的}$$

$$\Pi_{rr} \text{ は } \Pi_{11} = \text{式略して} 0.2712/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.1964/\beta$$

$$\Pi_{33} = \Pi_{22} \quad /$$

$$\Pi_{44} = 0.2976/\beta$$

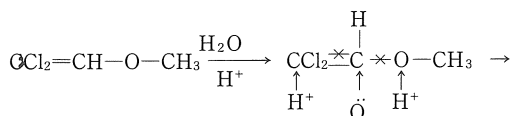
$$\Pi_{55} = 0.3524/\beta$$

$$\Pi_{66} = 0.1996/\beta$$

$$\Pi_{77} = 0.2244/\beta$$

結局、 $\Pi_{55} > \Pi_{44} > \Pi_{11} > \Pi_{77} > \Pi_{66} > \Pi_{22} = \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は C_5 の位置が先行すると予想される。

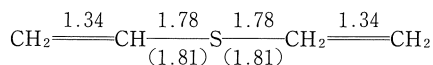
反応の実例を挙げると³⁾、希硫酸を加えて加熱するとメチルアルコールとジクロルアセトアルデヒドを生成。



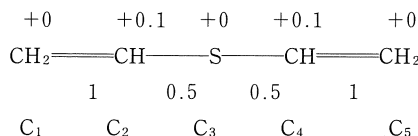
反応機構は C_5 の \ominus 電子的反応性により H^+ を吸収が先行 π 結合と C_4C_5 間が切断され C_4 に生じたラジカルへ O を吸収。

尚この分子は比較的不安定で空気中に放置する時自然に分解し種々の低級分子に崩壊して行く性質を持つ。

〔9〕 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 硫化ビニル
原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算。



この分子は C_1C_2 と C_5C_4 左右対象で数値も C_1C_2 と C_5C_4 同値となる。従って反応も C_1C_2 と C_5C_4 が同様に進むと予想される。

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	1.2758	1.0512	0.0000	-0.9512	-1.1758
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
	0.3998	-0.4874	-0.4082	-0.5123	0.4165
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	0.5101	-0.5123	0.0000	0.4874	-0.4897
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	0.3998	-0.0000	0.8165	-0.0000	0.4165
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	0.5101	0.5123	-0.0000	-0.4874	-0.4897
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	0.3998	0.4874	-0.4082	0.5123	0.4165

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

$$f_1^{(E)} = 0.3333 \quad f_1^{(N)} = 0.5249 \quad C_1 \oplus \text{核的}$$

$$f_2^{(E)} = 0 \quad f_2^{(N)} = 0.4751 \quad C_2 \oplus \text{核的}$$

$$f_3^{(E)} = 1.3333 \quad f_3^{(N)} = 0 \quad C_3 \ominus \text{電子的}$$

$$f_4^{(E)} = f_2^{(E)} \quad f_4^{(N)} = f_2^{(N)}$$

$$f_5^{(E)} = f_1^{(E)} \quad f_5^{(N)} = f_1^{(N)}$$

$$\Pi_{rr} \text{ は } \Pi_{11} = 0.6012/\beta$$

$$\Pi_{22} = 0.4508/\beta$$

$$\Pi_{33} = 0.4388/\beta$$

$$\Pi_{44} = \Pi_{22}$$

$$\Pi_{55} = \Pi_{11}$$

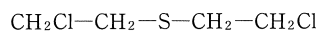
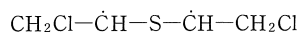
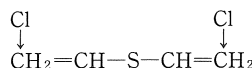
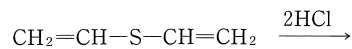
結局、 $\Pi_{11} = \Pi_{55} > \Pi_{22} = \Pi_{44} > \Pi_{33}$ となりイオンの反応性は $C_1 = C_5$ の位置が先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると²⁾³⁾、

