

P軌道原子中の  $\pi$  電子密度と  
その分子の反応性に就いて (第20報)

浅田 幸作

$\pi$  Electron Densities of the Elements  
Belonging to P-Orbits and Reactivity  
of the Molecules which Contain these Elements

Twentieth Report

Kosaku ASADA

On O=C=N-, CN, Cyclic Amine groups the Prediction about the Property which Preced Ionic Reaction, and caused by the Displacement of Electrons of the Atoms in Molecules, agrees with the Practical Reactions in the Chemical Literatures.

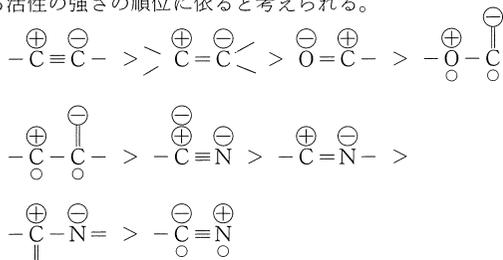
O=C=N-, CN(続), 環状イミン系化合物

筆者は多くの  $\pi$  電子を持つ化合物に就いて行った計算から  $\pi$  電子密度に関する計算値  $\Pi_{rr}$  (自己分極率) の大きい原子が、イオンの反応性を先行する事を予想して実例とよく一致する事を認めた。

一方、 $\pi$  電子の分子内移動<sup>1)</sup>により生じた  $\pi$  電子密度の変化によって、イオンの反応性を先行する位置となる事を認めた。

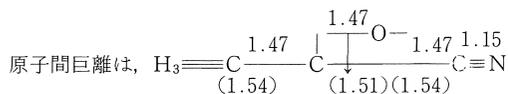
この両者の位置が、一致する場合は問題がないが、一致しない例も可成り認められる。

その場合、何れが先行し易いかは化合物の形によって一律には言い難いが、一般に次の様に  $\pi$  電子の変移による活性の強さの順位に依ると考えられる。

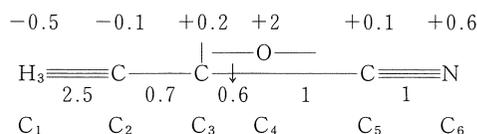


さて本題の O=C=N-, CN の続きを検討。

[26] CH<sub>3</sub>CH(OH)-CN シアン化ヒドリン  $\alpha$  型



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果,  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は,

$f_r$  の値から, C<sub>1</sub> ⊕核的 C<sub>2</sub> ⊕核的 C<sub>3</sub> ⊕核的  
C<sub>4</sub> ⊖電子的 C<sub>5</sub> ⊖電子的 C<sub>6</sub> ⊖電子的

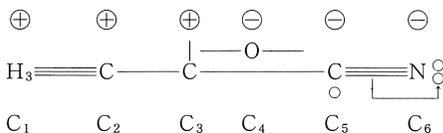
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{66} > \Pi_{55} > \Pi_{33} > \Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{44}$  となり、イオンの反応性は C<sub>6</sub> の位置が先行と予想される。

尚, C<sub>5</sub>C<sub>6</sub> の  $\pi$  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。

$F_r$  の値から,  $F_4 > F_6 > F_1 > F_3 > F_2 > F_5$  となりラジカルの反応性は C<sub>4</sub> の位置が先行と予想される。

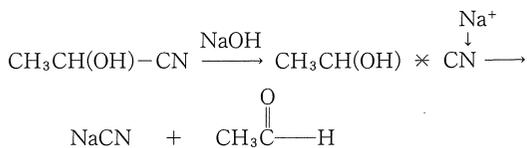
この分子の各原子の極性は,  $f_r$  から,



この分子も前分子同様 C<sub>5</sub>C<sub>6</sub> の  $\pi$  電子が C<sub>6</sub> に変移し C<sub>6</sub> は活性化されて反応が先行すると予想され、実例例に良く一致する。

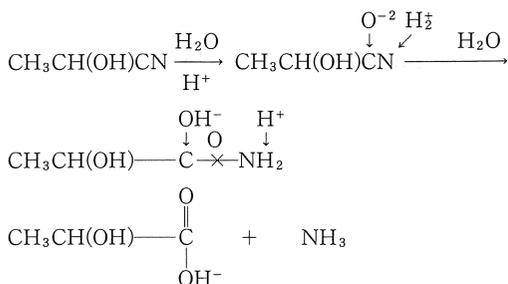
反応の実施例を挙げる<sup>2) 3)</sup>

1) アルカリの作用でシアン化ソーダとアセトアルデヒドに分解。



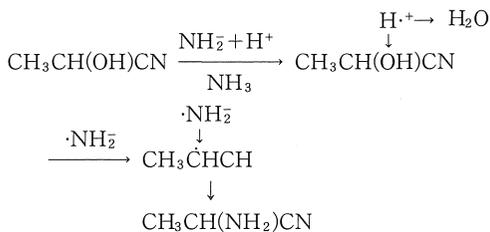
この機構は  $\text{C}_6$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{Na}^+$  を吸収が先行、 $\text{C}_3\text{C}_5$  間を切断。

2) 酸で加水分解するとオキシン酸アミドを、更にオキシン酸を生成。



この機構も  $\text{C}_6$  の  $\ominus$  電子性による  $\text{H}_2^+$  の吸収が先行。

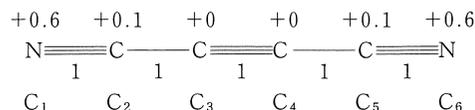
3) アンモニアの作用により、アミノニトリルを生成。



この反応はガス反応でラジカル的に  $\text{C}_4$  へ  $\text{H}^+$  を吸収が先行、 $\text{H}_2\text{O}$  を分離。更に  $\cdot\text{NH}_2$  を吸収。

[27]  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  ジシアンアセチレン  
原子間距離は略す。

パラメーターを次の値で計算。



計算の結果、 $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は、

$f_r$  の値から、 $\text{C}_1 \ominus$  電子的  $\text{C}_2 \oplus$  核的  $\text{C}_3 \ominus$  電子的  
 $\text{C}_4 \ominus$  電子的  $\text{C}_5 \oplus$  核的  $\text{C}_6 \ominus$  電子的

