

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12報)

浅 田 幸 作

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

Twelfth Report

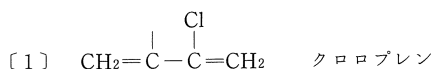
Kosaku ASADA

Index of Reactivity of Conjugate Molecules. Continually Previous Report On the Conjugate Molecules, Super delocalizability (Sr) self-Polalizability (π rr) Free-Valence (Fr) and Localization Energy (Lr) are Calculated by LCAO-MO-Method, and Relationship between these Indexes and Reactivity Conform by the Practical Reactions of Chemical Literatures Particularly on the Conjugate Molecules Contain Different Atoms (O.N. Halogen etc.) λ (Index of Resonance Integral β) of Frontier Orbitals in the rest exite Complicate Molecules is not zero.

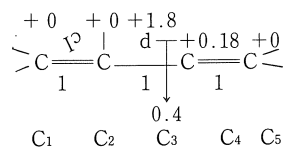
But at this λ is exited to zero, Lr calculated at exite condition is fairly agreed to the Illustrations of Radical Reaction in Chemical Literatur.

(B) 共役系分子の反応性

共役系分子には前述の様に、完全中性と異節原子を含む分子¹⁾がある。この分子のラジカル的反応では L_r の検討も必要である。又種々の原子又は基の附加した場合の変化も検討する。



パラメーターを次の値で計算すると、



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	2.5837	1.3703	0.3000	-0.7107	-1.5633
C_1	C_{11}	C_{12}	$C_{13}(h_0)$	$C_{14}(I_v)$	C_{15}
	0.0691	-0.4778	0.5884(h_0)	0.5179(I_v)	0.3906
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	0.1784	-0.6548	0.1765	0.5179	-0.6106
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	0.3920	0.4194	0.5354	-0.2563	0.5640

C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	0.7777	0.4086	0.4136	-0.2339	-0.0496
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	0.4527	0.0078	0.4062	0.6899	-0.3925

この分子は C_1, C_2, C_4, C_5 が共役系であるが π 電子密度の分散率は可成り良い。従ってラジカル的反応性も予想される。

先づ f_r に就いては

$$f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.6924 \quad f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.5364$$

C_1 は求電子的

$$f_2^{(E)} = 2(C_{23})^2 = 0.0623 \quad f_2^{(N)} = 2(C_{24})^2 = 0.5364$$

C_2 は求核的

$$f_4^{(E)} = 2(C_{43})^2 = 0.3421 \quad f_4^{(N)} = 2(C_{44})^2 = 0.1094$$

C_4 は求電子的

$$f_5^{(E)} = 2(C_{53})^2 = 0.3300 \quad f_5^{(N)} = 2(C_{54})^2 = 0.9519$$

C_5 は求核的

$$Sr \text{ は } S_1^{(E)} = 2\left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_2}\right) = 1.3224$$

$$S_1^{(N)} = 2\left(\frac{C_{14}^2}{\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{\lambda_5}\right) = 0.4750$$

C_1 は求電子的

$$S_2^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{24}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{22}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{23}^2}{\lambda_3} \right) = 0.8581$$

$$S_2^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{44}^2}{\lambda_4} + \frac{C_{45}^2}{\lambda_5} \right) = 1.2318$$

C₂ は求核的

$$S_4^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{44}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{42}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{43}^2}{\lambda_3} \right) = 1.8522$$

$$S_4^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{44}^2}{\lambda_4} + \frac{C_{45}^2}{\lambda_5} \right) = 0.1571$$

C₄ は求電子の

$$S_5^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{54}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{52}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{53}^2}{\lambda_3} \right) = 1.2586$$

$$S_5^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{54}^2}{\lambda_4} + \frac{C_{55}^2}{\lambda_5} \right) = 1.5365$$

C₅ は求核的

f_r と S_r は C₁ ~ C₅ まで全く比例している。

次に Π_{rr} に就いては

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1675/\beta$$

$$\Pi_{22} = 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.4612/\beta$$

$$\Pi_{44} = 4/\beta \left(\frac{C_{41}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{41}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{42}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{42}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.0596/\beta$$

$$\Pi_{55} = 4/\beta \left(\frac{C_{51}^2 \times C_{54}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{51}^2 \times C_{55}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{52}^2 \times C_{54}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{52}^2 \times C_{55}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1972/\beta$$

$$\Pi_{22} > \Pi_{55} > \Pi_{11} > \Pi_{44}$$

となり、C₂ の位置がイオンの反応を先行する事が予想される。

又 F_r に就いては

$$F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = \sqrt{3} - 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.8739 \quad P_{12} = 0.8573$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - (0.8591 + 0.4930) = 0.3800$$

$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.4930 = P_{32}$$

$$P_{43} = 2(C_{41}C_{31} + C_{42}C_{32} + C_{43}C_{33}) = 0.9192 = P_{34}$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = \sqrt{3} - 1.4122 = 0.3199$$

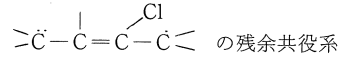
$$P_{45} = 2(C_{41}C_{51} + C_{42}C_{52} + C_{43}C_{53}) = 1.0466 = P_{54}$$

$$F_5 = \sqrt{3} - P_{54} = 0.6855$$

従って $F_1 > F_5 > F_2 > F_3$

次にこの分子の局在化エネルギーを計算。

C₁ の位置の局在化エネルギー $L_1^{(E)}$ は²⁾

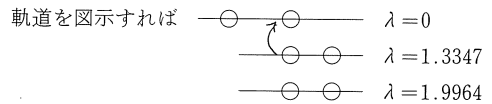


$-\dot{C}=\dot{C}-\dot{C}<$ の分子軌道は次の様に被占軌道の一つは $\lambda = 0$ とならぬ。

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	1.9964	1.3347	0 0	-1.3511
C ₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
	-0.2107	0.4429	-0.7071	-0.5093
C ₂	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄
	-0.4207	0.5911	0.0000	0.6881
C ₃	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄
	-0.8568	-0.5081	0.0000	-0.0874
C ₄	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄
	-0.2107	0.4429	0.7071	-0.5093

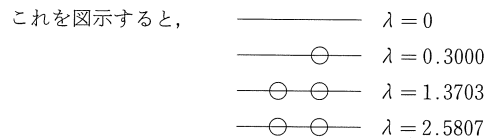
従って π 電子 4 個中 1 個は活性化されて $\lambda = 0$ となる必要があり、残り 3 個が軌道に入る。

結局此種異節共役化合物では活性化の状態で残余共役系の活性酷合体が持つエネルギー E_* は $2(\alpha + 1.9964\beta) + (\alpha + 1.3347\beta) + 2\alpha$ となる。



原系の軌道エネルギー E は、

$$E = 2(\alpha + 2.5837\beta + \alpha + 1.3703\beta) + (\alpha + 0.3000\beta)$$



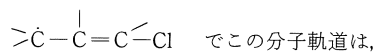
結局、局在化エネルギー $L_1^{(E)}$ は

$$L_1^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.9964\beta) + (\alpha + 1.3347\beta) + 2\alpha - \{2(\alpha + 2.5837\beta + \alpha + 1.3703\beta) + (\alpha + 0.3000\beta)\} = -2.9405\beta$$

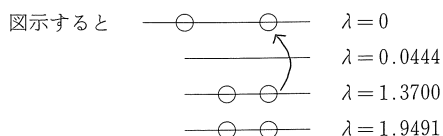
尚、局在化エネルギー L_r は $L_1^{(E)} = L_1^{(N)} = L_1^{(R)}$ である事は前報(11報一節)で説明。

従って $L_1^{(E)}$ のみを計算。

次に $L_5^{(E)}$ は $>\dot{C}-\dot{C}=\dot{C}-\dot{C}<$ の残余共役系は



λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
1.9491	1.3700	0.0444	-1.3836



