愛知工業大学研究報告
第22号B　昭和62年

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21報）

浅　田　幸　作

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

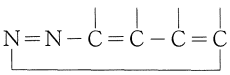
Twenty-oneth Report

Kosaku ASADA

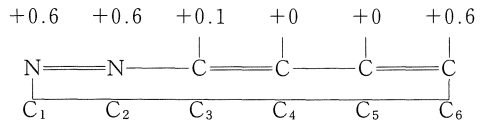
First Part
On the Cyclic Amine Groups (Continued from the Last Report)
The Prediction as to the Property of Preceding Ionic Reaction, and of causing it by the Displacement of Electrons of the Atoms in Molecules, agrees with the Practical Reactions in the Chemical Literatures.
Second Part
On the Vinyl Halogen groups
The Property to preceede the Ionic or Radical Reactions of Vinyl Halogen groups is not gravely caused by the Displacement of the Electrons of the Atoms in Molecules.

第一節環状イミン系化合物の続き

節報から数多くのOCN，CN系に続いて環状イミン系の化合物に就いて。

〔40〕　  　ピリタジン

パラメーターを次の値で計算。



f_r の値から，C_1 ⊕ 核的　$C_2=C_1$　C_3 ⊖ 電子的
C_4 ⊕ 核的　$C_5=C_4$　$C_6=C_3$

この分子は $C_1=C_2$，$C_3=C_6$，$C_4=C_5$ と対象型。

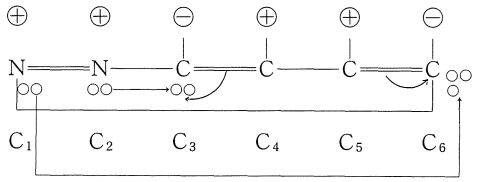
Π_{rr} の値から，$\Pi_{44}=\Pi_{55}\fallingdotseq\Pi_{33}=\Pi_{66}\fallingdotseq\Pi_{11}=\Pi_{22}$。全原子同値に近くイオン的反応性は全原子殆んど同じ強さが予想されるのが特質である。

尚，C_1C_2 の π 電子密度の分散率は100%。

従ってラジカル的反応性は強いと予想される。

F_r の値から，$F_1=F_2>F_4=F_5\fallingdotseq F_3=F_6$ となりラジカル的反応性は $C_1=C_2$ 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_1C_2 の対電子の一個が C_1 は C_6 へ C_2 は C_3 へ移動この移動はC→N移動の逆移動で，その活性化による反応力は弱い方である。

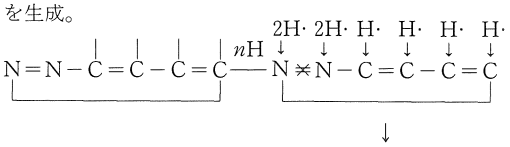
一方，C_4C_3 及び C_5C_6 の π 電子変移[1]による C_3，及び C_6 の活性化力は可成り大きいと考えられる。

従って C_3C_6 は電子を受取った側 C_1C_2，C_4C_5 は電子を取去られた側として共に活性化されている。

結局，C_1-C_6 全部の位置が活性され反応を先行と予想される。

反応の実施例を挙げると[2]

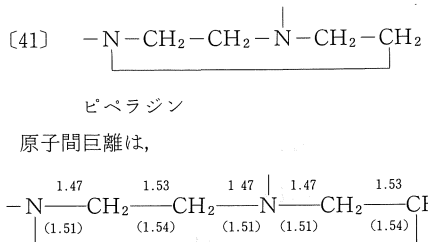
Naとエタノールで還元するとテトラエチレンジアミンを生成。



↓

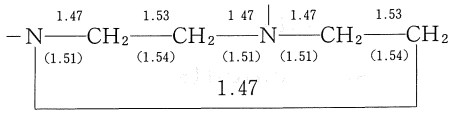
$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

この機構はラジカル的反応性により C_1C_2 へ H· を吸収が先行，C_1C_2 間切断。

〔41〕 

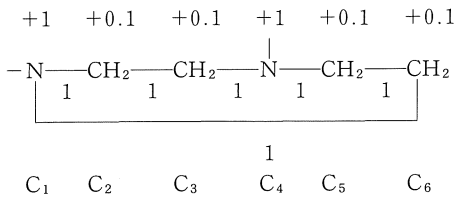
ピペラジン

原子間巨離は，



π 電子が何%か存在する事が認められる。

パラメーターを次の値で計算。



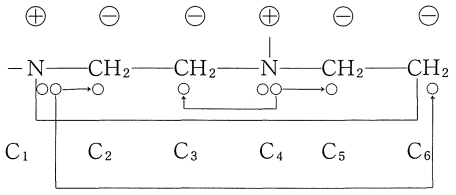
f_r の値から，C_1 ⊕ 核的　C_2 ⊖ 電子的

$C_3=C_2=C_5=C_6>C_4=C_1$

Π_{rr} の値から，$\Pi_{22}=\Pi_{33}=\Pi_{55}=\Pi_{66}>\Pi_{11}=\Pi_{44}$ となりイオン的反応性は $C_2=C_3$，C_5C_6 の位置が先行と予想される。