この分子は  $\text{C}_1-\text{C}_3$  と  $\text{C}_6-\text{C}_4$  が対象型。

従って  $\text{C}_1=\text{C}_6$ ,  $\text{C}_2=\text{C}_5$ ,  $\text{C}_3=\text{C}_4$ 。

$\Pi_{rr}$  の値から、 $\Pi_{11}=\Pi_{66} > \Pi_{33}=\Pi_{44} > \Pi_{22}=\Pi_{55}$  となりイオンの反応性は、 $\text{C}_1=\text{C}_6$  の位置が先行と予想される。

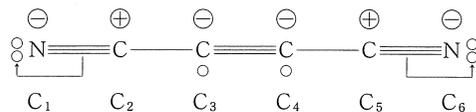
尚、 $\text{C}_3\text{C}_4$  の  $\pi$  電子密度の分散率は100%で大きい。

従ってラジカル的の反応性は強いと予想される。

$F_r$  の値から、 $F_1=F_6 > F_3=F_4 > F_2=F_5$  となりラジ

カル的の反応性も  $\text{C}_1=\text{C}_6$  の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の性格は、 $f_r$  から次の様な活性化が考えられる。

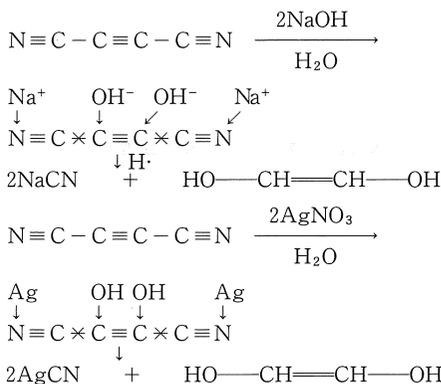


$\text{C}_1\text{C}_2$  及び  $\text{C}_5\text{C}_6$  は  $\pi$  電子の変移によるM効果、E効果のため、 $\text{C}_1\text{C}_6$  は活性化され反応を先行する事が予想され  $\Pi_{rr}$  にも同様に表われている。

一方、 $\text{C}_3\text{C}_4$  はラジカル的の反応性を先行すると自由原子価は示していないが、両側の陰性基により  $\pi$  電子は両側へ引かれるため活性化してラジカル的の反応を先行する性格を持つ事になる。

反応の実施例を挙げると<sup>2) 3)</sup>

1) アルカリで分解し  $\text{NaCN}$  を生成。又  $\text{AgNO}_3$  中で分解すれば  $\text{AgCN}$  を生成。

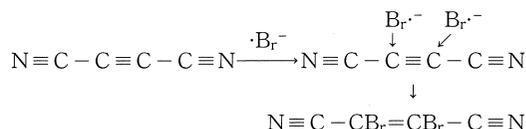


この機構は  $\text{C}_1\text{C}_6$  の  $\ominus$  電子性より  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  の吸収が先行。

2) 濃硫酸では分解しないで溶解する。

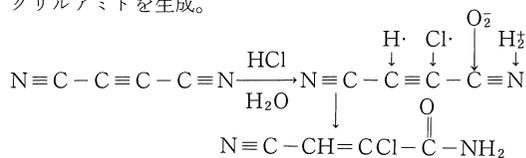
酯体を形成すると考えられる。

3) クロロホルムに  $\text{Br}_r$  を含むエーテル液中では  $\text{Br}_r$  附加物を作る。



この反応はラジカル的の反応で  $\text{C}_4$  へ  $\cdot\text{Br}_r$  の吸収が先行。

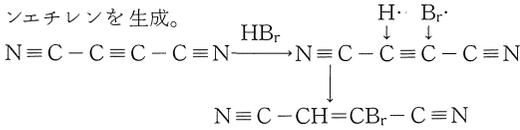
4) 濃塩酸を作用させると  $\alpha$  又は  $\beta$  クロル、 $\beta$  シアンアクリルアミドを生成。



この機構はイオンの反応で  $\text{C}_6$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{H}_2^+$

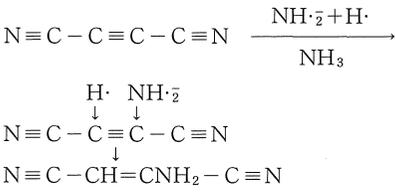
の吸収が先行。更にC<sub>5</sub>の⊕核性によりO<sup>-2</sup>の吸収と、C<sub>4</sub>C<sub>3</sub>ヘラジカル的にCl<sup>·</sup>, H<sup>·</sup>を吸収。

5) 48%のHBr水溶液を作用させるとαBr, αβジシアンエチレンを生成。



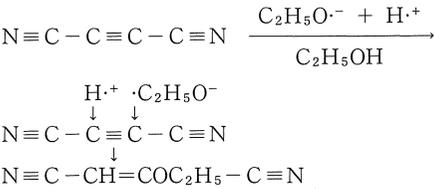
この反応もラジカル的にC<sub>4</sub>ヘラジカル的にBr<sup>·</sup>を吸収が先行。更にC<sub>3</sub>へH<sup>·</sup>を吸収。

6) NH<sub>3</sub>ガスのエーテル液中、Hガスの作用でαアミノジシアンエチレンを生成。



この反応もラジカル的にC<sub>4</sub>へNH<sub>2</sub><sup>·</sup>を吸収が先行。尚、HIの水溶液の作用でもαI, αβジシアンエチレンを生成。式略す。

7) 純アルコールの作用でαエトオキシジシアンエチレンを生成。

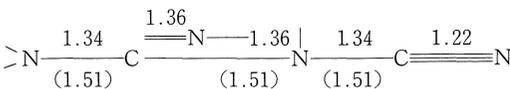


この反応も前6)同様ラジカル的にC<sub>4</sub>へC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>·</sup>を吸収が先行。

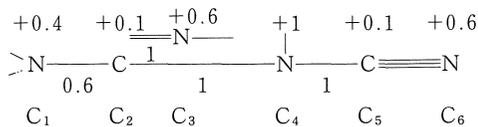
以上3)~7)はイオンの反応よりもラジカル的にC<sub>4</sub>の位置が先行する事が認められる例である。