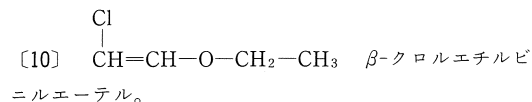
1) 不安定で極めて重合し易く透明なゼリー状の重合体になる。

尚、重合は \oplus 核的試薬 $(R)^-$ による。又スチレン、MM A 等のモノマーと共重合も進む。

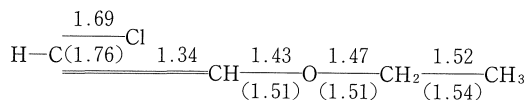
2) 2モルの HCl を附加して硫化1,1'クロロジエチルを生成。



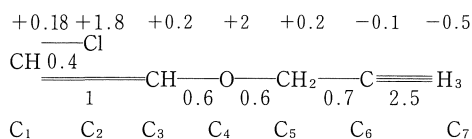
反応機構は C_1C_5 の \oplus 核的反応性により Cl^- を吸収、同時に C_1C_2 及び C_4C_5 の π 結合が切断され生じた C_2C_4 のラジカルに $\text{H}\cdot$ が結合。



原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算。



	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
λ	2.4824	2.2253	1.9121	0.9676
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14} (ho)
	-0.1101	-0.1433	0.2616	0.6392
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	-0.0645	-0.1347	0.9338	-0.3072
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	-0.2277	-0.2391	0.0796	0.6263
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	-0.6825	-0.5684	-0.2089	-0.2640
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}
	-0.3210	0.0257	-0.0490	-0.1720
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}
	-0.4617	0.5614	0.0592	0.0377
C_7	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}
	-0.3870	0.5150	0.0614	0.0643
λ	λ_5	λ_6	λ_7	
	-0.0138	-0.9094	-2.8892	
C_1	C_{15} (Iv)	C_{16}	C_{17}	
	0.1637	0.6809	0.0144	
C_2	C_{25}	C_{26}	C_{27}	
	-0.0361	-0.1005	-0.0012	
C_3	C_{35}	C_{36}	C_{37}	
	-0.0173	-0.7015	-0.0436	
C_4	C_{45}	C_{46}	C_{47}	
	-0.2666	0.1622	0.0200	
C_5	C_{55}	C_{56}	C_{57}	
	0.9121	-0.0851	-0.1585	
C_6	C_{65}	C_{66}	C_{67}	
	-0.0500	-0.0412	0.6813	
C_7	C_{75}	C_{76}	C_{77}	
	-0.2571	0.0252	-0.7144	

非共役で (ho) 軌道の C_1C_3 の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカルの反応性は強いと予想される。

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

f_r は、

$f_1^{(E)}=0.8172$	$f_1^{(N)}=0.0536$	C_1	⊖	電子的
$f_2^{(E)}=0.1872$	$f_2^{(N)}=0.0026$	C_2	⊖	電子的
$f_3^{(E)}=0.7845$	$f_3^{(N)}=0.0006$	C_3	⊖	電子的
$f_4^{(E)}=0.1394$	$f_4^{(N)}=0.1422$	C_4	⊕	核的
$f_5^{(E)}=0.0592$	$f_5^{(N)}=1.6639$	C_5	⊕	核的(強)
$f_6^{(E)}=0.0008$	$f_6^{(N)}=0.0050$	C_6	⊕	核的(弱)
$f_7^{(E)}=0.0083$	$f_7^{(N)}=0.1322$	C_7	⊕	核的

Π_{rr} は Π_{11} = 式略して 0.5176/ β

$$\Pi_{22}=0.0176/\beta$$

$$\Pi_{33}=0.4848/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.0976/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.2464/\beta$$

$$\Pi_{66}=0.1936/\beta$$

$$\Pi_{77}=0.2156/\beta$$

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

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - (P_{12} + P_{13}) = 0.8263$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) + C_{14}C_{24} = 0.3450 = P_{21}$$