F_r の値から，$F_1=F_4\fallingdotseq F_2=F_3=F_5=F_6$ となりラジカル的反応性は全原子殆んど同じ強さで僅かに $C_1=C_4$ 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，

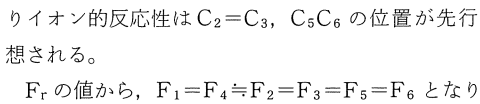


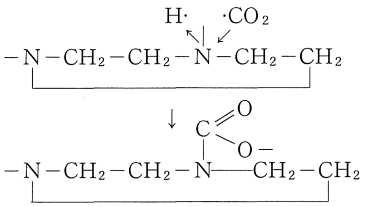
C_1 及び C_4 の対電子の一個が C_1 は C_2 又は C_6 へ移動，C_4 は C_3 又は C_5 へ移動。

この移動は前分子同様 N→C で C→N の逆移動で活性化した効果は弱い方と考えられるが，一応全原子が活性化され反応を先行する力を持つ事が予想される。

反応の実施例を挙げると[2) 3)]

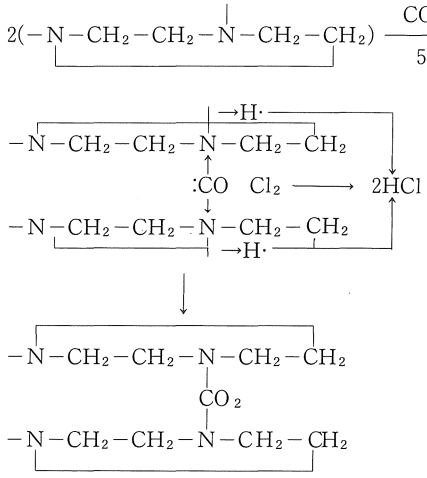
1）alc. 液中で CO_2 を通すとピペラジンの N－カルボン酸を生成。





この機構はラジカル的反応性により C_4 へ ·CO_2 を吸収，H· と置換。

2）ホスゲン ($COCl_2$) と空気中で 50°C で反応させるとカルボニルジピペラジンを生成。



この機構もラジカル的に C_4 の二分子へ :CO を吸収，2H· と置換。

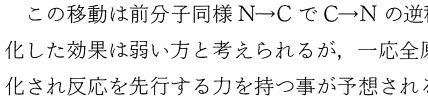
此外多数の反応，例えば，

CS_2 と alc. 液中でピペラジンの N－チオカルボン酸の生成もラジカル的に C_4 へ :CS の吸収。

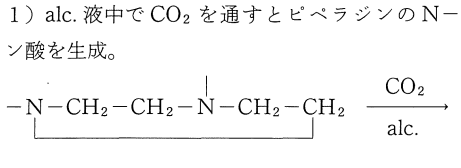
又，CH_3CO，CH_2CO_2R の作用でピペラジン NN'－ジカルボン酸エステルの生成もラジカル的反応で C_4 へ，·CO_2R の吸収。

又，イサチンの作用でベンゾイールホルミールピペラジンの生成も同様，C_1C_4 へラジカル的反応。

尚又メチル化剤と煮沸させジメチルピペラジンの生成も C_1C_4 へのラジカル的反応，詳細は略す。

〔42〕  ピロリドン (2)

パラメーターを次の値で計算。



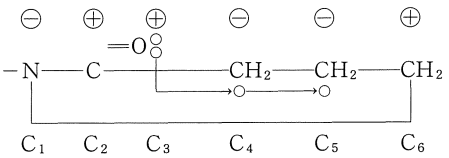
C_1　C_2　C_3　C_4　C_5　C_6

f_r の値から，C_1 ⊖電子的　C_2 ⊕核的　C_3 ⊕核的
C_4 ⊖電子的　C_5 ⊖電子的　C_6 ⊕核的

Π_{rr} の値から，$\Pi_{44}>\Pi_{55}>\Pi_{66}>\Pi_{11}>\Pi_{33}>\Pi_{22}$ となりイオン的反応性は C_4 の位置が先行と予想。

F_r の値から，$F_3>F_4>F_1>F_6>F_2>F_5$ となりラジカル的反応性は C_3 の位置が先行と予想される。

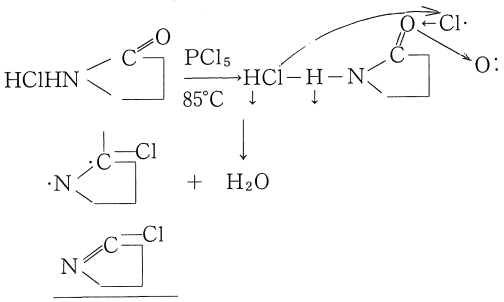
この分子の各原子の性格は，f_r から，



C_3 の対電子の一個が C_4 へ，更に C_5 へ移動も可能。この移動で C_4，C_5 は活性化され反応の先行を予想。又 C_3 も電子を失ない反応性を増す効果を得て反応を先行する事が予想される。

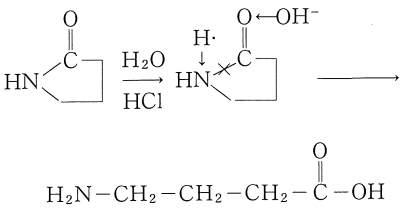
反応の実施例を挙げると[2) 3)]