原子間距離は、



パラメーターを次の値で計算。



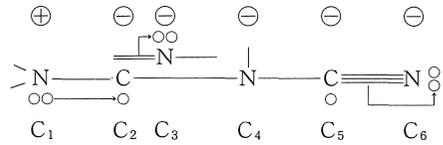
計算の結果、f<sub>r</sub>, Π<sub>11</sub>, F<sub>r</sub>は、

f<sub>r</sub>の値から、C<sub>1</sub>⊕核的 C<sub>2</sub>⊖電子的 C<sub>3</sub>⊖電子的  
C<sub>4</sub>⊖電子的 C<sub>5</sub>⊖電子的 C<sub>6</sub>⊖電子的

Π<sub>rr</sub>の値から、Π<sub>33</sub>>Π<sub>66</sub>>Π<sub>11</sub>>Π<sub>55</sub>>Π<sub>22</sub>>Π<sub>44</sub>となりイオンの反応性はC<sub>3</sub>の位置が先行と予想される。

尚、C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>及びC<sub>5</sub>C<sub>6</sub>のπ電子密度の分散率は、極めて小さい。従ってラジカル的にC<sub>3</sub>へH<sup>·</sup>を吸収が先行と予想される。F<sub>r</sub>の計算は略す。

この分子の各原子の性格は、f<sub>r</sub>から、



C<sub>1</sub>の対電子の一個がC<sub>2</sub>に移動。

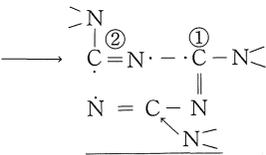
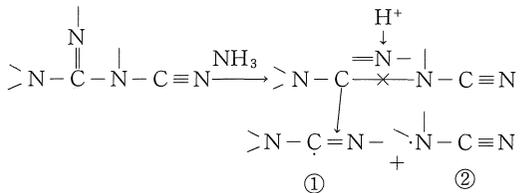
C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>のπ電子はC<sub>3</sub>へ変移。

一方、C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>のπ電子もC<sub>6</sub>へ変移。

この二つの変移ではC<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の方がM効果、E効果が強いと考えられ反応はC<sub>3</sub>の位置が先行する事が予想される。

反応の実施例を挙げると<sup>2) 3)</sup>

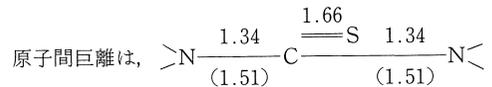
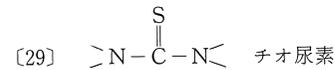
1) オートクレープ中でNH<sub>3</sub>と共に熱するとメラミン其他を生成。



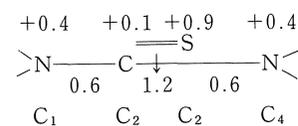
この機構は分解が先行しC<sub>2</sub>C<sub>4</sub>間切断。生じたN-

⊖C=N-の①のラジカルへN-C≡Nの②ラジカル

と結合、環化すると同時に-NH<sub>2</sub>を吸収。



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果、f<sub>r</sub>, Π<sub>rr</sub>, F<sub>r</sub>は、

f<sub>r</sub>の値から、C<sub>1</sub>⊕核的 C<sub>2</sub>⊖電子的 C<sub>3</sub>⊖電子的

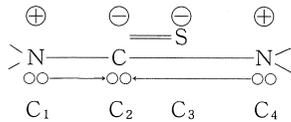


$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{11}=\Pi_{44}>\Pi_{22}>\Pi_{33}$  となりイオンの反応性は,  $C_1=C_4$  の位置が先行と予想される。

尚,  $C_2C_3$  の  $\pi$  電子密度の分極率は小さい。

従ってラジカル反応性は困難と予想される。 $F_r$  の計算略す。

この分子の各原子の性格は,  $f_r$  から,

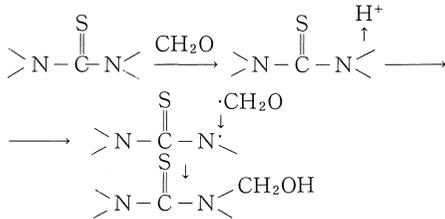


$C_1C_4$  の対電子の一個が共に  $C_2$  へ移動。

この移動は  $C-N$  の変移の逆移動でこの活性化は弱いが反応を先行すると予想される。

反応の実施例を挙げると<sup>2)3)</sup>

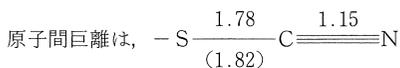
1) 尿素と同様にフォルムアルデヒドを附加しメチロールチオ尿素を生成。



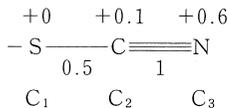
この機構は  $C_1(C_4)$  の  $\oplus$  核性により  $H^+$  を放出し生じたラジカルへ  $\cdot\text{CH}_2\text{O}$  を吸収が先行。

このメチロールチオ尿素はチオ尿素と脱水縮合, この反応を繰返し高分子化する。

[30]  $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$  チオシアン酸



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果,  $f_r, \Pi_{rr}, F_r$  は,

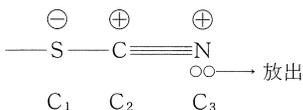
$f_r$  の値から,  $C_1$   $\ominus$  電子的  $C_2$   $\oplus$  核的  $C_3$   $\oplus$  核的。

$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{11}>\Pi_{22}>\Pi_{33}$  となりイオンの反応性は,  $C_1$  の位置が先行と予想される。

尚,  $C_2C_3$  の  $\pi$  電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル反応性は困難と予想。 $F_r$  の計算略す。

この分子の各原子の性格は,  $f_r$  から,



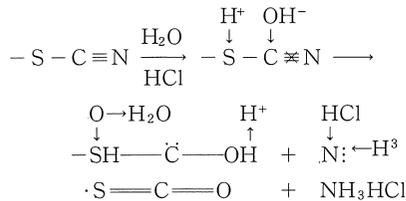
$C_3$  の対電子の一個は放出し,  $C-N$  の  $\pi$  電子は  $C_3$  へ変移していない。