$\lambda=1.3700$ のπ電子が活性化され $\lambda=0$ に入る。

但し係数 C_r は此計算には必要なく省略。

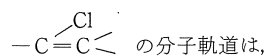
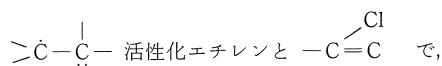
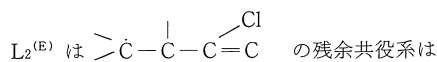
この活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.9491\beta) + (\alpha + 1.3700\beta) + 2\alpha$$

$$\text{従って } L_5^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.9491\beta) + (\alpha + 1.3700\beta) + 2\alpha - E = -2.9398\beta$$

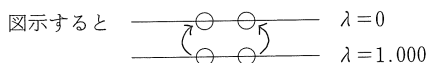
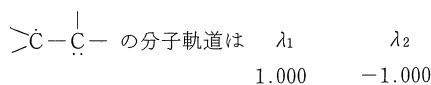
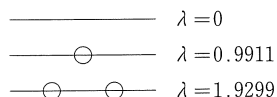
結局 $L_5^{(E)} \equiv L_1^E$ となりラジカル的の強さは $C_1 \equiv C_5$ で自由原子価 F_r は $F_1 > F_5$ と近似と考へられる。

次に $L_2^{(E)}$, $L_4^{(E)}$ の計算は,



λ_1	λ_2	λ_3
1.9299	0.9911	-0.9410

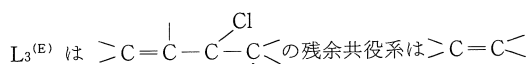
図示すると,



この軌道は活性化され 2α , 従って活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.9299\beta) + (\alpha + 0.9911\beta) + 2\alpha$$

$$L_2^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 1.9299\beta) + (\alpha + 0.9911\beta) + 2\alpha - E = -3.3571\beta,$$

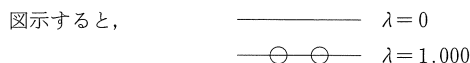
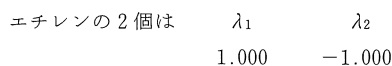
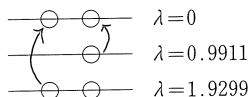


即ちエチレンと -C=C の3個の内1個のπ電子。その分子軌道は(前同様)

λ_1	λ_2	λ_3
1.9299	0.9911	-0.9410

残り2個は活性化し 2α ,

これを図示すると,



従って, 活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + \beta) + (\alpha + 1.9299\beta) + 2\alpha$$

$$\text{原系 } E = 2(\alpha + 2.5837\beta + \alpha + 1.3703\beta) + (\alpha + 0.3000\beta)$$

$$L_3^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + \beta) + (\alpha + 1.9299\beta) + 2\alpha - E = -4.2781\beta$$

結局 $L_3^{(E)} > L_2^{(E)} > L_5^{(E)} \equiv L_1^E$

となり, ラジカル的の強さは

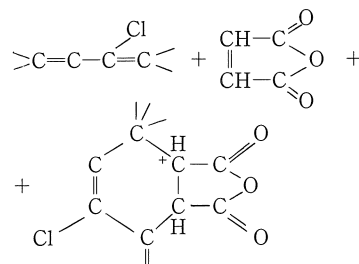
$$C_1 \equiv C_5 > C_2 > C_3 \quad \text{となる。}$$

ラジカル的の強さは C_1 の位置と C_5 の位置が同じ位である事を示している。

一方自由原子価 F_r の値と比較すると, F_r は前述の様に $F_1 > F_5 > F_2 > F_3$ で比例している。此種の共役化合物では L_r と F_r が良く一致している例である。

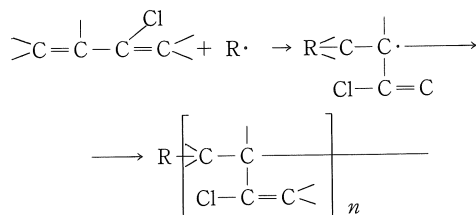
文献に見られる反応例は³⁾

(1) C_1 (Π_{rr} では C_2 が強くなっているが, この反応では C_1 が先行する) が求電子的に無水マレイン酸とディルスアルダー反応で環状化合物を生成。(この原因はラジカル的の反応の性格が強いため)

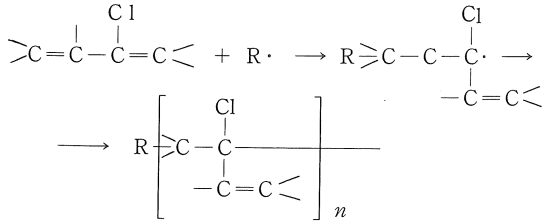


(2) C_1 と C_5 はラジカル的の反応で三通りの重合が可能。

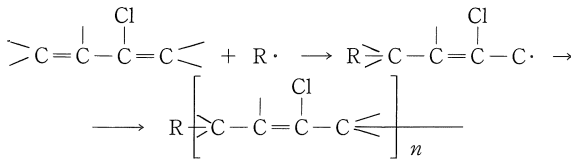
(i) 1, 2型



(ii) 5, 4 型

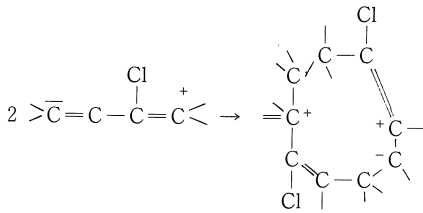


(iii) 1, 5 型

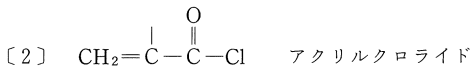


尚是等重合体 Carothers の唱える立体的な異性体 α , μ , β , ω が作られ, 特に α , μ 体は合成ゴムとして広く利用されている。

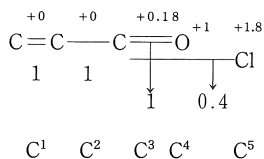
(3) C_1 の求電子的と C_5 の求核的の反応性により 2 分子が結合し環化した 1, 6 シクロロ, 1, 5 シクロオクタジエンを生成,



この分子の重合物には上記の様に 1, 2, 1, 5, 5, 4, 型や α , β , μ , ω など特性を持つ種々の合成ゴムを生成する可能性があり触媒の種類, 量及び反応温度, 圧力等の条件の変化により耐油性, 耐候性, 耐薬品性の優れたゴム, 更に他のモノマーとの共重合物も生成されつつある。



パラメーターを次の値で計算すると,



この分子も共役系化合物の Cl 附加物で C-Cl の原子間隔は 1.69 \AA ⁴⁾ で少しの二重結合性あり,

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
λ	2.2789	1.7764	1.0000	-0.2411	-1.4342
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
	0.1189	0.1785	-0.5774(h ₀)	0.6263(I _V)	0.4779
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	0.2710	0.3171	-0.5774	-0.1510	-0.6855
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	0.4988	0.3848	0.0000	-0.5899	0.4988
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	0.3900	0.4956	0.5774	0.4753	-0.2075
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	0.7152	-0.6884	0.0000	0.1053	-0.0588

共役系の $C_1 \sim C_4$ の各指数を計算すると,

$$f_r \text{ は } f_1^{(E)} = 2(C_{13})^2 = 0.6668 \quad f_1^{(N)} = 2(C_{14})^2 = 0.7845$$

C_1 は求核的。

$$f_2^{(E)} = 2(C_{23})^2 = 0.6668 \quad f_2^{(N)} = 2(-0.1510)^2 =$$

C_2 は求電子的。 $= 0.0456$

$$f_3^{(E)} = 2(C_{33})^2 = 0 \quad f_3^{(N)} = 2(C_{34})^2 = 0.6960$$

C_3 は求核的。

$$f_4^{(N)} = 2(C_{43})^2 = 0.6668 \quad f_4^{(N)} = 2(C_{44})^2 = 0.4518$$

C_4 は求電子的

$$S_r \text{ は } S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.7150 \quad \left. \begin{array}{l} C_1 \text{ は求} \\ \text{核的} \end{array} \right\}$$

$$S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} \right) = 3.5723$$

$$S_2^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{21}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{22}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{23}^2}{\lambda_3} \right) = 0.8444 \quad \left. \begin{array}{l} C_2 \text{ はラジ} \\ \text{カルの} \end{array} \right\}$$

$$S_2^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{24}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{25}^2}{-\lambda_5} \right) = 0.8443$$

$$S_3^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{31}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{32}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{33}^2}{\lambda_3} \right) = 0.3851 \quad \left. \begin{array}{l} C_3 \text{ は求} \\ \text{核的} \end{array} \right\}$$

$$S_3^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{34}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{35}^2}{-\lambda_5} \right) = 1.6168$$

$$S_4^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{41}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{42}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{43}^2}{\lambda_3} \right) = 1.0769 \quad \left. \begin{array}{l} C_4 \text{ は求} \\ \text{核的} \end{array} \right\}$$

$$S_4^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{44}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{45}^2}{-\lambda_5} \right) = 1.9340$$