$$F_2 = \text{式略して} = 1.3871$$

$$P_{13} = \text{式略して} = 0.5608 = P_{31}$$

$$P_{34} = 0.3841 = P_{43}$$

$$F_3 = 0.7872$$

$$P_{45} = 0.4748 = P_{54}$$

$$F_4 = 0.8732$$

$$P_{56} = 0.3129 = P_{65}$$

$$F_5 = 0.9444$$

$$P_{67} = 0.9452 = P_{76}$$

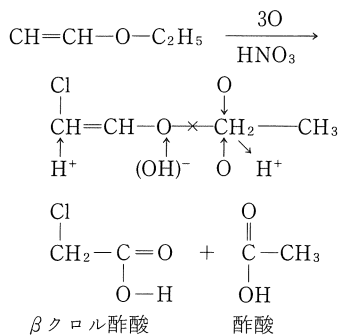
$$F_6 = 0.4740$$

$$F_7 = 0.7869$$

結局, $F_2 > F_5 > F_4 > F_1 > F_3 = F_7 > F_6$ となりラジカルの反応性は C_2 の位置が先行すると予想される。

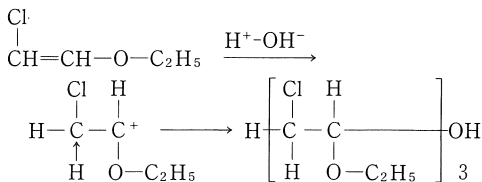
反応の実施例を挙げると³⁾,

1) 硝酸を加えて加熱すると酸化されて酢酸と β クロル酢酸を生成。



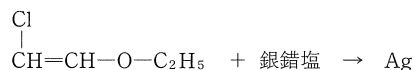
反応機構は C_1 の \ominus 電子的反応性による H^+ の吸収と C_5 の \oplus 核的反応性により H^+ の放出, 更に C_4C_5 の \oplus 核性による酸素の吸収。

2) 湿った空气中で 3 重合物を作る。



この反応は C_1 の \ominus 電子的反応性により H^+ を吸収しカチオン重合。

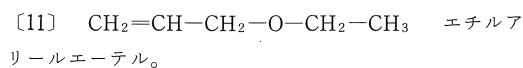
3) この分子は還元性を持ちアンモニア性硝酸銀濃液を還元し銀鏡を作る。



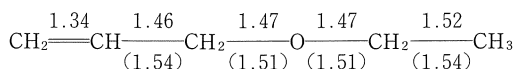
この機構はアセタール形 $=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$ の還元性により e を放ち Ag^+ が吸収 $\text{Ag}^+ \xrightarrow{e} \text{Ag}$

尚この分子の最後の $-\text{CH}_3$ 基は $-\text{C}\equiv\text{H}_3$ (超共役) を $-\text{CH}_3$ で計算すると f_r の C_1 は \ominus 電子的反応性とならない。(この計算結果は省略する。)

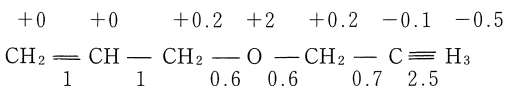
従ってビニールエーテル化合物に於いては $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 基の $-\text{CH}_3$ 基は超共役の取扱いが必要である事を示している。



原子間距離は,



パラメーターを次の値で計算。



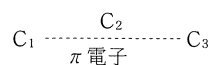
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
λ		λ_1	λ_2	λ_3	λ_4		
		2.4822	2.2232	1.3670	0.1184		
C_1		C_{11}	C_{12}	C_{13}	$C_{14}(\text{ho})$		
		0.0441	0.0605	0.4966	0.5334		
C_2		C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}		
		0.1094	0.1345	0.6789	0.0632		
C_3		C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}		
		0.2275	0.2386	0.4314	-0.5259		
C_4		C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}		
		0.6831	0.5803	-0.2924	-0.0337		
C_5		C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}		
		0.3215	-0.0227	-0.1229	0.6317		
C_6		C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}		
		0.4626	-0.5630	0.0457	-0.0447		
C_7		C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}		
		0.3878	-0.5168	0.0613	-0.1808		
λ		λ_5	λ_6	λ_7			
		-0.1133	-1.3933	-2.8842			
C_1		$C_{15}(\text{Iv})$	C_{16}	C_{17}			
		0.4522	-0.5087	0.0006			

C_2	C_{25}	C_{26}	C_{27}
	-0.0512	0.7088	-0.0018
C_3	C_{35}	C_{36}	C_{37}
	-0.4464	-0.4789	0.0045
C_4	C_{45}	C_{46}	C_{47}
	0.3184	0.0904	-0.0200
C_5	C_{55}	C_{56}	C_{57}
	-0.6751	-0.0323	-0.1585
C_6	C_{65}	C_{66}	C_{67}
	0.0292	-0.0040	-0.6813
C_7	C_{75}	C_{76}	C_{77}
	0.1889	0.0111	0.7144

アリール基は非共役であるが共役系に準ずる様な π 電子2つを持った分子と言える。

即ち次の様に C_1-C_3 の間に π 電子が移動し易いため C_3 の位置は C_2 同様 π 電子活性化が起きる可能性が高い。

従って共役系と異なる π 電子活性化が2ヶ所で起きる事になり, π 電子は次の形を示す。



又, C_1-C_3 の (ho) 軌道の π 電子密度の分散率は可成り大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