従ってM効果, E効果は表われず  $C_3$  は活性化せず反応も先行しない。

依って反応の先行は  $\Pi_{rr}$  の値から  $C_1$  の位置と予想される。

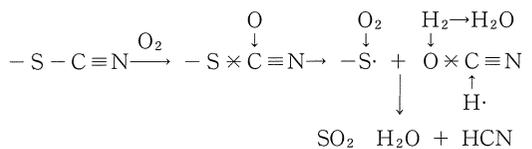
反応の実施例を挙げると<sup>2)3)</sup>

1) 濃塩酸中で加水分解し硫化カルボニルとアンモニウム塩を生成。



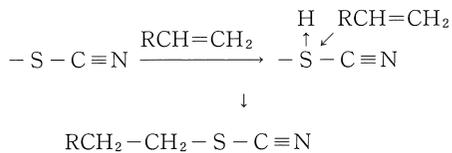
この機構は  $C_1$  の  $\ominus$  電子性により  $H^+$  を吸収が先行。更に  $C_2$  の  $\oplus$  核性により  $\text{OH}^-$  を吸収,  $H^+$  を放出。

2)  $\text{KMnO}_4\text{H}_2\text{O}_2$  で酸化すると,  $\text{HCN}, \text{SO}_2$  を生成。



この機構は分解が先行。

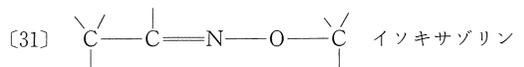
3) 有機エチレン化物と反応し有機化合物のチオシアン化物を生成。



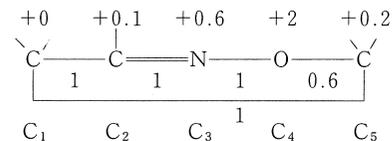
この機構は  $C_1$  の  $\ominus$  電子性により  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  を吸収し  $H^+$  と置換。

CN, OCN 系に類似する  $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$  系を少し例示したが  $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$  と異なり  $-\text{C}\equiv\text{N}$  の変移は生成せず。従ってNにM効果の活性は生じない。

環状イミン系化合物



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果,  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は,  
 $f_r$  の値から,  $C_1 \ominus$  電子的  $C_2 \oplus$  核的  $C_3 \ominus$  電子的  
 $C_4 \oplus$  核的  $C_5 \ominus$  電子的

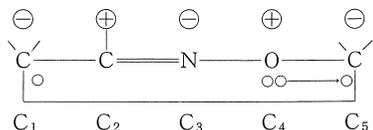
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{55} > \Pi_{33} > \Pi_{11} \approx \Pi_{22} > \Pi_{44}$  となりイ  
 オンの反応性は  $C_5$  の位置が先行と予想される。

尚,  $C_2C_3$  の  $\pi$  電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的の反応性は可能と予想される。

$F_r$  の値から,  $F_4 > F_1 > F_3 \approx F_5 > F_2$  となりラジカル  
 的の反応性は  $C_4$  の位置が先行と予想される。

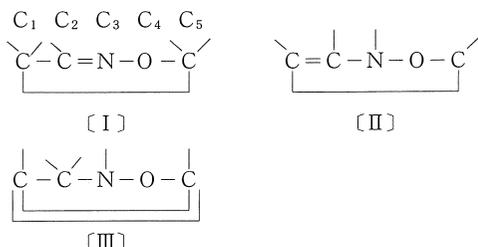
この分子の各原子の極性は,  $f_r$  から,



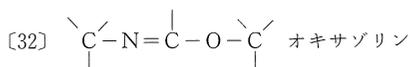
$C_4$  の対電子一個,  $C_5$  へ移動し  $C_4$  は  $\oplus$  核性に,  $C_5$  は  
 $\ominus$  電子性に変性し, M効果によって  $C_5$  は活性化し反応  
 性を先行する事が予想される。

反応の実施例は文献には見出せない。

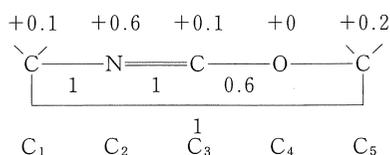
尚, この分子には次の三つの異性体が考えられるが現  
 在は [I] のみが存在すると言われている。



この内 [I] の  $C_1C_5$  のHを酸化してイソオキサゾ  
 ールに変化させる事は下可能と文献では報告されているが  
 その理由は恐らく  $C_1C_5$  は  $\ominus$  電子性 ( $f_r$ ) のため  $H^+$  を  
 放出は困難と考えられるためであろう。



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果,  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は,

$f_r$  の値から,  $C_1 \ominus$  電子的  $C_2 \ominus$  電子的  $C_3 \oplus$  核的  
 $C_4 \oplus$  核的  $C_5 \ominus$  電子的

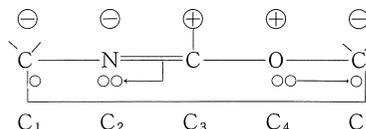
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{55} > \Pi_{33} > \Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{44}$  となりイ  
 オンの反応性は  $C_5$  の位置が先行と予想される。

尚,  $C_2C_3$  の  $\pi$  電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的の反応性は可能と予想される。

$F_r$  の値から,  $F_4 > F_5 > F_3 > F_2 > F_1$  となりラジカル  
 的の反応性は  $C_4$  の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は,  $f_r$  から,

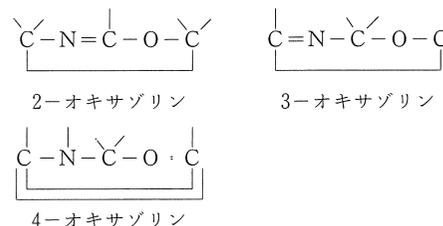


電子の移動は  $C_4$  の対電子の一個  $C_5$  へ移動。

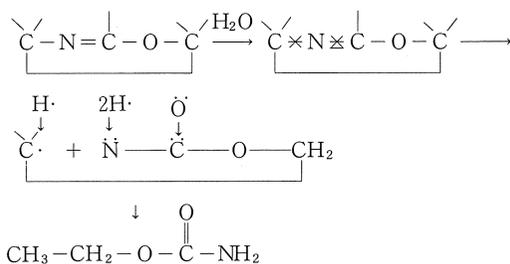
一方,  $C_1$  は電子一個過剰に持つ性質があるが, 電子  
 を出す原子がないためこの移動のための活性化は起きな  
 い。又,  $C_2C_3$  の変移の活性化も弱い。結局,  $C_4C_5$  間  
 の移動により  $C_5$  の  $\ominus$  電子性が反応性を先行すると予想  
 される。