C_1, C_2, C_3 は f_r と S_r が比例するが, C_4 では S_r は f_r と反比例し S_r の求核的の反応性が適正と考えられる。

次に Π_{rr} に就いては,

$$\begin{aligned} \Pi_{11} = 4/\beta & \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} \right. \\ & \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.0463/\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{22} &= 4\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1033/\beta \\ \Pi_{33} &= 4/\beta \left(\frac{C_{31}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{31}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{32}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{32}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.3467/\beta \\ \Pi_{44} &= 4/\beta \left(\frac{C_{41}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{41}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{42}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{42}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1848/\beta \end{aligned}$$

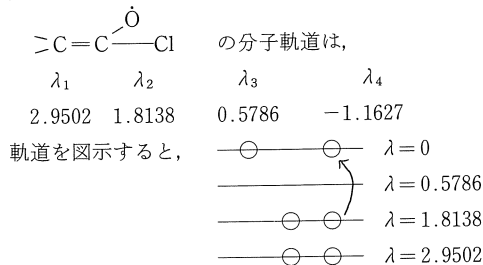
結果は $\Pi_{33} > \Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$ となり、イオンの反応は C_3 の求核的反応が先行する事が予想される。然し π 電子密度の分散率は大きくラジカル的の反応性は強い事も予想される。

$$\begin{aligned} F_1 &= \sqrt{3} - P_{12} = 1.3098 & P_{12} &= 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.4223 \\ F_2 &= \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - 0.9367 = 0.7954 \\ P_{23} &= 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.5144 \\ & (P_{21} = P_{12}) \\ F_3 &= \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34} + P_{35}) = \sqrt{3} - 1.4684 = 0.2637 \\ P_{34} &= 2(C_{31}C_{41} + C_{32}C_{42} + C_{33}C_{43}) = 0.7704 = P_{43} \\ P_{35} &= 2(C_{31}C_{51} + C_{32}C_{52} + C_{33}C_{53}) = 0.1836 \\ F_4 &= \sqrt{3} - P_{43} = 0.9616 \end{aligned}$$

結局 $F_1 > F_4 > F_2 > F_3$

次に局在化エネルギーを計算しラジカル的の反応の F_r との関係を検討。

先づ L_1^E は $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{Cl}$ の残余共役系は、



この内 $\lambda=1.8138$ の π 電子は活性化し $\lambda=0$ に入る。

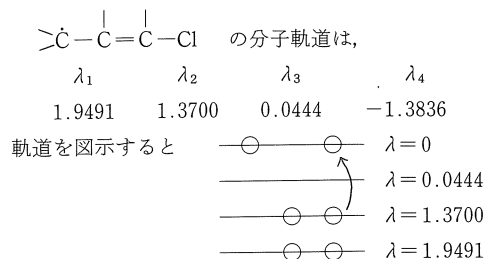
従って活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 2.9502\beta) + (\alpha + 1.8138) + 2\alpha$$

$$\begin{aligned} \text{原系 } E &= 2(\alpha + 2.2789\beta) + 2(\alpha + 1.7764\beta) + (\alpha + \beta) = \\ &= 5\alpha + 9.1106\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{従って } L_1^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 2.9502\beta) + (\alpha + \\ &+ 1.8108\beta) + 2\alpha - (5\alpha + 9.1106\beta) = -1.3994\beta \end{aligned}$$

$L_4^{(E)}$ は $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{Cl}$ の残余共役系は



$\lambda=1.3700$ の π 電子が活性化され $\lambda=0$ の軌道に入る。

従って活性醜合体のエネルギー E_* は

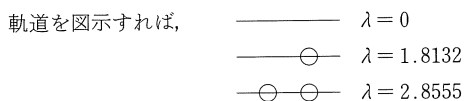
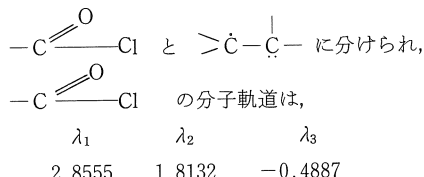
$$E_* = 2(\alpha + 1.9491\beta) + (\alpha + 1.3700\beta) + 2\alpha$$

原系 E は、 $E = 5\alpha + 9.1106\beta$

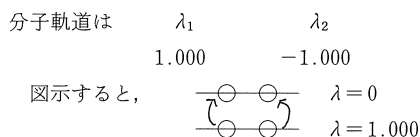
従って、 $L_4^{(E)} = E_* - E$

$$\begin{aligned} L_4^{(E)} &= 2(\alpha + 1.9491\beta) + (\alpha + 1.3700\beta) + 2\alpha - \\ &= (5\alpha + 9.1106\beta) = -3.8424 \end{aligned}$$

$L_2^{(E)}$ は $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{Cl}$ の残余醜合体は、



別の $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{Cl}$ の 2 個は活性化されて 2α 、



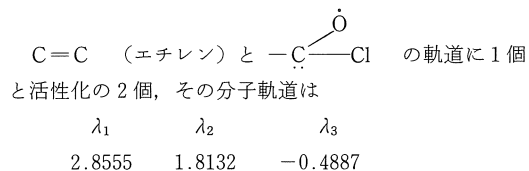
従って活性醜合体のエネルギー E_* は、

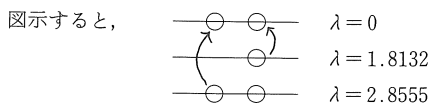
$$E_* = 2(\alpha + 2.8555\beta) + (\alpha + 1.8132\beta) + 2\alpha$$

$$\begin{aligned} L_2^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 2.8555\beta) + (\alpha + 1.8132\beta) + \\ &+ 2\alpha - (5\alpha + 9.1106\beta) = -1.5864\beta \end{aligned}$$

$L_3^{(E)}$ は、

$\text{>C}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{Cl}$ の残余共役体は





結局 $\lambda=2.8555$ } の 2 個は活性化され 2 α
 $\lambda=1.8132$ }

従って、 $E_{\neq} = 2(\alpha + \beta) + (\alpha + 2.8555) + 2\alpha$
($\alpha \neq \beta$ レン)

$L_3^{(E)}$ は、

$$E_{\neq} - E = 2(\alpha + \beta) + (\alpha + 2.8555) + 2\alpha - (5\alpha + 9.1106\beta) \\ = -4.2551\beta$$

結局、 $L_3 > L_4 > L_2 > L_1$ となりラジカル反応性の強さは、 $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ で F_r は、

$$F_1 > F_4 > F_2 > F_3 \quad \text{と完全な比例とはならない}$$

いが可成り平行しているが、 L_r の方の値が適正と考へる。

従ってラジカル反応 C_1 が先行する事は確実と予想される。

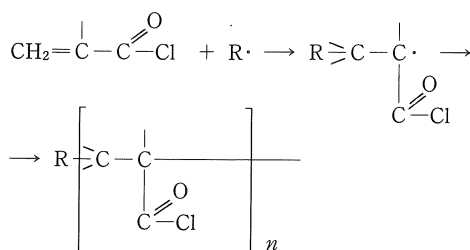
一方、イオンの反応性では Π_{rr} の値から Π_{33} が最も分極率は大きく反応の可能性は強いが位置障害が大きいために困難と考へられる。