1）この塩酸塩に PCl_5 を85°Cで作用させると 2Cl−Δ'-ピロリドンを生成。



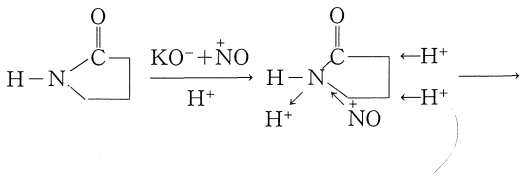
この機構はラジカル的に C_3 へ ·Cl を吸収，Ö と置換が先行。更に H_2O を生成分離，C_1 と C_2 のラジカル結合。

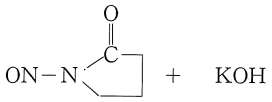
2）濃塩酸液と加熱するとγアミノ酪酸を生成。



この機構も，高温でラジカル的に C_3 へ ·OH を吸収が先行。この反応はイオン的反応性も含まれる。

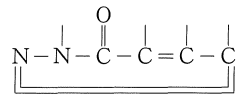
3）希 HCl 溶液中 0 °C で KNO_2 を作用させると N-NO−ピロリドン(2)を生成。





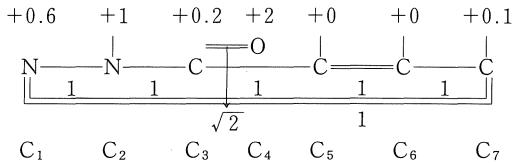
この機構は C_1 の⊖電子性により $\overset{+}{N}O$ と H^+ の置換。（尚，C_4C_5 の⊖電子性は，酸 (H^+) により閉じられたため）外に多数ラジカル的に C_3 の位置，又イオン的に C_1 の位置の反応が認められるが略す。

〔43〕



ピリタゾン

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

f_r の値から，C_1 ⊕核的　C_2 ⊕核的　C_3 ⊖電子的
C_4 ⊖電子的　C_5 ⊖電子的　C_6 ⊕核的
C_7 ⊖電子的

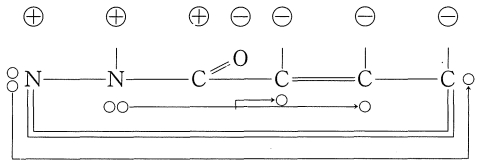
Π_{rr} の値から，$\Pi_{11}>\Pi_{55}>\Pi_{77}\fallingdotseq\Pi_{66}>\Pi_{22}>\Pi_{33}>\Pi_{44}$ となりイオン的反応性は C_1 の位置が先行と予想される。

尚，C_5C_6 のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応は強いと予想される。

F_r の値から，$F_4>F_5>F_7>F_2>F_1>F_6>F_3$ となりラジカル的反応性は，C_4 の位置が先行と予想される。

この分子の各原子の性格は，f_r から，



C_1　C_2　C_3　C_4　C_5　C_6　C_7

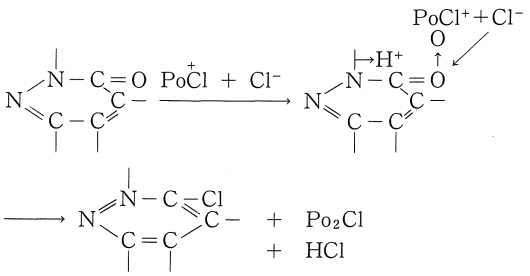
C_1 の対電子の一個が C_7 へ移動。

C_2 の対電子の一個 C_5，C_6 へ（途中原子を通過して）従って C_1C_2，$C_7C_5C_6$ に電子の授受があり，どの原子が最も多くの活性化力を特つかは検討を要するが Π_{rr} の値の大きい位置が先行する事はそれだけの理由がある事と考えられる。

取敢えず，C_1 の Π_{rr} が最も大きい値を持つのでイオン的反応は此の位置が先行すると予想する事は妥当と考えられる。

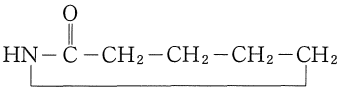
反応の実施例を挙げると[2)]

$PoCl_2$ を加えて湯煎上で加熱すると 3−Cl ピリタジンを生成。

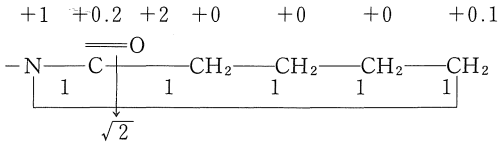


機構はC_4のラジカル的反応性（⊖電子性も）により$PoCl\cdot^{+}$を吸収，O^{-2}と置換が先行，PoClはO^{-2}を吸収し分離，生じたC_3のラジカルへ·Clを吸収。

一方，C_2はH^{+}を放出。

〔44〕  ピペリドン(2)