反応の実施例を挙げると<sup>2)</sup>

この分子も次の三つの構造が考えられるがその内 2-  
 オキサゾリンのみが知られている。

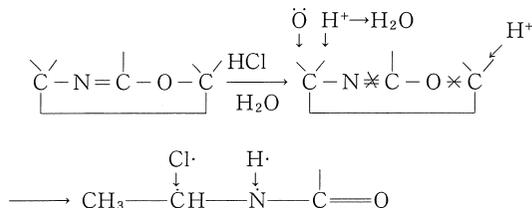


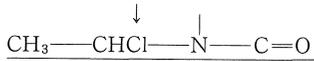
1) 2-オキサゾリンを水と煮沸すると, 2-ホルムアミ  
 ドエタノールを生成。



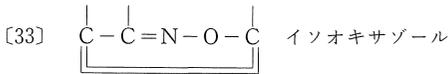
反応機構は高温で  $C_2C_3$  間  $\pi$  結合切断が先行。更に  $C_1$   
 $C_2$  間切断分解後は生じたラジカルによるラジカル的結  
 合により,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$  を生成。

2) HCl を通すと  $\beta$ -クロロエチルホルムアミドを生成

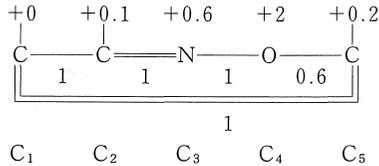




反応機構はC<sub>5</sub>の⊖電子性によりH<sup>+</sup>の吸収が先行。



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果,  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は,

$f_r$  の値から, C<sub>1</sub> ⊖ 電子的 C<sub>2</sub> ⊕ 核的 C<sub>3</sub> ⊖ 電子的  
C<sub>4</sub> ⊕ 核的 C<sub>5</sub> ⊖ 電子的

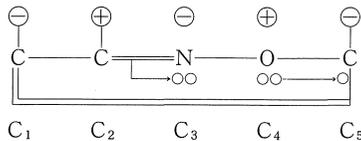
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{55} > \Pi_{33} > \Pi_{22} > \Pi_{11} > \Pi_{44}$  となりイ  
オンの反応性は, C<sub>5</sub> の位置が先行と予想される。

尚, C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> の  $\pi$  電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想される。

$F_r$  の値から,  $F_4 > F_5 > F_1 > F_2 > F_3$  となりラジカル  
的反応性は, C<sub>4</sub> の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は,  $f_r$  から,



電子配置は, 前 [17] オキサゾリンと同一になっている。

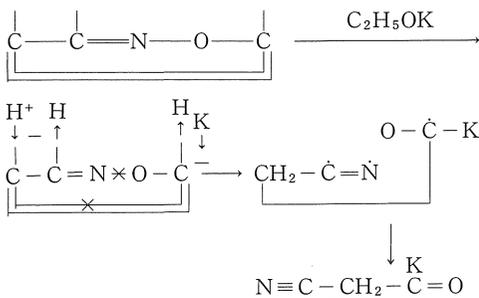
従って電子の移動は, C<sub>4</sub> の対電子一個がC<sub>5</sub>へ移動  
しC<sub>4</sub>は⊕核性, C<sub>5</sub>は⊖電子性に極性化。

一方, C<sub>1</sub>の⊖電子性の電子は収容する原子がなく  
従ってM効果は表われない。

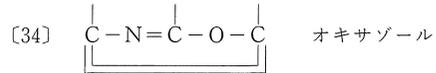
結局, C<sub>4</sub>C<sub>5</sub>間の電子移動のM効果によってC<sub>5</sub>の⊖  
電子性の反応が先行する事が予想される。

反応の実施例を挙げると<sup>2)</sup>

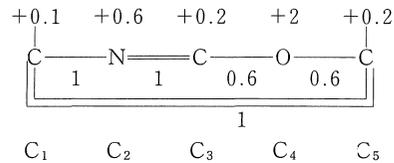
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK を作用するとシアンアセトアルデヒドの  
カリ塩を生成。



反応機構はC<sub>5</sub>の⊖電子性によりK<sup>+</sup>の吸収とH<sup>+</sup>と  
の置換が先行。



パラメーターを次の値で計算。



計算の結果,  $f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ ,  $F_r$  は,

$f_r$  の値から, C<sub>1</sub> ⊖ 電子的 C<sub>2</sub> ⊕ 核的 C<sub>3</sub> ⊕ 核的  
C<sub>4</sub> ⊕ 核的 C<sub>5</sub> ⊖ 電子的

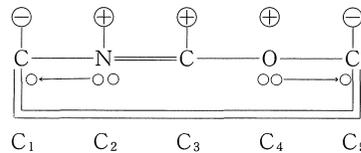
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{55} \approx \Pi_{33} > \Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{44}$  となりイ  
オンの反応性はC<sub>5</sub>の位置が先行と予想される。

尚, C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の $\pi$ 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想される。

$F_r$  の値から,  $F_4 > F_5 > F_3 \approx F_1 > C_2$  となりラジカル  
的反応性は, C<sub>4</sub>の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の極性は,  $f_r$  から,



電子の移動はC<sub>2</sub>の対電子の一個がC<sub>1</sub>へ移動。

一方, C<sub>4</sub>の対電子の一個がC<sub>5</sub>へ移動。

この二つの移動の内C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>は, C→Nの移動の逆にな  
りこの活性化は弱く, 従って反応性も弱い。これに対  
しC<sub>4</sub>→C<sub>5</sub>の移動は活性化が強くM効果, E効果が強く  
表われ反応性を先行すると予想される。

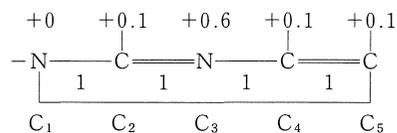
反応の実施例を挙げると<sup>2)</sup>

この分子は揮発性で比較的不安定で分解し易く塩化合物  
も分解し易いがHgCl<sub>2</sub>の塩は比較的稳定な錯化合物  
を作る。

従って反応も困難で文献も殆んどない。



パラメーターを次の値で計算。



$f_r$  の値から,  $C_1 \oplus$ 核的  $C_2 \oplus$ 核的  $C_3 \oplus$ 核的  
 $C_4 \ominus$ 電子的  $C_5 \ominus$ 電子的