又、 C_1 はイオンの反応性は最も弱く結局 C_1 はラジカル反応が強く進む可能性がある事を予想出来る。

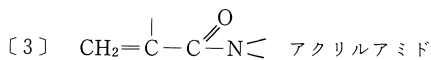
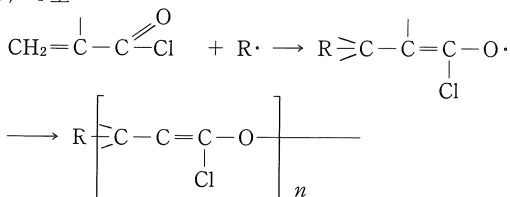
文献による反応例を挙げると³⁾

C_1 のラジカル反応としてラジカル触媒 ($R\cdot$) によるラジカル重合。此反応には 1, 2 型と 1, 4 型が可能。

1, 2 型



1, 4 型



パラメーターを次の値で計算すると、この分子も前述のアクリルアルデヒド同様 $C_1 - C_4$ が共役系になっている。

λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	2.3368	1.3291	1.0000	0.3680	-1.5040
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
	0.1340	-0.2149	-0.5774	-0.6411	-0.4376
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	0.3132	-0.2857	-0.5774	0.2319	0.6582
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	0.5978	-0.1647	0.0000	0.5572	-0.5523
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	0.4472	-0.5006	0.5774	-0.4092	0.2206
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	0.5715	0.7710	0.0000	-0.2394	0.1471

f_r は省略。 S_r は

$$S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.7516 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{求核的}$$

$$S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{\lambda_5} \right) = 2.5266$$

$$S_2^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{21}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{22}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{23}^2}{\lambda_3} \right) = 0.8736 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{求電子的}$$

$$S_2^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{24}^2}{\lambda_4} + \frac{C_{25}^2}{\lambda_5} \right) = 0.8733$$

$$S_3^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{31}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{32}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{33}^2}{\lambda_3} \right) = 0.3466 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{求核的}$$

$$S_3^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{34}^2}{\lambda_4} + \frac{C_{35}^2}{\lambda_5} \right) = 2.1218$$

$$S_4^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{41}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{42}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{43}^2}{\lambda_3} \right) = 1.2149 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{求電子的}$$

$$S_4^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{44}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{45}^2}{-\lambda_5} \right) = 0.9900$$

この分子は f_r は共役系のため省略したが、計算すると S_r と全く比例している。

次に Π_{rr} に就いては、

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.0716/\beta$$

$$\Pi_{22} = 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1128/\beta$$

$$\Pi_{33} = 4/\beta \left(\frac{C_{31}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{31}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{32}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{32}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.2989/\beta$$

$$\Pi_{44} = 4/\beta \left(\frac{C_{41}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{41}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{42}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{42}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1760/\beta$$

結局, $\Pi_{33} > \Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{11}$ となり, イオンの反応は C_3 が先行する事が予想されるが C_3 は位置障害が多く反応は困難に考へられる。

更に F_r に就いては,

$$F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.8585$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.8736$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - 1.3423 = 0.3899$$

$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.4686$$

$$P_{34} = 2(C_{31}C_{41} + C_{32}C_{42} + C_{33}C_{43}) = 0.6995$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34} + P_{35}) = \sqrt{3} - 1.5973 = 0.1348$$

$$P_{35} = 2(C_{31}C_{51} + C_{32}C_{52} + C_{33}C_{53}) = 0.4292$$

$$F_4 = \sqrt{3} - P_{43} = \sqrt{3} - 0.6995 = 1.0326$$

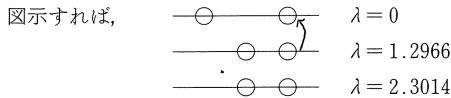
結局 F_r は $F_4 > F_1 > F_2 > F_3$ となりラジカル反応性は C_4 の位置が先行し C_1 が次に進行する事が予想されるが局在化エネルギーとの関係は, 局在化エネルギーの計算では,

$L_1^{(E)}$ の計算 $\text{>}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}$ の残余共役系は,

$$\begin{array}{cccc} \text{O} & & \text{O} & \\ \parallel & & \parallel & \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{N} \\ \lambda_1 & & \lambda_2 & & \lambda_3 & & \lambda_4 \end{array}$$

で分子軌道は,

2.3014	1.2966	0.4145	-1.2126
--------	--------	--------	---------



$\lambda = 1.2966$ の 1 個が活性化。

従って活性醜合体のエネルギー E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 2.3014\beta) + (\alpha + 1.2966\beta) + 2\alpha$$

$$\text{原系 } E = 2(\alpha + 2.3368\beta) + (2\alpha + 1.3291\beta) + (\alpha + \beta)$$

$$L_1^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 2.3014\beta) + (\alpha + 1.2966\beta) + 2\alpha - E = -2.3924\beta$$

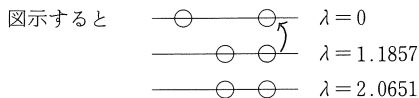
$L_4^{(E)}$ は,

$\text{>}\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}$ の残余共役系は

$$\begin{array}{cccc} \text{O} & & \text{O} & \\ \parallel & & \parallel & \\ \text{C} & = & \text{C} & - & \text{N} \\ \lambda_1 & & \lambda_2 & & \lambda_3 & & \lambda_4 \end{array}$$

の分子軌道は

2.0651	1.1857	-0.0556	-1.3952
--------	--------	---------	---------



$\lambda = 1.1857$ の 1 個活性化。

結局, 活性醜合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 2.0651\beta) + (\alpha + 1.1857\beta) + 2\alpha$$

$E =$ 前掲

$$L_4^{(E)} = E_* - E = -2.9759\beta$$

尚, $L_2^{(E)}$, $L_3^{(E)}$ は,

$L_2^{(E)}$ は $\text{>}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}$ の残余共役系は

$$\begin{array}{ccc} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{N} \\ \lambda_1 & & \lambda_2 & & \lambda_3 \end{array}$$

この分子軌道は (図示略す),

2.1513	1.2682	-0.6195
--------	--------	---------

別の $\text{>}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ は活性化されて 2α

従って, 活性醜合体のエネルギー E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 2.1513\beta) + (\alpha + 1.2682\beta) + 2\alpha$$

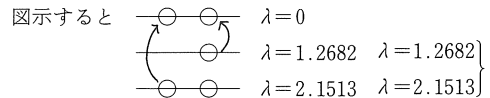
$$L_2^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 2.1513\beta) + (\alpha + 1.2682\beta) + 2\alpha - (5\alpha + 8.2918\beta) = -2.7210\beta$$

$L_3^{(E)}$ は $\text{>}\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}$ の残余共役系は $\text{C}=\text{C}$

(エチレン) の 2 個と $\text{>}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}$ の 1 個と活性化の 2 個。

この分子軌道は,

λ_1	λ_2	λ_3
2.1513	1.2682	-0.6195



から 2 個が活性化。

従って, 活性醜合体のエネルギー E_* は,

$$E_* = (\alpha + 2.1513\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2\alpha$$

($\text{C}=\text{C}$)

$$L_3^{(E)} = E_* - E = (\alpha + 2.1513\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2\alpha - E = -4.1405\beta$$

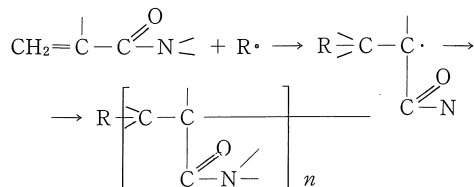
結局, $L_3^{(E)} > L_4^{(E)} > L_2^{(E)} > L_1^{(E)}$ となりラジカル反応性の強さは, $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ で F_r は

$F_4 > F_1 > F_2 > F_3$ と L_r と F_r は比例しないが L_r の方が適正と考へられ, ラジカル反応は C_1 が先行すると予想される。

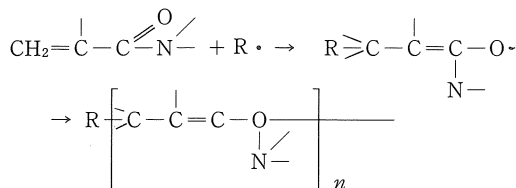
文献による反応例を挙げると³⁾

C_1 のラジカル反応性によりラジカル触媒 ($R\cdot$) を吸収しラジカル重合。これには 1, 2 型と 1, 4 型が可能。

1, 2 型

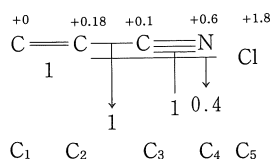


1, 4 型



この重合は低温でも高温でも進行するが、特に高温ではラジカルを作り易く架橋結合を作る。

[4] $\text{CH}_2=\overset{\text{CN}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$ α シアノアクリルクロライド
パラメーターを次の値で計算,