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⊕核的　C_6⊖電子的　C_7⊕核的

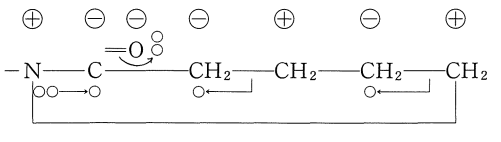
Π_{rr}の値から，$\Pi_{44}>\Pi_{77}>\Pi_{66}\fallingdotseq\Pi_{55}>\Pi_{11}>\Pi_{22}>\Pi_{33}$となりイオン的反応性は$C_4$の位置が先行と予想される。

尚，C_2C_3のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

F_rの値から，$F_3>F_4>F_6>F_1>F_7>F_5>F_2$となりラジカル的反応性は$C_3$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，

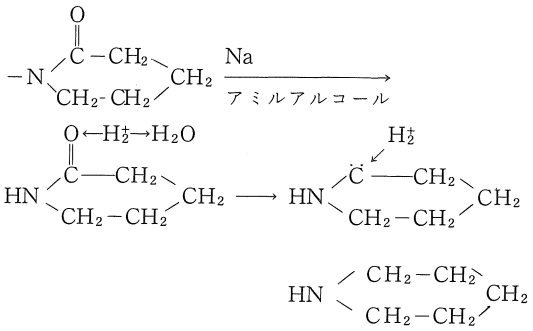


C_1の対電子の一個がC_2へ移動。この移動により更にC_3へ電子の移動が強いと考えられる。

一方，C_5C_4間のπ電子の変移，C_7C_6の変移は共に量的に少ない（$C_4C_5C_6C_7$はπ電子量は極めて少ないため）。

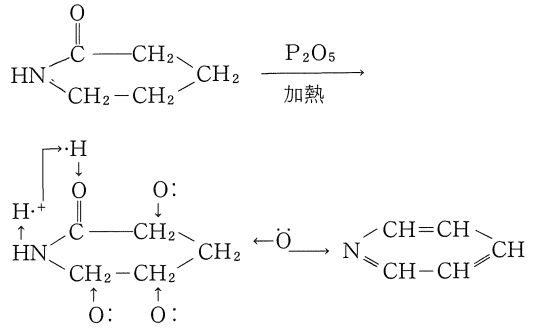
反応の実施例を挙げると[2)3)]

1）Naとアミルアルコーの沸騰液中で作用させると還元されてピペリジンを生成。



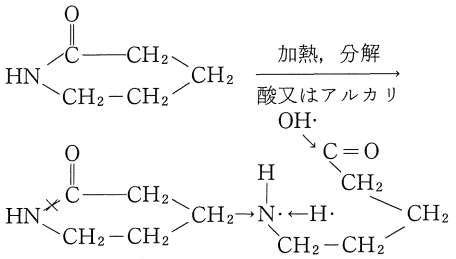
この機構は高温のラジカル的反応でC_3へ2H·を吸収H_2Oを分離が先行。

2）P_2O_5と加熱すると酸化されピリジンを生成。



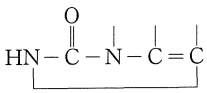
この機構も1）同様C_3へラジカル的にH·（C_1から放出）を吸収が先行。

3）強い酸又はアルカリと共に煮沸するとδアミノ-n-バレリアン酸を生成。

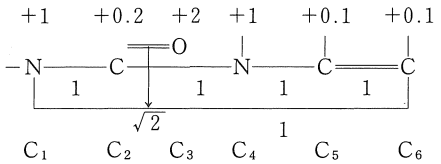


この機構はC_1C_2間切断，生じたラジカルへC_1はH·をC_2へ·OHを吸収。

尚このアミノ醸は，更に脱水縮合して重縮合を繰返し高分子化するが炭素数によって可成り難易がありバレリアン醸では困難の様で触媒，温度，圧力等の条件によっては可能となる場合あり。

〔45〕  2－イミダゾロン

パラメーターを次の値で計算。



f_r の値から，C_1 ⊖ 電子的　C_2 ⊕ 核的　C_3 ⊕核的
$C_4=C_1$　　C_5 ⊕ 核的　$C_6=C_5$

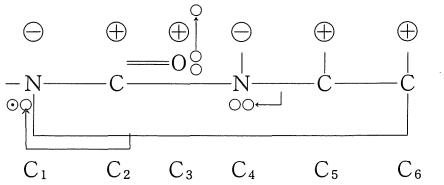
Π_{rr} の値から，$\Pi_{55}=\Pi_{66}>\Pi_{11}=\Pi_{44}>\Pi_{22}>\Pi_{33}$ となりイオン的反応性は $C_5=C_6$ の位置が先行と予想される。

尚，C_5C_6 のπ電子密度の分散率は100%。

従ってラジカル的反応性は強いと予想される。

F_r の値から，$F_3>F_5=F_6>F_1≒F_4>F_2$ となりラジカル的反応性は C_3 の位置が先行と予想される。

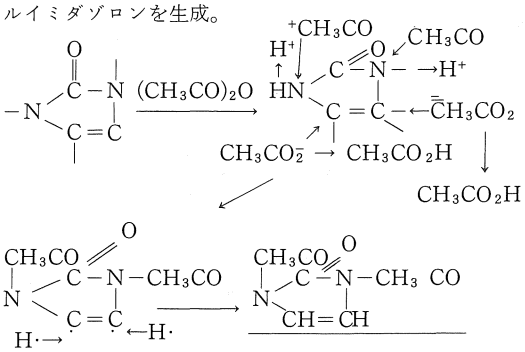
この分子の各原子の性格は，f_r から，



C_3 の対電子の一個が放出し，C_3 は反応性を先行。一方，C_5 から C_4 へ，又 C_6 から C_1 へπ電子の一部が変移が考えられるがその変移量は比較的少なくその量は極性を変えるまでの量ではないと考えられる。その結果，C_5C_6 は⊕核性を先行する程度に反応性が強くなる（=C−N− の変移で弱い活性化）。