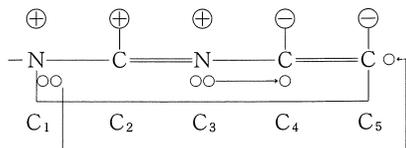
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{22} > \Pi_{44} > \Pi_{33} > \Pi_{55} > \Pi_{11}$  となりイ  
 オンの反応性は  $C_2$  の位置が先行と予想される。

尚,  $C_4C_5$  の  $\pi$  電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

$F_r$  の値から,  $F_5 > F_2 > F_4 > F_1 > F_3$  となりラジカル  
 的反応性は  $C_5$  の位置が先行と予想される。

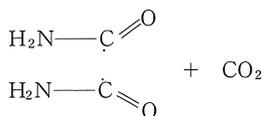
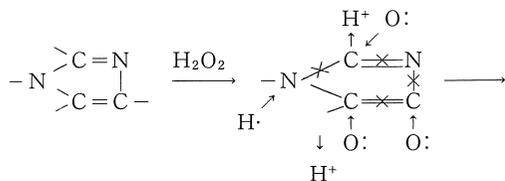
この分子の各原子の性格は,  $f_r$  から,



$C_1$  及び  $C_3$  の対電子の一個が  $C_5$  及び  $C_4$  へ移動, 従  
 って  $C_5$  及び  $C_4$  は活性化され反応を先行すると予想さ  
 れ  $C_4$  と  $C_5$  はラジカル的反応性を先行と予想, 又  $C_2$   
 は両側へ電子を引かれ活性化。

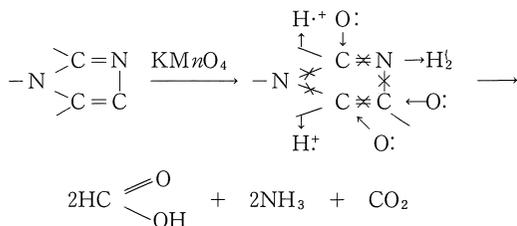
反応の実施例を挙げると<sup>2) 3)</sup>

1) 3%  $H_2O_2$  を作用させるとオキサミッドを生成。



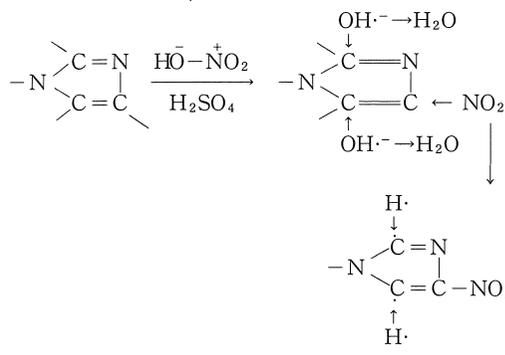
この機構はラジカル的反応性により  $C_5$  へ  $\ddot{O}$  を吸収が  
 先行,  $C_1C_2$  間,  $C_2C_3$  間,  $C_4C_5$  間を切断。

2)  $KMnO_4$  の作用でギ酸と  $CO_2$  等を生成。



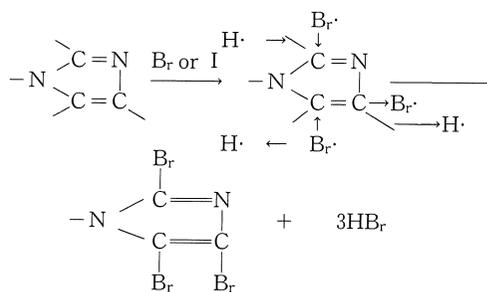
この機構もラジカル的反応性により  $C_5$  へ  $\ddot{O}$  を吸収が  
 先行。更に殆んど結合が切断。

3) 混酸 ( $HNO_3$  /  $H_2SO_4$ ) の作用でチトロイミダゾールを生  
 成。



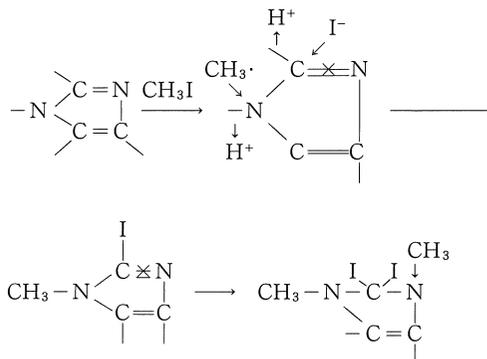
この機構もラジカル的に  $C_5$  へ  $\cdot OH^-$  を吸収,  $H_2O$  を  
 分離が先行。更に  $C_4$  へ  $NO_2$  を吸収。

4)  $Br_2$  又は  $I_2$  を作用させると 2,4,5- $Br$  又は 2,4,5- $I$  イミダ  
 ゴールを生成。

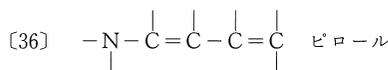


この機構もラジカル的に  $C_5$  へ  $Br\cdot$  又は  $I\cdot$  を吸収が先  
 行,  $H^+$  と置換。更に  $C_4$ ,  $C_2$  も同様に  $Br\cdot$  と  $H\cdot$  の置換

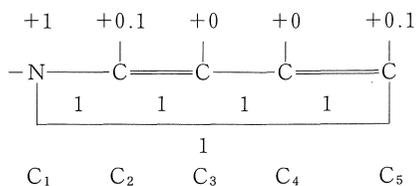
5) メチル化剤を作用させると 1 メチル又は, 1, 3 メ  
 チルイミダゾールを生成。



この機構はイオンの反応性により  $C_2$  へ  $I^-$  を吸収が先  
 行。更に  $C_1$  の  $H^+$  を放出, 生じたラジカルへ  $\cdot CH_3$  を  
 吸収。更に  $C_2$  へ  $I^-$  を  $C_2C_3$  間,  $\pi$  結合切断  $C_3$  へ  $\cdot CH_3$   
 を結合。



パラメーターを次の値で計算。



$f_r$  の値から,  $C_1$  ⊕核的  $C_2$  ⊖電子的  $C_3$  ⊖電子的  
 $C_4$  ⊖電子的  $C_5$  ⊖電子的

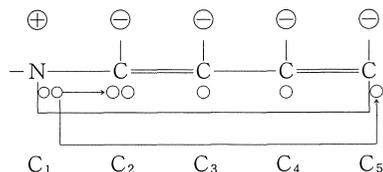
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{22} = \Pi_{55} > \Pi_{33} = \Pi_{44} > \Pi_{11}$  となりイオンの反応性は,  $C_2 = C_5$  の位置が先行と予想される。