λ	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	2.1858	1.6975	0.8644	-0.3991	-1.4686
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
	-0.1794	-0.2230	0.5683	-0.6414	0.4296
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}
	-0.3921	-0.3785	0.4913	0.2560	-0.6294
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
	-0.2695	-0.5515	-0.1628	0.5103	0.5800
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}
	-0.1699	-0.5025	-0.6158	-0.5107	-0.2804
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}
	-0.8441	0.5004	-0.1731	-0.0427	0.0726

$\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ は共役系になり $-\text{Cl}$ には π 電子の移動は少ないので π 電子系には入れない。

従って $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の反応性指数を計算する。

又、 f_r は共役系で省略する。

$$\left. \begin{array}{l} S_r \text{ は } S_1^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.8353 \\ S_1^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} \right) = 2.3130 \end{array} \right\} \text{求核的}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_2^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{21}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{22}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{23}^2}{\lambda_3} \right) = 0.8679 \\ S_2^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{24}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{25}^2}{-\lambda_5} \right) = 0.8679 \end{array} \right\} \text{ラジカ} \\ \left. \begin{array}{l} S_3^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{31}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{32}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{33}^2}{\lambda_3} \right) = 0.4862 \\ S_3^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{34}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{35}^2}{-\lambda_5} \right) = 3.0153 \end{array} \right\} \text{求核的} \\ \left. \begin{array}{l} S_4^{(E)} = 2 \left(\frac{C_{41}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{42}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{43}^2}{\lambda_3} \right) = 1.2008 \\ S_4^{(N)} = 2 \left(\frac{C_{44}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{45}^2}{-\lambda_5} \right) = 1.4411 \end{array} \right\} \text{求核的}$$

Π_{rr} は,

$$\Pi_{11} = 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.0776/\beta$$

$$\Pi_{22} = 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1721/\beta$$

$$\Pi_{33} = 4/\beta \left(\frac{C_{31}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{31}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{32}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{32}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.3365/\beta$$

$$\Pi_{44} = 4/\beta \left(\frac{C_{41}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{41}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{42}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{42}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} \right) = 0.1647/\beta$$

結局、 $\Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{44} > \Pi_{11}$ となり、イオンの反応は C_3 の求核的反応が先行する事が予想される。

$$F_r \quad F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.8641$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.8680$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - 1.3368 = 0.3953$$

$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.4688$$

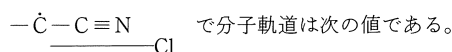
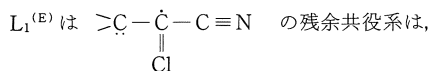
$$P_{34} = 2(C_{31}C_{41} + C_{32}C_{42} + C_{33}C_{43}) = 0.8464$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = \sqrt{3} - 1.3152 = 0.4169$$

$$F_4 = \sqrt{3} - P_{43} = \sqrt{3} - 0.8464 = 0.8856$$

結局、 $F_4 > F_1 > F_3 > F_2$ となりラジカル的反応性は C_4 が先行する事が予想される。

一方、局在化エネルギーの計算では、



$$F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.9129$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.8192$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23}) = \sqrt{3} - 1.3600 = 0.3721$$

$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.5408$$

$$P_{34} = 2(C_{31}C_{41} + C_{32}C_{42} + C_{33}C_{43}) = 0.5622$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34} + P_{35}) = \sqrt{3} - 1.6652 = 0.0669$$

$$P_{35} = 2(C_{31}C_{51} + C_{32}C_{52} + C_{33}C_{53}) = 0.5622$$

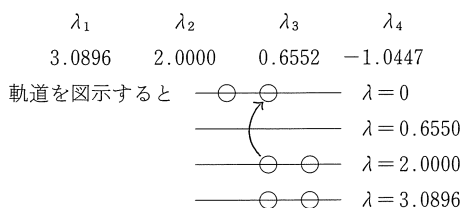
$$F_4 = F_5 = \sqrt{3} - P_{43} = 1.1699$$

結局, $F_4 = F_5 > F_1 > F_2 > F_3$ でラジカル反応は C_4 と C_5 が先行する事が予想される。

一方, 局在化エネルギーを計算すると,

$L_1^{(E)}$ は $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{N}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の残余共役系は

$\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{N}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ この分子軌道は



$\lambda = 2.0000$ の1個が活性化されて $\lambda = 0$ に入る。

従って活性醜合体のエネルギー E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 3.0896\beta) + (\alpha + 2.0000\beta) + 2\alpha$$

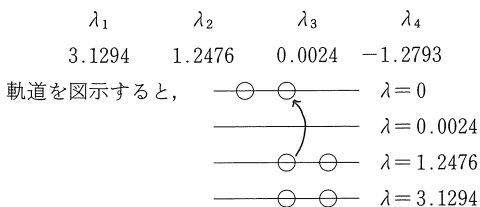
$$\text{原系は } E = 2(\alpha + 2.1204\beta) + 2(\alpha + 1.0333\beta) + (\alpha + \beta) = 5\alpha + 7.3074\beta$$

$$L_1^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 3.0896\beta) + (\alpha + 2.0000\beta) + 2\alpha - (5\alpha + 7.3074\beta) = +0.8718\beta$$

この分子は活性化されるのにエネルギーを一部発生する状態で起きる様に原系が可成りエネルギーを保有した危険な化合物である。

$L_4^{(E)}$ は $\text{>C}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の残余共役系は

$\text{C}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の分子軌道は,



$\lambda = 1.2476$ の1個が活性化し $\lambda = 0$ に入る。

従って, 活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 3.1294\beta) + (\alpha + 1.2476\beta) + 2\alpha$$

$$L_4^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 3.1294\beta) + (\alpha + 1.2476\beta) + 2\alpha - E = +0.1990\beta$$

$L_4^{(E)}$ も+のエネルギーとなり活性化はエネルギーを発生する状態で危険な化合物。

$L_2^{(E)}$ は $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{N}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の残余共役系は $-\text{N}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の

3個と $\text{>C}-\overset{\cdot}{\text{C}}<$, 活性化エチレンの2 α ,

図示すると $\text{---}\text{O}=\text{N} \quad \lambda = 0$

$\text{---}\text{C}=\text{C} \quad \lambda = 1.000$

$-\text{N}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の分子軌道は, $\lambda_1 \quad \lambda_2 \quad \lambda_3$
2.5458 1.7558 -0.7016

図示すると, $\text{---}\text{O}=\text{N} \quad \lambda = 0$

$\text{---}\text{C}=\text{C} \quad \lambda = 1.7558$

$\text{---}\text{C}=\text{C} \quad \lambda = 2.5488$

従って, 活性醜合体のエネルギー E_* は,

$$E_* = 2(\alpha + 2.5458\beta) + (\alpha + 1.7558\beta) + 2\alpha$$

$$L_2^{(E)} = E_* - E = 2(\alpha + 2.5458\beta) + (\alpha + 1.7558\beta) + 2\alpha - E - E = -0.4600\beta$$

$L_2^{(E)}$ で始めて活性にこれだけのエネルギーを必要とする事を示している。

$L_3^{(E)}$ は $\text{>C}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ 残余共役系は $\text{>C}=\text{C}<$ 即

ちエチレンの2個と $-\overset{\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ の分子軌道の1個になる。

この分子軌道は前述の $\lambda_1 \quad \lambda_2 \quad \lambda_3$
2.5458 1.7558 -0.7016

図示すると, $\text{---}\text{C}=\text{C} \quad \lambda = 0$

$\text{---}\text{O}=\text{N} \quad \lambda = 1.7558$

$\text{---}\text{C}=\text{C} \quad \lambda = 2.5458$

2個は活性化して $\lambda = 0$ に入る。

結局, π 電子は $(\alpha + 2.5458\beta)$ の1個とエチレンの2個。

従って活性醜合体の $E_* = (\alpha + 2.5458\beta) + 2(\alpha + \beta) +$
(エチレン)