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

f_r は,

$$\begin{array}{llll} f_1^{(E)}=0.5690 & f_1^{(N)}=0.4090 & C_1 & \ominus \text{ 電子的} \\ f_2^{(E)}=0.0080 & f_2^{(N)}=0.0052 & C_2 & \ominus \text{ 電子的} \\ f_3^{(E)}=0.5531 & f_3^{(N)}=0.3985 & C_3 & \ominus \text{ 電子的} \\ f_4^{(E)}=0.0023 & f_4^{(N)}=0.2028 & C_4 & \oplus \text{ 核的} \\ f_5^{(E)}=0.7981 & f_5^{(N)}=0.9115 & C_5 & \oplus \text{ 核的} \\ f_6^{(E)}=0.0040 & f_6^{(N)}=0.0017 & C_6 & \ominus \text{ 電子的} \\ f_7^{(E)}=0.0654 & f_7^{(N)}=0.0714 & C_7 & \oplus \text{ 核的} \end{array}$$

Π_{rr} は, $\Pi_{11}=1.4317/\beta$

$$\Pi_{22}=0.3604/\beta$$

$$\Pi_{33}=1.3444/\beta$$

$$\Pi_{44}=0.1652/\beta$$

$$\Pi_{55}=3.2484/\beta$$

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

$$\Pi_{77}=0.2336/\beta$$

結局, $\Pi_{55} > \Pi_{11} > \Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{77} > \Pi_{66} > \Pi_{44}$ となりイオンの反応性は C_5 の位置が先行すると予想される。

$$F_r \text{ は } F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.9985$$

$$P_{12} = \text{式略して} = 0.7336 = P_{21}$$

$$F_2 = \text{式略して} = 0.3319$$

$$P_{23} = 0.6666 = P_{32}$$

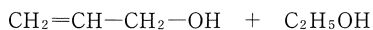
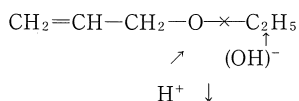
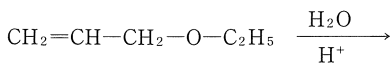
$$P_{34} = 0.3533 = P_{43}$$

$$\begin{aligned}
 F_3 &= 0.7122 \\
 P_{45} &= 0.4633 = P_{54} \\
 F_4 &= 0.9155 \\
 P_{56} &= 0.2836 = P_{65} \\
 F_5 &= 0.9852 \\
 P_{67} &= 0.9545 = P_{76} \\
 F_6 &= 0.4940 \\
 F_7 &= 0.7776
 \end{aligned}$$

結局, $F_1 > F_5 > F_4 > F_7 > F_3 > F_6 > F_2$ となりラジカルの反応性はC₁の位置が先行すると予想されるがアリール基のC₃もC₁同様に活性, この分子はC₁とC₅はイオンのにもラジカルのにも反応性が極めて強い特性がある。

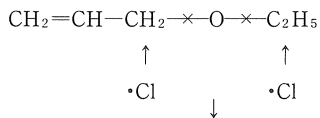
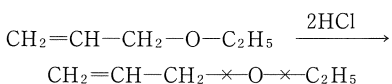
反応の実施例を挙げると³⁾³⁾,

1) 2% H₂SO₄ 溶液と加熱すると加水分解しエチル及びアリルアルコールを生成。

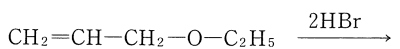


反応機構はC₅の⊕核的反応性により(OH)⁻の吸収が先行しC₄C₅間が切断しC₄のラジカルにH⁺を吸収。

2) HCl又はHBrを飽和させて加熱とすと塩化物又は臭化物を作る。



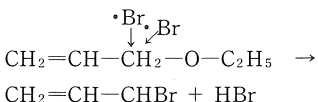
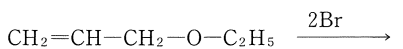
同様にHBrでは,