尚,  $C_2C_3$  及び  $C_4C_5$  は対象型でありこの  $\pi$  電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は可能と予想される。

$F_r$  の値から,  $F_2 = F_5 > F_1 > F_3 = F_4$  となりラジカル反応性も  $C_2 = C_5$  の位置が先行と予想される。

又  $C_1$  は両側の  $\pi$  電子の押出しにより活性化しラジカル反応性が強くなる事が予想される。この分子の各原子の性格は,  $f_r$  から,



$C_1$  の対電子の一個が  $C_2$  に移動。この移動は  $C_5$  への移動も可能で結局,  $C_2C_5$  は同様に活性化され反応性が先行する事が予想される。

反応の実施例を挙げると<sup>2) 3)</sup>

殆んど反応が  $C_2$  又は  $C_5$  の ⊖電子的反応が先行するか又は  $C_1$  の位置が電子の押出しにより活性化されラジカル反応が先行する例が多く認められる。

詳細は紙数の関係で省略するが, 例えば,

$C_1$  へ金属カリウムの吸収。

グリニヤール試薬による  $C_1$  へ  $MgI$  塩の生成。

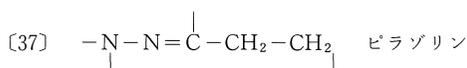
ピロールの  $K$  塩に  $CH_3I$  によって  $CH_3$  化。

ピロールの  $MgI$  塩へ  $CO_2$  の作用でピロール 2-カルボン酸の生成 ( $C_1$  が閉じられ  $C_2$  へ吸収)。

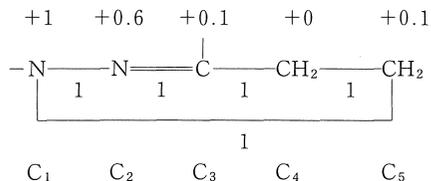
ピロールの  $K$  塩に  $CHCl_3$  の作用で 2-ホルミンピロールの生成 ( $C_1$  が閉じられ  $C_2$  へ吸収)。

$Cl$  又は  $Br$  の作用で 2,3,4,5-テトラ  $Cl$  又は  $Br$  ピロールを生成 (ラジカル的に  $C_2C_5$  へ吸収)。

以下省略。



パラメーターを次の値で計算。

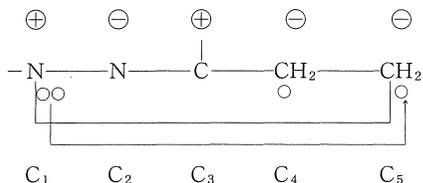


$f_r$  の値から,  $C_1$  ⊕核的  $C_2$  ⊖電子的  $C_3$  ⊕核的  
 $C_4$  ⊖電子的  $C_5$  ⊖電子的

$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{55} > \Pi_{33} > \Pi_{22} = \Pi_{44} > \Pi_{11}$  となりイオンの反応性は  $C_5$  の位置が先行と予想される。

尚,  $C_2C_3$  の  $\pi$  電子密度の分散率はラジカル反応性の可能な範囲内にある。

$F_r$  の値から,  $F_5 > F_2 > F_1 > F_3 > F_4$  となりラジカル反応性は  $C_5$  の位置が先行と予想される。この分子の各原子の性格は,  $f_r$  から,

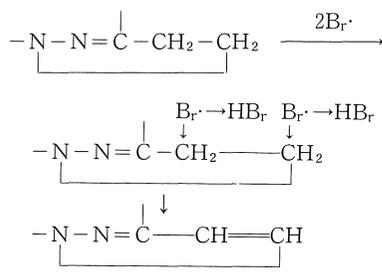


$C_1$  の対電子の一個が  $C_5$  に移動。

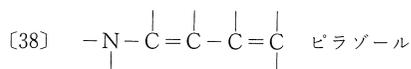
この移動は  $C \rightarrow N$  の逆移動の変移で  $C_5$  の活性化は弱いがラジカル反応性が先行すると予想。

反応の実施例を挙げると<sup>3)</sup>

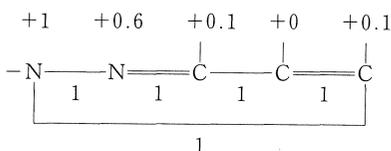
クロロホルム中で  $Br$  を作用させるとピラゾールを生成。



この機構はラジカル反応性により  $C_5$  へ  $Br$  を吸収が先行,  $HB_r$  を分離。更に  $C_4$  へ  $Br$  を吸収し  $HB_r$  を分離。



パラメーターを次の値で計算。



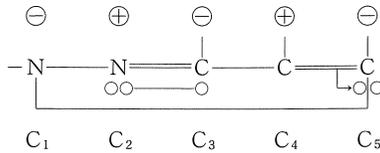
C<sub>1</sub> C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> C<sub>4</sub> C<sub>5</sub>  
 $f_r$  の値から, C<sub>1</sub> ⊖ 電子的 C<sub>2</sub> ⊕ 核的 C<sub>3</sub> ⊖ 電子的  
 C<sub>4</sub> ⊕ 核的 C<sub>5</sub> ⊖ 電子的

$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{55} > \Pi_{33} \approx \Pi_{22} > \Pi_{44} > \Pi_{11}$  となりイオンの反応性は C<sub>5</sub> の位置が先行と予想される。

尚, C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> の π 電子密度の分散率は大きい。  
 従ってラジカル的反應性は可能と予想される。

F<sub>r</sub> の値から, F<sub>1</sub> > F<sub>5</sub> > F<sub>3</sub> > F<sub>2</sub> > F<sub>4</sub> となりラジカル的反應性は C<sub>1</sub> の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の性格は,  $f_r$  から,



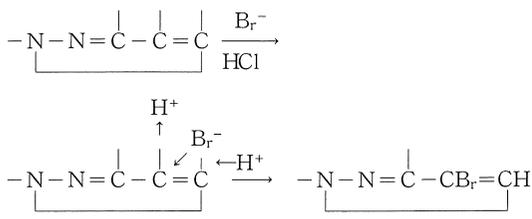
C<sub>2</sub> の対電子の一個が C<sub>3</sub> へ移動。