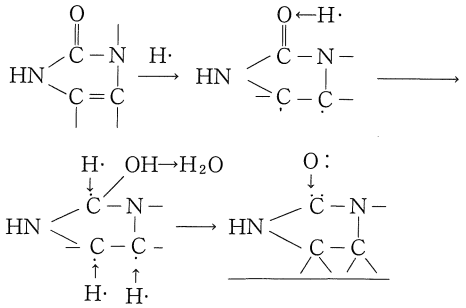
反応の実施例を挙げると[2) 3)]

1）無水醋酸を作用させるとノモノ及び1，3ジアセチルイミダゾロンを生成。

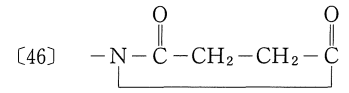


この機構はイオン的反応で C_5C_6 の⊕核性により，$CH_2CO_2^-$ の吸収が先行。CH_3CO_2H を分離。更に C_1C_3 へ $\overset{+}{C}H_3CO$ を吸収，H^+ と置換。

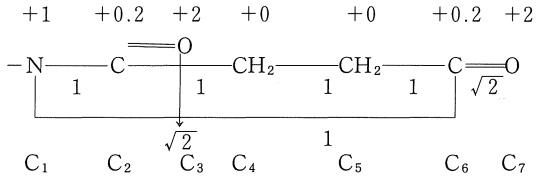
2）白金触媒でHによる接触還元で2−イミダゾリドン（エチレン尿素）を生成。



この機構はラジカル的反応で C_3 へ H· の吸収が先行。

〔46〕  スクイジンイミド

パラメーターを次の値で計算。



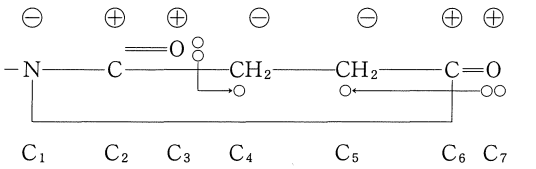
f_r の値から，C_1 ⊖ 電子的　C_2 ⊕ 核的　C_3 ⊕ 核的
C_4 ⊖ 電子的　$C_5=C_4$　$C_6=C_2$　$C_7=C_3$

Π_{rr} の値から，$\Pi_{44}=\Pi_{55}>\Pi_{22}=\Pi_{66}≒\Pi_{33}=\Pi_{77}≒\Pi_{11}$ となりイオン的反応性は，$C_4=C_5$ の位置が先行と予想される。

尚，C_2C_3 及び C_6C_7 のπ電子密度は零で分散率も不明でラジカル的反応性も不明。

然し，F_r の値から，$F_3=F_7>F_4=F_5>F_1>F_2=F_6$ となりラジカル的反応性は $C_3=C_7$ 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，



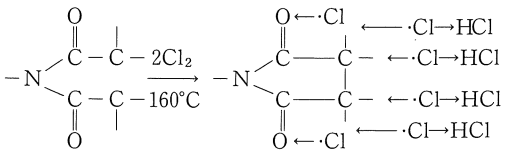
C_3 及び C_7 の対電子の一個が，C_3 は C_4 へ C_7 は C_5 へ移動。この結果，C_3，C_4，C_5，C_7 には活性化が生ずる。る。

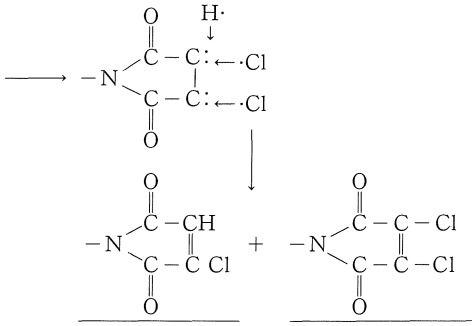
従って電子を受取った原子 C_4C_5 はイオン的反応を先行する力を持ち，電子を失った原子 C_3，C_7 はラジカル的反応を先行する力を持つと予想される。（Π_{rr}，F_r の値から）

反応の実施例を挙げると[2) 3)]

1）乾燥した状態で160°Cに加熱した Cl を作用させると

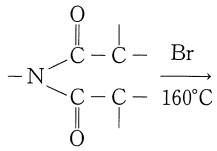
クロルマイレン酸イミド及びジクロルマレイン酸イミドを生成。

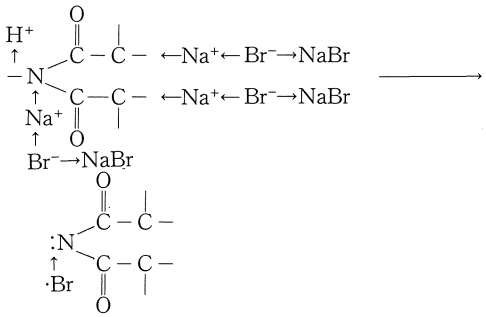




この機構はラジカル的に C_3C_7 へ ·Cl を吸収が先行。HCl を分離が先行。

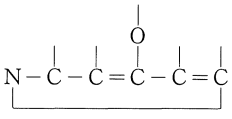
2）Br を NaOH 水溶液に溶かし冷却状態で作用させると N－Br スクイジンイミドを生成。