反応機構は高温で分解が先行し酸素を分離して生じた

C₃, C₅のラジカルへCl[•]又はBr[•]をラジカルのに吸収。

3) 臭素を作用させると臭化物を生成。



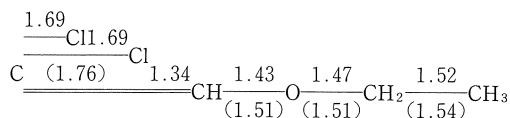
反応機構は前述の通りアリール基のC₃の活性化によ

る・Brのラジカルの吸収と置換。

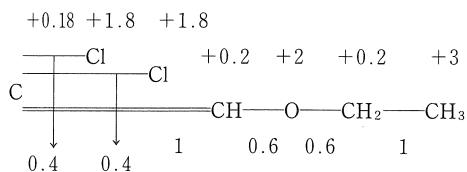
尚, 上記2)の反応は附加で, 3)は附加と置換。

[12] CCl₂=CH-O-CH₂-CH₃ ββジクロロエチルビニル。

原子間距離は,



パラメーターを次の値で計算。



	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
λ		λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄		
		3.3502	2.3387	1.9997	1.8000		
C ₁		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄ (ho)		
		-0.0115	0.2172	-0.3133	-0.0000		
C ₂		C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄		
		-0.0000	0.1613	-0.6273	-0.7071		
C ₃		C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄		
		-0.0000	0.1613	-0.6273	0.7071		
C ₄		C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄		
		-0.0341	0.3398	-0.0682	-0.0000		
C ₅		C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄		
		-0.1601	0.8493	0.3176	0.0000		
C ₆		C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄		
		-0.3260	0.1396	0.0681	0.0000		
C ₇		C ₇₁	C ₇₂	C ₇₃	C ₇₄		
		-0.9310	-0.2111	-0.0680	0.0000		
λ		λ ₅	λ ₆	λ ₇			
		0.8893	-0.2584	-0.9395			
C ₁		C ₁₅ (Iv)	C ₁₆	C ₁₇			
		-0.6901	0.1594	0.6849			
C ₂		C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇			
		0.2636	-0.0310	-0.1000			
C ₃		C ₃₅	C ₃₆	C ₃₇			
		0.2636	-0.0310	-0.1000			
C ₄		C ₄₅	C ₄₆	C ₄₇			
		-0.6365	-0.0451	-0.6867			
C ₅		C ₅₅	C ₅₆	C ₅₇			
		0.2689	-0.2312	0.0681			
C ₆		C ₆₅	C ₆₆	C ₆₇			
		0.1387	0.9155	-0.1102			

$$\begin{array}{ccc}
 & C_{75} & C_{76} & C_{77} \\
 C_7 & -0.0657 & -0.2810 & 0.0280
 \end{array}$$

非共役で C_1C_4 の (ho) 軌道の π 電子密度は共に零で、従って分散率も 0, 又 $(C_1^{h^0})^2$ と $(C_1^{(iv)})^2$ も大差あり、従ってラジカル的反応性は困難と予想される。尚この分子最後の $-CH_3$ を超共役に計算しない理由は β 位に陰性基 (Cl) を 2 つ持つため C_1 の f_r は \oplus 核的な性格に変わり (元来ビニルエーテル系は \ominus 電子的な性格) $-CH_3$ 基の影響は極めて少ないと考えられるので計算を成るべく簡略にするため $-CH_3^{+3}$ を取入れた。

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

f_r は、

$$\begin{array}{llll}
 f_1^{(E)}=0 & f_1^{(N)}=0.7202 & C_1 & \oplus \text{ 核的} \\
 f_2^{(E)}=1.0000 & f_2^{(N)}=0.1390 & C_2 & \ominus \text{ 電子的} \\
 f_3^{(E)}=f_2^{(E)} & f_3^{(N)}=f_2^{(N)} & & \\
 f_4^{(E)}=0 & f_4^{(N)}=0.8103 & C_4 & \oplus \text{ 核的} \\
 f_5^{(E)}=0 & f_5^{(N)}=0.1446 & C_5 & \oplus \text{ 核的} \\
 f_6^{(E)}=0 & f_6^{(N)}=0.0385 & C_6 & \oplus \text{ 核的} \\
 f_7^{(E)}=0 & f_7^{(N)}=0.0086 & C_7 & \oplus \text{ 核的}
 \end{array}$$

$$\Pi_{rr} \text{ は, } \Pi_{11}=0.2704/\beta$$

$$\Pi_{22}=0.2702/\beta$$

$$\Pi_{33}=\Pi_{22}$$

$$\Pi_{44}=0.2068/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.2488/\beta$$