$+2\alpha$

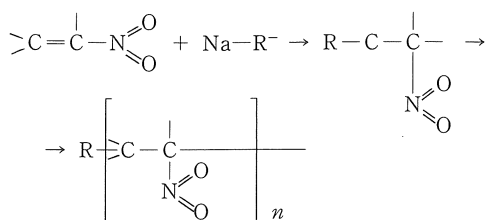
$$L_3^{(E)} = E_* - E = (\alpha + 2.5458\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2\alpha - E = -2.7616\beta$$

$L_3^{(E)}$ もこれだけのエネルギーを得て活性化する事を示す。

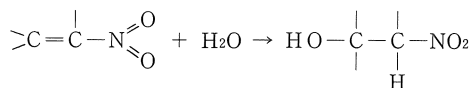
結局, $L_1^{(E)}$, $L_4^{(E)}$ は+となりエネルギー発生する性質を持ち, $L_2^{(E)} < L_3^{(E)}$ で始めエネルギーを必要とする。 F_r は $F_4 > F_1 > F_2 > F_3$ となっているのでラジカル反応は極めて危険で, 反応はすべてイオン反応を主に考へるべきである。

文献による反応例は³⁾

(1) C_1 の求核的触媒による重合

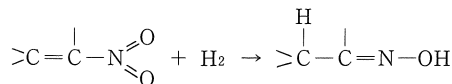


(2) 加水分解してβ-ニトロエチルアルコールを生成。

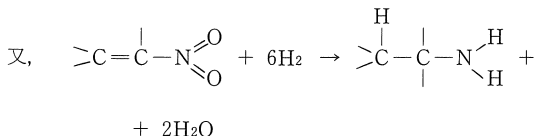


上の反応はC₁の求核的反応。

(3) 活性水素によってオキシム又はアミンを生成。

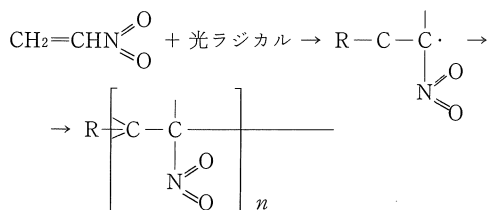


C₃の求核的反応である。



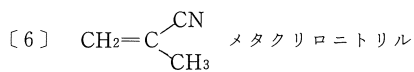
この反応はC₃のラジカル的反応が先行したものと考へられる。

(4) 保有中でも徐々に又光を受けると急速にラジカル重合。

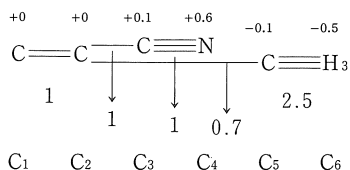


又、この重合は水によって促進される。

尚、C₁はNa⁺-R⁻によりアニオン重合が促進されるが酸の添加で防止される。



パラメーターを次の値で計算すると、



λ	λ_1	λ_2	$\lambda_3(h_0)$	$\lambda_4(I_V)$	λ_5	λ_6
	2.4012	1.6790	0.8223	-0.4070	-1.4828	-2.9128
	C ₁₁	C ₁₂	C _{13(h_0)}	C _{14(I_V)}	C ₁₅	C ₁₆
C ₁	-0.1412	0.2304	0.5989	-0.6237	0.4171	0.0735
	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
C ₂	-0.3392	0.3869	0.4925	0.2538	-0.6184	-0.2142
	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆
C ₃	-0.1942	0.5932	-0.1305	0.5222	0.5608	0.0785
	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	C ₄₅	C ₄₆
C ₄	-0.1078	0.5497	-0.5867	-0.5186	-0.2693	-0.0223
	C ₅₁	C ₅₂	C ₅₃	C ₅₄	C ₅₅	C ₅₆
C ₅	-0.6842	-0.2486	-0.0906	0.0000	-0.0870	0.6740
	C ₆₁	C ₆₂	C ₆₃	C ₆₄	C ₆₅	C ₆₆
C ₆	-0.5896	-0.2852	-0.1713	-0.0707	0.2213	-0.6984

この分子はC₁~C₄が共役系となっている。

又、C₁-C₄のπ電子密度分散率は大きい。従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

$$f_r \text{ は, } f_1^{(E)}=2(C_{13})^2=0.7174 \quad f_1^{(N)}=2(C_{14})^2=0.7780$$

C₁は求核的

$$f_2^{(E)}=2(C_{23})^2=0.4851 \quad f_2^{(N)}=2(C_{24})^2=0.1288$$

C₂は求電子的

$$f_3^{(E)}=2(C_{33})^2=0.0341 \quad f_3^{(N)}=2(C_{34})^2=0.5454$$

C₃は求核的

$$f_4^{(E)}=2(C_{43})^2=0.6884 \quad f_4^{(N)}=2(C_{44})^2=0.5379$$

C₄は求電子的

この分子は共役系になっているからS_rを計算すると、

$$\left. \begin{aligned} S_1^{(E)} &= 2 \left(\frac{C_{11}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{12}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{13}^2}{\lambda_3} \right) = 0.9372 \\ S_1^{(N)} &= 2 \left(\frac{C_{14}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{15}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{16}^2}{-\lambda_6} \right) = 2.1499 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} C_1 \text{は求核} \\ \text{的} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} S_2^{(E)} &= 2 \left(\frac{C_{21}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{22}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{23}^2}{\lambda_3} \right) = 0.8641 \\ S_2^{(N)} &= 2 \left(\frac{C_{24}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{25}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{26}^2}{-\lambda_6} \right) = 0.8639 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} C_2 \text{は求電} \\ \text{子的} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} S_3^{(E)} &= 2 \left(\frac{C_{31}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{32}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{33}^2}{\lambda_3} \right) = 0.4920 \\ S_3^{(N)} &= 2 \left(\frac{C_{34}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{35}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{36}^2}{-\lambda_6} \right) = 1.7684 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} C_3 \text{は求核} \\ \text{的} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} S_4^{(E)} &= 2 \left(\frac{C_{41}^2}{\lambda_1} + \frac{C_{42}^2}{\lambda_2} + \frac{C_{43}^2}{\lambda_3} \right) = 1.1972 \\ S_4^{(N)} &= 2 \left(\frac{C_{44}^2}{-\lambda_4} + \frac{C_{45}^2}{-\lambda_5} + \frac{C_{46}^2}{-\lambda_6} \right) = 1.4597 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} C_4 \text{は求核} \\ \text{的} \end{array}$$

C₁~C₃はf_rとS_rは比例するがC₄はf_rは求電子的に対しS_rは求核的と比例しない。

即ち活性化された時点では C_4 は求核的反応性を示す事が予想される。

次に Π_{rr} に就いては、

$$\begin{aligned} \Pi_{11} &= 4/\beta \left(\frac{C_{11}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{11}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{11}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{12}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{12}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{12}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{13}^2 \times C_{14}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{13}^2 \times C_{15}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{13}^2 \times C_{16}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) = \\ &= 0.6342/\beta \quad - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{22} &= 4/\beta \left(\frac{C_{21}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{21}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{21}^2 \times C_{26}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{22}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{22}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{22}^2 \times C_{26}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{23}^2 \times C_{24}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{23}^2 \times C_{25}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{23}^2 \times C_{26}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) = \\ &= 0.3799/\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{33} &= 4/\beta \left(\frac{C_{31}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{31}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{31}^2 \times C_{36}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{32}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{32}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{32}^2 \times C_{36}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{33}^2 \times C_{34}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{33}^2 \times C_{35}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{33}^2 \times C_{36}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) = \\ &= 0.3736/\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{44} &= 4/\beta \left(\frac{C_{41}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_1 - \lambda_4} + \frac{C_{41}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_1 - \lambda_5} + \frac{C_{41}^2 \times C_{46}^2}{\lambda_1 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{42}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_2 - \lambda_4} + \frac{C_{42}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_2 - \lambda_5} + \frac{C_{42}^2 \times C_{46}^2}{\lambda_2 - \lambda_6} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{43}^2 \times C_{44}^2}{\lambda_3 - \lambda_4} + \frac{C_{43}^2 \times C_{45}^2}{\lambda_3 - \lambda_5} + \frac{C_{43}^2 \times C_{46}^2}{\lambda_3 - \lambda_6} \right) = \\ &= 0.5336/\beta \quad \Pi_{11} > \Pi_{44} > \Pi_{22} > \Pi_{33} \end{aligned}$$