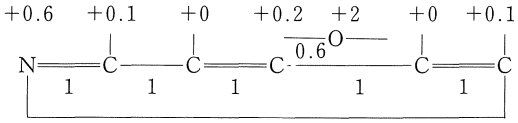


この機構はイオン的反応で C_4C_5 へ Na^+ を，更に Br^- を吸収，NaBr を分離，C_1 は H^+ を置換。

其他イオン又はラジカル的反応あり，略す。

〔47〕  γ－ピリドン

パラメーターを次の値で計算。



1

C_1　C_2　C_3　C_4　C_5　C_6　C_7

f_r の値から，C_1 ⊕ 核的　C_2 ⊖ 電子的　C_3 ⊖ 電子的

C_4 ⊕ 核的　C_5 ⊕ 核的　$C_6=C_3$

$C_7=C_2$

C_6 と C_3 及び C_7 と C_2 は対象型。

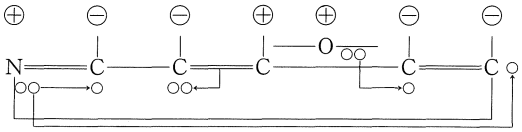
Π_{rr} の値から，$\Pi_{33}=\Pi_{66}\fallingdotseq\Pi_{22}=\Pi_{77}\fallingdotseq\Pi_{44}>\Pi_{11}>\Pi_{55}$ となりイオン的反応性は $C_3=C_6$ の位置が先行と予想される。

尚，C_6C_7 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は可能と予想される。

F_r の値から，$F_5>F_3=F_6\fallingdotseq F_1>F_2=F_7>F_4$ 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　C_2　C_3　C_4　C_5　C_6　C_7

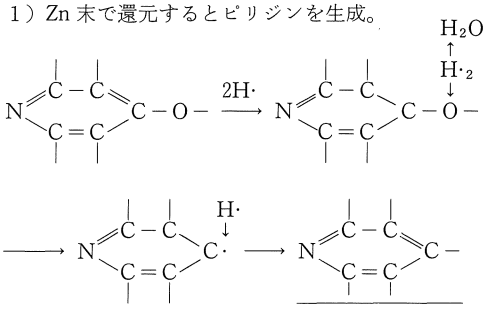
C_1 及び C_5 の対電子の一個が C_1 は C_2 へ C_5 は C_6 へ移動。尚，C_1 からは対電子の一個は C_7 への移動も可能。又 C_3C_4 間は C_3 側へ変移も可能。

然し，C_1C_2，C_1C_7 の移動による活性化の力は弱いと考えられる。

一方，$C_5\rightarrow C_6$ の移動の活性化は可成り強いと考えられ反応性は先行し得る。

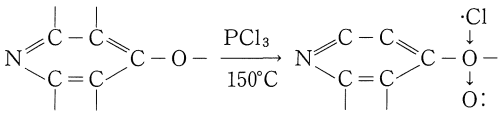
反応の実施例を挙げると[2) 3)]

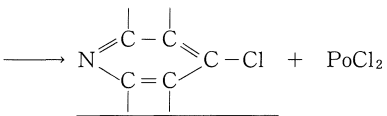
1）Zn 末で還元するとピリジンを生成。



この機構はラジカル的に C_5 へ H· の吸収が先行。

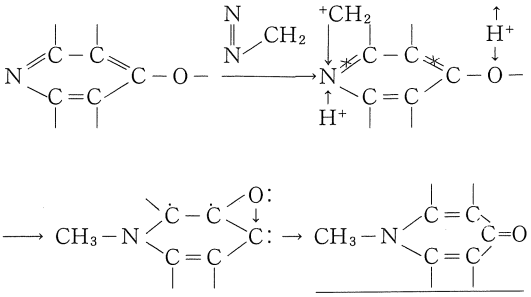
2）PCl_3 と密閉管中で150°Cに加熱すると 4－Cl－ピリジンを生成。





この機構はラジカル的にC_5へ·Clを吸収，$\ddot{O}$と置換。

3）エーテル中でジアゾメタンの作用でN−CH_3−γ−ピリドンを生成。



この機構もラジカル的にC_5へ·Hの吸収が先行H_2Oを分離，C_1の⊖電子性により$\overset{+}{C}H_2$及びH^+を吸収，C_1C_2及びC_3C_4のπ結合切断。

外にイオン的反応も多いが略す。

以上CN，OCN系及び環状イミン系化合物に就いて検討したが，一般に不飽和化合物の分子内の電子の変移移動，又は放出の結果，原子が活性化し先行する力を予想する原子とHückel法で計算したf_r，Π_{rr}，F_2の値かからイオン的反応性，ラジカル的反応性を予想した原子が可成り良く一致している事が認められる。然し既に述べた数多くの化合物，即ち，