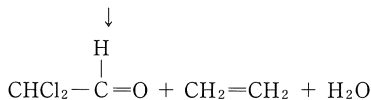
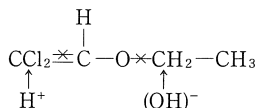
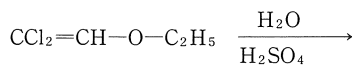
$$\Pi_{66}=0.1372/\beta$$

$$\Pi_{77}=0.0896/\beta$$

結局、 $\Pi_{11}=\Pi_{22}=\Pi_{33}>\Pi_{55}>\Pi_{44}>\Pi_{66}>\Pi_{77}$ となりイオンの反応性は $C_1C_2C_3$ どれも先行する可能性が予想される。

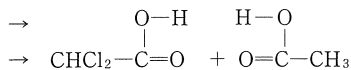
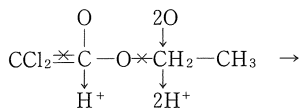
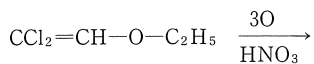
反応の実施例を挙げると ²⁾³⁾,

1) H_2SO_4 水溶液中で $100\sim 140^\circ C$ に加熱するとジクロルアセトアルデヒドとエチレンに分解。



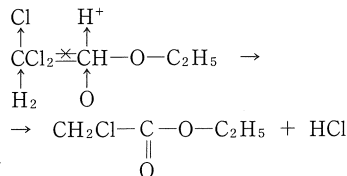
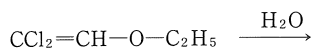
反応機構は C_2 の \ominus 電子的反応性により H^+ を吸収 C_1 へ移動が先行, π 結合と C_1C_5 間が切断, 生じた C_6 へ $(OH)^-$ を吸収し生成した C_2H_5OH は酸で脱水。

2) 硝酸と加熱により酸化され酢酸とジクロル酢酸を生



この機構は C_2 の \ominus 電子的性による H^+ の吸収が先行。

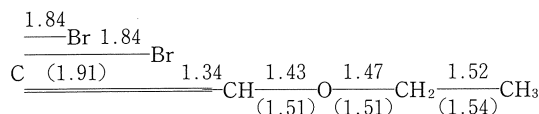
3) 加熱して水を加えるとクロル酢酸エステルを生成。



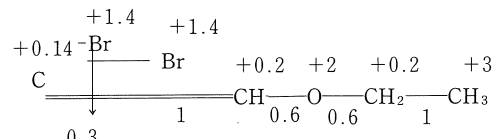
反応機構は C_2 の \ominus 電子的性による Cl^- を, C_4 の \oplus 核性による H^+ を放出, 同時に π 結合の切断が先行生じた C_4 のラジカルに \ddot{O} の吸収。

[13] $CBr=CH-O-C_2H_5$ β ジブrom エチルエーテル。

原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算、



C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
	λ_1		λ_2	λ_3		λ_4
λ	3.3502		2.3224	1.5893		1.4000
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}		
	0.0109	0.1656	0.3902	-0.0000		
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}		
	0.0167	0.0539	0.6185	-0.7071		
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}		
	0.0167	0.0539	0.6185	0.7071		
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}		
	0.0339	0.3291	0.1944	-0.0000		
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}		
	0.1600	0.8881	-0.2002	-0.0000		

C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}
	0.3260	0.1481	-0.0573	-0.0000
C_7	C_{71}	C_{72}	C_{73}	C_{74}
	0.9310	-0.2186	0.0406	0.0000
λ	λ_5	λ_6	λ_7	
	0.8760	-0.2583	-0.9395	
C_1	C_{15}	C_{16}	C_{17}	
	-0.5687	-0.1598	0.6865	
C_2	C_{25}	C_{26}	C_{27}	
	0.3256	0.0289	0.0880	
C_3	C_{35}	C_{36}	C_{37}	
	0.3256	0.0289	-0.0880	
C_4	C_{45}	C_{46}	C_{47}	
	-0.6139	0.0463	0.6883	
C_5	C_{55}	C_{56}	C_{57}	
	0.2562	0.2310	0.1630	
C_6	C_{65}	C_{66}	C_{67}	
	0.1340	-0.9156	-0.1104	
C_7	C_{75}	C_{76}	C_{77}	
	-0.0631	0.2810	0.0280	

非共役で (ho) 軌道の C_1C_4 の π 電子密度は共に零で従って分散率も零で、又 $(C_1^{(h_o)})^2$ と $(C_1^{(l_v)})^2$ の差大きく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 は、