イオンの反応は C_1 が先行する事が予想される。

更に F_r に就いては、

$$F_1 = \sqrt{3} - P_{12} = 0.8682$$

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23}) = 0.8639$$

$$F_2 = \sqrt{3} - (P_{21} + P_{23} + P_{25}) = \sqrt{3} - 1.5087 = 0.2234$$

$$P_{23} = 2(C_{21}C_{31} + C_{22}C_{32} + C_{23}C_{33}) = 0.4622$$

$$F_3 = \sqrt{3} - (P_{32} + P_{34}) = \sqrt{3} - 1.3093 = 0.4228$$

$$P_{25} = 2(C_{21}C_{51} + C_{22}C_{52} + C_{23}C_{53}) = 0.1826$$

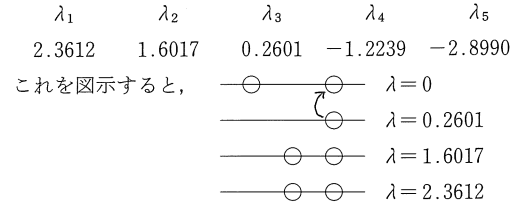
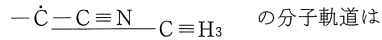
$$P_{34} = 2(C_{31}C_{41} + C_{32}C_{42} + C_{33}C_{43}) = 0.8471$$

$$F_4 = \sqrt{3} - P_{43} = \sqrt{3} - 0.8471 = 0.8850$$

$F_4 > F_1 > F_3 > F_2$ となり、ラジカル的反応は C_4 が先行する事が予想される。

一方、局在化エネルギーを計算すると、

$$L_1^{(E)} \text{ は } \begin{array}{c} >\dot{C}-\dot{C}-C\equiv N \\ | \\ C\equiv H_3 \end{array} \text{ の残余共役系は}$$



$\lambda = 0.2601$ の π 電子は活性化し $\lambda = 0$ に入る。

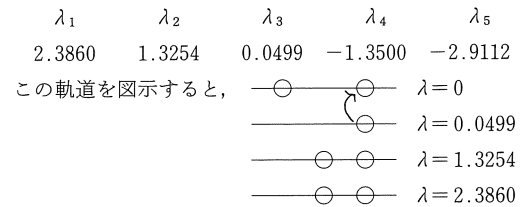
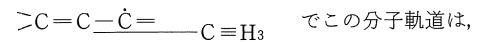
この活性醜合体のエネルギー E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 2.3612\beta + \alpha + 1.6017\beta) + 2\alpha$$

$$\begin{aligned} \text{原系 } E &= 2(\alpha + 2.4012\beta + \alpha + 1.6790 + \alpha + 0.8223\beta) = \\ &= 6\alpha + 9.8050\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_1^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 2.3612\beta + \alpha + 1.6017\beta) + 2\alpha - \\ &- (6\alpha + 9.8050\beta) = -1.8792\beta \end{aligned}$$

$$L_4^{(E)} \text{ は } >C=C-\dot{C}=\dot{N} \quad C\equiv H_3 \text{ の残余共役系は}$$



$\lambda = 0.0499$ の π 電子が活性化され $\lambda = 0$ に入る。

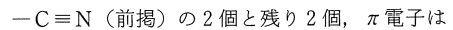
従って、活性醜合体のエネルギー E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 2.3860\beta + \alpha + 1.3254\beta) + 2\alpha$$

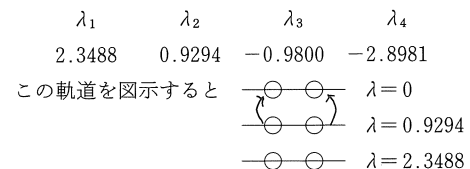
原系 E は前述。

$$\begin{aligned} L_4^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 2.3860\beta + \alpha + 1.3254\beta) + 2\alpha - \\ &- (6\alpha + 9.8050\beta) = -2.3822\beta \end{aligned}$$

$$L_2^{(E)} \text{ は } \begin{array}{c} >\dot{C}-\dot{C}-C\equiv N \\ | \\ C\equiv H_3 \end{array} \text{ の残余共役系は、}$$



$>\dot{C}-\dot{C}-C\equiv H_3$ 内の 2 個。他の 2 個は活性化されて 2α 。この分子軌道は、

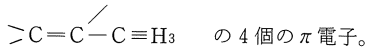


$\lambda = 0.9294$ の 2 つの π 電子は $\lambda = 0$ に活性化される。

従って, $E_x = 2(\alpha + 1.3808\beta) + 2(\alpha + 2.3488\beta) + 2\alpha$
 (-C≡N)

$$L_2^{(E)} = E_x - E = 2(\alpha + 1.3808\beta) + 2(\alpha + 2.3488\beta) + 2\alpha - E = -2.3458\beta$$

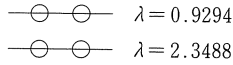
$L_3^{(E)}$ は $\text{>C=C}-\ddot{\text{C}}=\dot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{H}_3$ の残余共役系は



分子軌道は

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
2.3488	0.9294	-0.9800	-2.8981

図示すると, $\lambda = 0$



$-\ddot{\text{C}}=\dot{\text{N}}$ は活性化された π 電子で, 2α

分子軌道は

λ_1	λ_2
1.3808	-0.6208

図示すると, $\lambda = 0$
 $\lambda = 1.3808$

活性醜合体の $E_x = 2(\alpha + 2.3488\beta) + \alpha + 0.9294\beta) + 2\alpha$

$$L_3^{(E)} = E_x - E = -3.2486\beta$$

結局, $L_1^{(E)} < L_2^{(E)} < L_4^{(E)} < L_3^{(E)}$ となり, ラジカル的
 反応性の順位は, $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ となり, F_r では

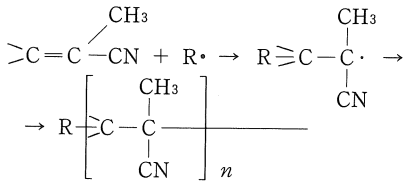
$F_4 > F_1 > F_3 > F_2$ で可成り一致していない。従って
 ラジカル的反応は L_r の方の順位を取るのが適正と考へる。

文献による反応例を挙げると³⁾

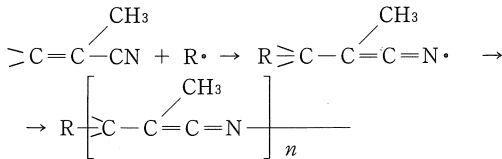
(1) C_1 のラジカル的反応によりラジカル重合。

この重合には 1, 2 型と 1, 4 型が可能。

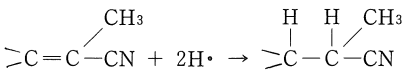
1, 2 型



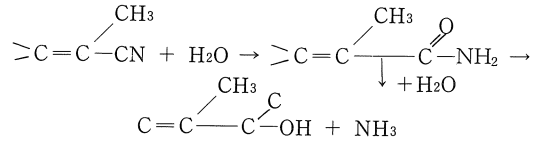
1, 4 型



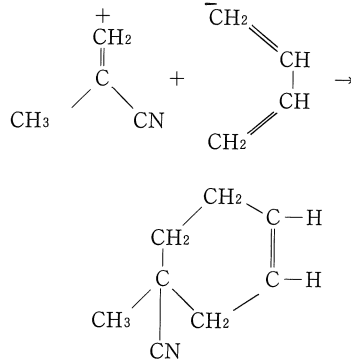
(2) 活性酸素 $\text{H}\cdot$ によりラジカル的反応によりエチル化
 (メタ) シアンを生成。