この移動は C→N 変移の逆移動で C<sub>3</sub> の活性化は弱い。

一方, C<sub>4</sub>→C<sub>5</sub> の変移は強く C<sub>5</sub> は反応を先行する事が予想される。

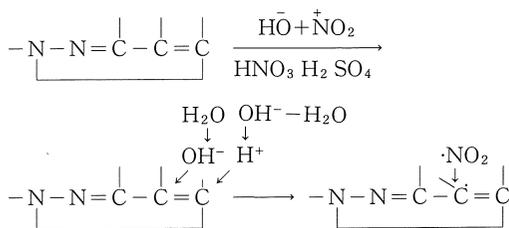
反応の実施例を挙げると<sup>2) 3)</sup>

1) HCl 中で Br<sub>r</sub> を作用させると 4-Br ピラゾールを生成。



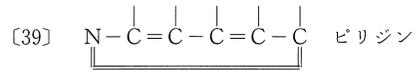
この機構は C<sub>5</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup>(HCl) の吸収が先行。更に C<sub>4</sub> の ⊕ 核性により Br<sub>r</sub><sup>-</sup> の吸収 H<sup>+</sup> と置換。

2) 混酸を作用させると 4-ニトロピラゾールを生成。

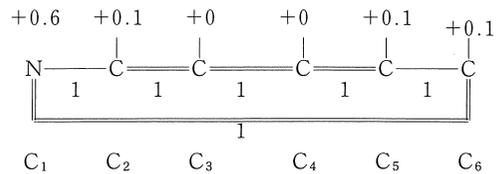


この機構は C<sub>5</sub> の ⊖ 電子性により H<sup>+</sup> を吸収。更に OH<sup>-</sup> を吸収, H<sub>2</sub>O を分離が先行。続いて C<sub>4</sub> の ⊕ 核性により OH<sup>-</sup> を吸収, H<sub>2</sub>O を分離, ラジカルを生じ NO<sub>2</sub> を吸収。

3) パラジウム触媒でラジカル的に H<sub>r</sub> を C<sub>1</sub> が吸収し, C<sub>2</sub> に移動し, C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> の π 結合切断。式は略す。



パラメーターを次の値で計算。



$f_r$ ,  $\Pi_{rr}$ , F<sub>r</sub> は,

$f_r$  の値から, C<sub>1</sub> ⊕ 核的 C<sub>2</sub> ⊖ 電子的 C<sub>3</sub> ⊖ 電子的  
 C<sub>4</sub> ⊕ 核的 C<sub>5</sub>=C<sub>3</sub> C<sub>6</sub>=C<sub>2</sub>

この分子は C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> の両側対象型で C<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>=C<sub>5</sub> となる。

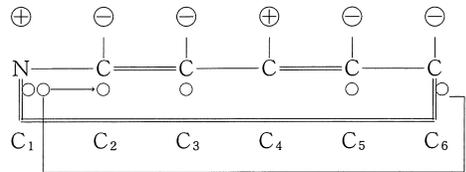
$\Pi_{rr}$  の値から,  $\Pi_{22} = \Pi_{66} \approx \Pi_{44} \approx \Pi_{33} = \Pi_{55} > \Pi_{11}$  となりイオンの反応性は, C<sub>2</sub>=C<sub>6</sub> の位置が先行と予想。

尚, C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>) の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反應性は可能と予想される。

F<sub>r</sub> の値から, F<sub>1</sub> > F<sub>2</sub>=F<sub>6</sub> ≈ F<sub>4</sub> ≈ F<sub>3</sub>=F<sub>5</sub> となりラジカル的反應性は C<sub>1</sub> の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の性格は,  $f_r$  から,



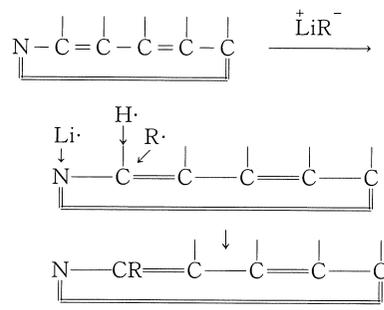
C<sub>1</sub> の対電子の一個が C<sub>6</sub> へ移動。

この移動は N=C で活性化の力は弱い。

一方, C<sub>1</sub> の対電子の一個は, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> へも移動は同様に活性化し得るが C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> の移動よりも活性化の力は弱い。従って反応性の先行は C<sub>6</sub> の位置の予想される。

反応の実施例を挙げると<sup>2) 3)</sup>

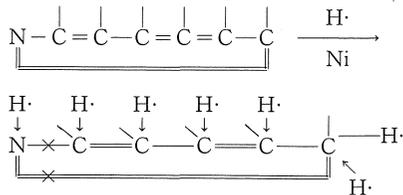
1) Li アルキルを作用させると 2 アルキルピリジンを生成。



この機構はラジカル的に C<sub>1</sub> へ Li, C<sub>2</sub> へ R<sub>r</sub> を吸収が

先行, H $\cdot$  置換。

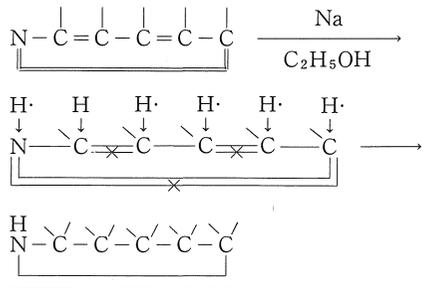
2) Ni 触媒でHにより還元するには300°C附近の高温が必要でペンタンとNH $_3$ を生成。



この機構もラジカルの反応でC $_1$ へH $\cdot$ の吸収が先行, C $_1$ C $_2$ , C $_1$ C $_6$ 間切断。

3) 濃HI液を300°Cで作用すると還元されてペンタンとNH $_3$ を生成。2)と同様, 式は略す。

4) Naとエタノール沸騰水を作用させるとピペリジンを生成。



この機構もラジカルの反応でC $_1$ へH $\cdot$ の吸収が先行。外に多くの反応あり, 省略。

参考文献

著者	書名	発行所
1) 井本 稔	有機電子論 (I)	共立出版K.K.
2) 化学大辞典 編集委員会	化学大辞典 1~10巻	同上
3) Beilstein	Handbuch Der Organischen Chemie Vierte Auflage	Deutschen Chemischen Gesellschaft

(受理 昭和62年1月25日)