$f_1^{(E)}=0$	$f_1^{(N)}=0.6468$	C_1	\oplus	核的
$f_2^{(E)}=1.0000$	$f_2^{(N)}=0.2120$	C_2	\ominus	電子的
$f_3^{(E)}=f_2^{(E)}$	$f_3^{(N)}=f_2^{(N)}$			
$f_4^{(E)}=0$	$f_4^{(N)}=0.7537$	C_4	\oplus	核的
$f_5^{(E)}=0$	$f_5^{(N)}=0.1276$	C_5	\oplus	核的
$f_6^{(E)}=0$	$f_6^{(N)}=0.0359$	C_6	\oplus	核的
$f_7^{(E)}=0$	$f_7^{(N)}=0.0080$	C_7	\oplus	核的

Π_{rr} は、 $\Pi_{11}=0.4375/\beta$

$$\Pi_{22}=0.6467/\beta$$

$$\Pi_{33}=\Pi_{22}$$

$$\Pi_{44}=0.2856/\beta$$

$$\Pi_{55}=0.2484/\beta$$

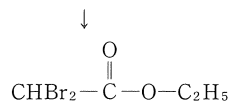
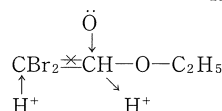
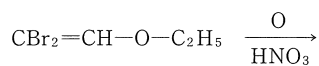
$$\Pi_{66}=0.1404/\beta$$

$$\Pi_{77}=0.0892/\beta$$

結局、 $\Pi_{22}=\Pi_{33}>\Pi_{11}>\Pi_{44}>\Pi_{55}>\Pi_{66}>\Pi_{77}$ となりイオンの反応性は $C_2=C_3$ の位置が先行すると予想される。

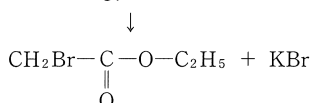
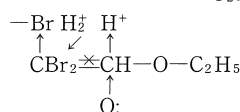
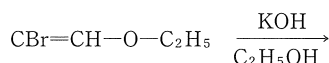
反応の実施例を挙げると³⁾、この化合物も前記 [12] のクロル化合物と同様の反応例あり。

1) 硝酸と加熱すると酸化されてジブrom酢酸エステルを生成。



反応機構は C_2 の \ominus 電子性による H^+ の吸収と C_4 の \oplus 核性による H^+ の放出同時に π 結合を切断、生じた C_4 の2つのラジカルに \ddot{O} の吸収。

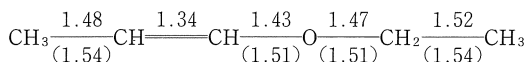
2) 酒精カリを作用させるとブrom酢酸エステルを生成。



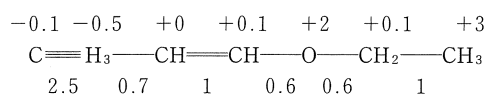
この反応は C_2 の \ominus 電子性により Br^- の放出と C_4 の \oplus 核性により H^+ の放出、更に C_2 へ $2H^+$ の吸収、次いで π 結合を切断、生じた C_4 のジラジカルへ \ddot{O} の吸収。

[14] $CH_3-CH=CH-O-C_2H_5$ エチルプロペニルエーテル。

原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算



$C_1 \quad C_2 \quad C_3 \quad C_4 \quad C_5 \quad C_6 \quad C_7$

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	3.3397	2.3768	2.2497	0.8745
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14} (ho)
	0.0262	-0.5223	0.4577	-0.2345
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}
	0.0360	-0.5174	0.4302	-0.0914
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}
	0.0104	-0.2613	0.0551	0.6581
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}
	0.0322	-0.2588	-0.1771	0.6396
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}
	0.1566	-0.5466	-0.7264	-0.2713

C ₆	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄
	0.3195	-0.0845	-0.1251	-0.1307
C ₇	C ₇₁	C ₇₂	C ₇₃	C ₇₄
	0.9346	0.1356	0.1668	0.0615
λ	λ ₅	λ ₆	λ ₇	
	-0.3432	-0.9849	-2.9126	
C ₁	C ₁₅ (Iv)	C ₁₆	C ₁₇	
	-0.0439	0.1974	0.6495	
C ₂	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	
	0.0360	-0.0699	-0.7307	
C ₃	C ₃₅	C ₃₆	C ₃₇	
	0.1578	-0.6565	0.1989	
C ₄	C ₄₅	C ₄₆	C ₄₇	
	-0.0572	0.6955	-0.0677	
C ₅	C ₅₅	C ₅₆	C ₅₇	
	-0.2208	-0.1634	0.0849	
C ₆	C ₆₅	C ₆₆	C ₆₇	
	0.9195	0.1196	-0.0179	
C ₇	C ₇₅	C ₇₆	C ₇₇	
	-0.2750	-0.0295	0.0030	