1）ビニール系（アルキル附加物，エーテル系，アクリル系，エステル系，アミド系，ハロゲン化物）

2）O＝C＝N−，CN，環状イミド系

3）ビニールハロゲン附加物（次に記述）

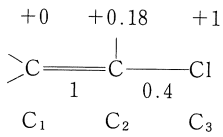
に就いても反応を先行する原子が電子の変移，移動，放出等とΠ_{rr}，F_rの値との比較も更に検討する必要がある。

第二節　ビニールハロゲン

ビニールハロゲン系では前節以来のOCN，CN等のN原子を含む分子と異なりハロゲンの陰性が強い事，原子価の一価性が強い事等のため電子の授受は困難となり電子の移動による効果は少なくこの系では反応性を支配する要素は主に原子の持つ極性に依存すると考えられる。これ等の点に就いて検討を試みる。

〔1〕　CH_2＝CH−Cl　塩化ビニール

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 ⊕核的　C_3 ⊖電子的

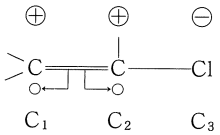
Π_{rr}の値から，$\Pi_{22}>\Pi_{11}>\Pi_{33}$となりラジカル的反応性は$C_2$の位置が先行と予想される。

尚，C_1C_2のπ電子密度の分散率は100％に近い。

従ってラジカル的反応性は強い事が予想される。

F_rの値から，$F_3>F_2>F_1$となりラジカル的反応性はC_3の位置が先行と予想される。

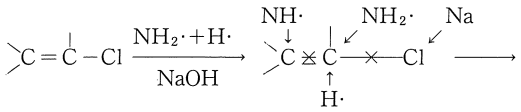
この分子の各原子の性格は，f_rから，



各原子には，π電子の移動はなくC_1C_2は電子がラジカル化する状態になる事が予想される。

反応の実施例を挙げると[2) 3)]

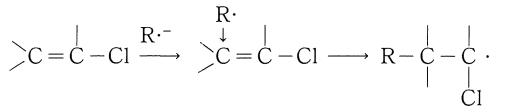
1）アルカリ性NH_3を加えて熱し150℃でエチレンジアミンを生成。

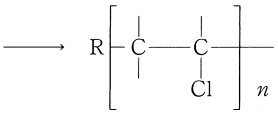


$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$　＋　NaCl

この機構はラジカル的にC_3へNa·を吸収が先行。

2）ラジカル 触媒（R·）をC_1が吸収しラジカル重合。



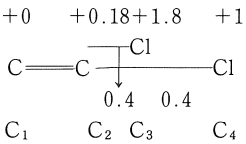


尚，R·は陰性を含みClの陰性とは親和性を持たない。

3）太陽光によるラジカル重合も2)同様C_1へ e(ラジカル）を吸収。

〔2〕　$>C=CCl_2$　塩化ビニリデン

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 ⊕核的　C_3 ⊖電子的　C_4 ⊖電子的

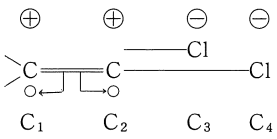
Π_{rr}の値から，$\Pi_{22}>\Pi_{33}=\Pi_{44}>\Pi_{11}$となりイオン的反応性は$C_2$の位置が先行と予想される。

尚，C_1C_2 の π 電子密度は零でその分散率は不明。

従ってラジカル的反応性は不明である。

F_r の値から，$F_1>F_3=F_4>F_2$ となりラジカル的反応性は C_1 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，

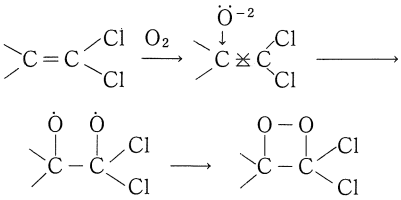


この分子も π 電子の移動はなく C_1C_2 は夫々活性化された状態が予想される。

反応の実施例を挙げると[2)]

1）ラジカル触媒 (R·) を C_1 が吸収，ラジカル重合。式は略す。

2）C_1C_2 は共に⊕核性により O^{-2} を吸収し過酸化物を生成。

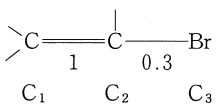


この機構は C_1 の⊕核性により $:O^{-2}$ を吸収が先行。

〔3〕　$>C=C(|)-Br$　臭化ビニール

パラメーターを次の値で計算。

+0　+0.14　+1.4



f_r の値から，C_1 ⊕核的　C_2 ⊕核的　C_3 ⊖電子的

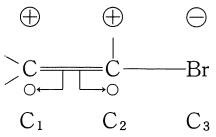
Π_{rr} の値から，$\Pi_{22}>\Pi_{11}>\Pi_{33}$ となりイオン的反応性は C_2 の位置が先行と予想される。