(3) 加水分解により C_3 の求核的反応で C_3 に O, OH の
 吸収。



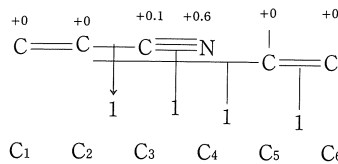
(4) ジエン化合物とディールスアルダー反応で環化。



C_1 の求核的反応による。

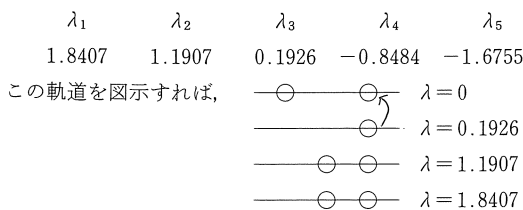
[7] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3-シアノ 1,3-ブタジ
 エン。

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
	2.0035	1.2225	0.6158	-0.3774	-0.8730	-1.8914
C_1	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}
	-0.2949	0.1569	-0.5659	-0.6534	0.1614	-0.3393
C_2	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
	-0.5909	0.1919	-0.3485	-0.2466	-0.1409	0.6418
C_3	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
	-0.4961	-0.3966	0.0056	0.4518	0.4790	-0.4036
C_4	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
	-0.3535	-0.6371	0.3514	-0.4623	-0.3252	0.1620
C_5	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
	-0.3928	0.4742	0.3457	0.1085	-0.5174	-0.4710
C_6	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}
	-0.1961	0.3879	0.5614	-0.2875	0.5926	0.2490

$C_1 \sim C_6$ まで共役系に入っているので f_r は略す。



$\lambda=0.1926$ の π 電子は、活性化されて $\lambda=0$ に入る。

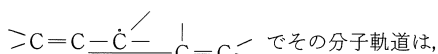
従って活性醜合体の E_* は、

$$E_* = 2(\alpha + 1.8407\beta + \alpha + 1.1907\beta) + 2\alpha$$

$$\begin{aligned} \text{原系 } E &= 2(\alpha + 2.0035\beta + \alpha + 1.2225\beta + \alpha + 0.6158\beta) = \\ &= 6\alpha + 7.6836\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_1^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 1.8407\beta + \alpha + 1.1907\beta) + 2\alpha \\ &- E = -1.6208\beta \end{aligned}$$

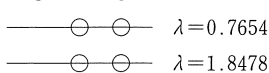
$L_4^{(E)}$ は $\text{>C=C-}\dot{\text{C}}=\dot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{C}$ の残余共役系は、



でその分子軌道は、

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
1.8478	0.7654	0	-0.7654	-1.8478

この軌道を図示すると、



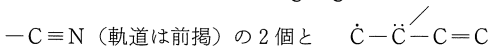
活性醜合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.8478\beta + \alpha + 0.7654\beta) + 2\alpha$$

$$E = 6\alpha + 7.6836\beta$$

$$\begin{aligned} L_4^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 1.8478\beta + \alpha + 0.7654\beta) + 2\alpha - \\ &- E = -2.4572\beta \end{aligned}$$

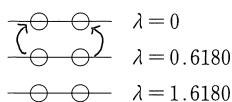
$L_2^{(E)}$ は $\text{C}\equiv\text{N}-\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ の残余共役系は



の分子軌道中の 2 個の π 電子と活性化の 2α 、

その分子軌道は $\lambda_1 \quad \lambda_2 \quad \lambda_3 \quad \lambda_4$
(ブタジエン) $1.6180 \quad 0.6180 \quad -0.6180 \quad -1.6180$

この軌道を図示すれば、



活性醜合体の E_* は

$$E_* = 2(\alpha + 1.3808\beta) + 2(\alpha + 1.6180\beta) + 2\alpha$$

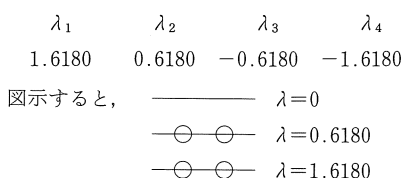
$$(-\text{C}\equiv\text{N})$$

$$\begin{aligned} L_2^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 1.3808\beta) + 2(\alpha + 1.6180\beta) + 2\alpha - \\ &- E = -1.6860\beta \end{aligned}$$

$L_3^{(E)}$ は $\text{>C=C-}\dot{\text{C}}=\dot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{C}$ の残余共役系は、

$\text{>C=C-}\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}$ (ブタジエン) の 4 個の π 電子と
 $\text{C}\equiv\text{N}$ の 2 個の π 電子は活性化し、 2α (軌道略す)

ブタジエンの分子軌道は、



活性醜合体の $E_* = 2(\alpha + 1.6180\beta + \alpha + 0.6180\beta) + 2\alpha$

$$\begin{aligned} L_3^{(E)} = E_* - E &= 2(\alpha + 1.6180\beta + \alpha + 0.6180\beta) + 2\alpha - E \\ &= -3.2116\beta \end{aligned}$$

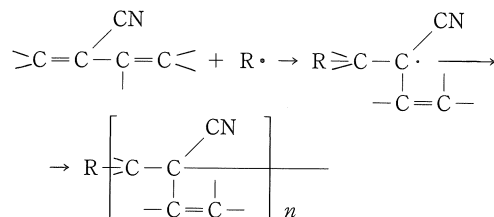
結局、 $L_1^{(E)} < L_2^{(E)} < L_4^{(E)} < L_3^{(E)}$ となり、ラジカル反応性の順位は、 $C_1 > C_2 > C_4 > C_3$ で、一方 F_r は、

$F_1 > F_4 > F_3 > F_2$ で L_r とは一致しない。従ってラジカル反応では L_r の方を採用するのが適正と考えられる。

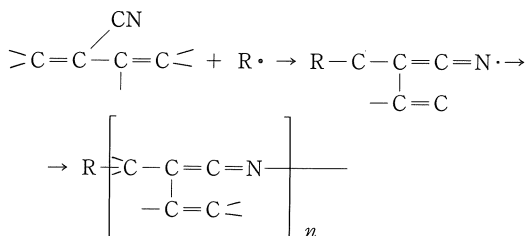
尚共役系は今一つ $\text{C}\equiv\text{N}$
 -C=C-C=C ブタジエン系の共役系に就いても同様に局在化エネルギーの計算が必要であるが省略する。

文献による反応例を挙げると³⁾

(1) C_1 のラジカル反応性によりラジカル重合。1, 2型と 1, 4型が可能。



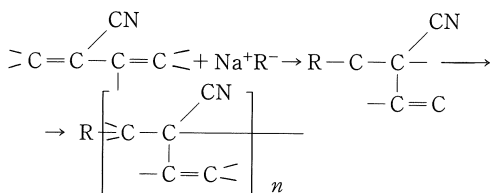
1, 4型



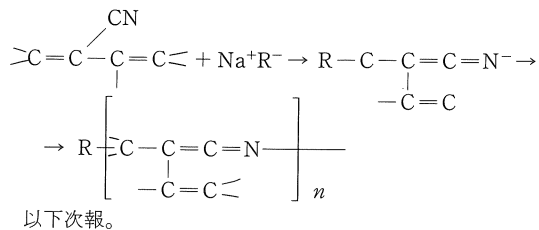
(2) C_1 の求核的反応性によりアニオン触媒 ($\text{Na}^+ \text{R}^-$) を吸収し、アニオン重合。

これにも 1, 2型と 1, 4型が可能。

1, 2型



1, 4型



参考文献

- | 著者 | 書名 | 発行所 |
|-----------------------------|--|---|
| 1. 米沢, 永田,
加藤, 今村,
諸熊 | 量子化学入門(上)
P. 54 | 化学同人 |
| 2. 同上 | 同上 P. 198 | 同上 |
| 3. 化学大辞典編
集委員会 | 化学大辞典 1~10
巻 | 共立出版KK |
| 4. H.J.M. Bowen
etc. | TABLES OF
INTERATOMIC
DISTANCES
AND CONFIGU-
RATION IN
MOLECULES
AND IONS. | LONDON
THE CHEM-
ICAL SOCI-
ETY BURLI-
NGTON
HOUSE WI
1958. |

(受理 昭和59年1月17日)