非共役で (ho) 軌道の C₃C₄ の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカルの反応性は可能と予想される。

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

f_r は、

$f_1^{(E)}=0.1100$	$f_1^{(N)}=0.0039$	C ₁	⊖	電子的
$f_2^{(E)}=0.0167$	$f_2^{(N)}=0.0026$	C ₂	⊖	電子的
$f_3^{(E)}=0.8662$	$f_3^{(N)}=0.0498$	C ₃	⊖	電子的
$f_4^{(E)}=0.8182$	$f_4^{(N)}=0.0065$	C ₄	⊖	電子的
$f_5^{(E)}=0.1472$	$f_5^{(N)}=0.0975$	C ₅	⊖	電子的
$f_6^{(E)}=0.0342$	$f_6^{(N)}=1.6910$	C ₆	⊕	核的 (強)
$f_7^{(E)}=0.0076$	$f_7^{(N)}=0.1513$	C ₇	⊕	核的 (弱)

Π_{rr} は、 $\Pi_{11}=0.2097$

$$\Pi_{22}=0.1934$$

$$\Pi_{33}=0.4956$$

$$\Pi_{44}=0.4904$$

$$\Pi_{55}=0.1112$$

$$\Pi_{66}=0.1712$$

$$\Pi_{77}=0.0784$$

結局, $\Pi_{33} \doteq \Pi_{44} > \Pi_{11} \doteq \Pi_{22} > \Pi_{66} > \Pi_{55} > \Pi_{77}$ となりイオンの反応性は C₃ ≃ C₄ の位置が先行すると予想される。

F_r は F_1 = 式略して 0.7747

$$P_{12}=0.9574=P_{21}$$

$$F_2=0.5163$$

$$P_{23}=0.2584=P_{32}$$

$$F_3=0.9366$$

$$P_{34}=0.5371=P_{43}$$

$$F_4=0.8183$$

$$P_{45}=0.3767=P_{54}$$

$$F_5=0.9458$$

$$P_{56}=0.4096=P_{65}$$

$$F_6=0.7983$$

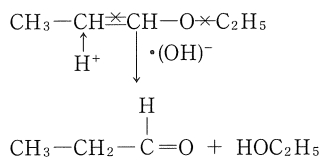
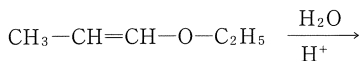
$$P_{67}=0.5242=P_{76}$$

$$F_7=1.2079$$

結局, $F_7 > F_5 > F_3 > F_4 > F_6 > F_1 > F_2$ となりラジカルの反応性は C₇ の位置が先行すると予想される。

尚この分子で -CH₃ と簡略に計算した理由は、β位に陽性基 (-CH₃) を附加したため C₃ の ⊖ 電子性は更に強くなり、最後の -CH₃ 基の影響は極めて小さくになると考えられるからである。

反応の実施例を挙げると³⁾、希硫酸と加熱すると加水分解しプロピレンアルデヒドとエタノールを生成。



反応機構は C₃ の ⊖ 電子的反応性により H⁺ の吸収、同時に C₅-C₆ 間を切断が先行、生じた C₆ のラジカルに (·OH)⁻ をラジカルの、イオンの的に吸収。

参考文献

- | 著者 | 書名 | 発行所 |
|----------------------|--|--|
| 1) H.J.M. BOWEN etc. | TABLES OF INTERATOMIC DISTANCES AND CONFIGURATION IN MOLECULES AND IONS. | LONDON THE CHEMICAL SOCIETY BURLINGTON HOUSE W1 1BU 1958 |
| 2) 化学大辞典編集委員会 | 化学大辞典 1 ~ 10巻 | 共立出版KK |
| 3) Beilstein | Handbuch Organischen Chemie Vierte Auflage | Deutschen Chemischen Gesellschaft. |

(受理 昭和61年1月25日)