尚，C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想される。

F_r の値から，$F_3>F_1>F_2$ となりラジカル的反応性は C_3 の位置が先行と予想される。

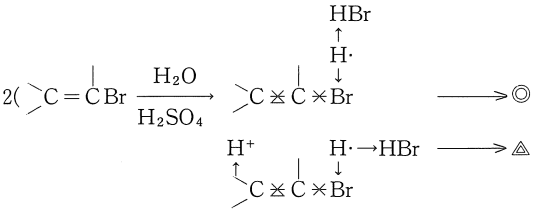
この分子の各原子の性格は，f_r から，

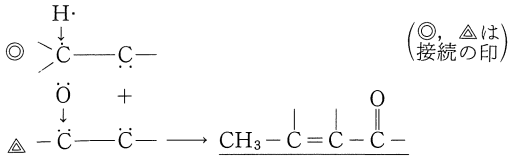


この分子も π 電子の移動はなく，C_1C_2 は夫々活性化される力を持つと予想される。

反応の実施例を挙げると[3)]

1）H_2SO_4 を吸着させて水と蒸湯するとクロトンアルデヒドを生成。





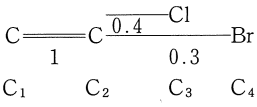
この機構は高温のラジカル反応で C_3 へ H· の吸収が先行，HBr を分離。一方の分子の C_1 は⊕核性により，H^+ を放出，C_1C_2 の π 結合切断，生じたラジカルは二重結合と Ö と結合。

2）光から出るラジカル e を C_1 が吸収重合。式略す。

〔4〕　$>C=C(Cl)-Br$　1−Br　1−Cl　ビニリデン

パラメーターを次の値で計算。

+0　+0.2　+1.8　+1.4



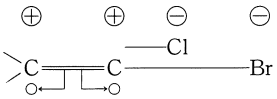
f_r の値から，C_1 核的　C_2 ⊕核的　C_3 ⊖電子的　C_4 ⊖電子的

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

尚，C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きくラジカル的反応性は可能と予想される。

F_r の値から，$F_1>F_3>F_4>F_2$ となりラジカル的反応性は，C_1 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，

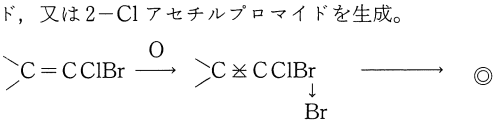


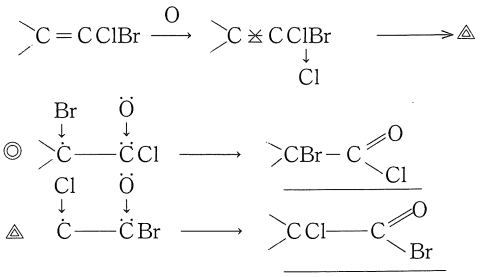
この分子も同様に π 電子の移動はなく C_1C_2 は夫々活性化された力を持つ。

反応の実施例を挙げると[2) 3)]

1）C_1 はラジカル触媒 (R·) を吸収し重合。式は略す。

2）酸化され易く O を吸収して 2−Br アセチルクロライド，又は 2−Cl アセチルブロマイドを生成。

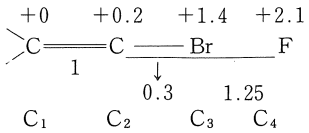




機構はC_4の⊖電子性により，Br^-（又はCl^-）を放出が先行。　（◎，△は接続の印）

〔5〕　>C＝CBrF　ブロムフルオロビニリデン

パラメーターを次の値で計算。

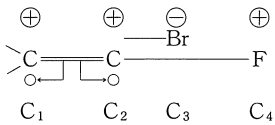


f_rの値から，C_1 ⊕核的　C_2 ⊕核的　C_3 ⊖電子的　C_4 ⊕核的

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

F_rの値から，$F_1>F_3>F_4>F_2$となりラジカル的反応性はC_1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，



この分子も同様，π電子の移動はない。

C_1C_2は夫々π電子は活性化した形と予想される。

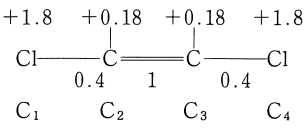
反応の実施例を挙げると[3)]

1）空気を流動して接触させるとゴム状の重合物を生成。（C_1のOによるラジカル重合）式は略す。

2）空気で酸化されて同時に重合。

〔6〕　Cl－C＝C－Cl　1，2ジクロルビニリデン

パラメーターを次の値で計算。

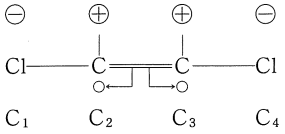


f_rの値から，C_1 ⊖電子的　C_2 ⊕核的　$C_3=C_2$　C_4 ⊖電子的

Π_{rr}の値から，$\Pi_{11}=\Pi_{44}>\Pi_{22}=\Pi_{44}$となりりイオン的反応性は，$C_1=C_4$の位置が先行と予想。

F_rの値から，$F_1=F_4>F_2=F_3$となりラジカル的反応性も$C_1=C_4$の位置が先行と予想。

この分子の各原子の性格は，f_rから，

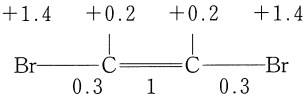


この分子もπ電子の移動はなく，C_2C_3のπ電子は，夫々活性化しラジカル化し易い事が予想。

反応の実施例はラジカル的にもイオン的にも反応性のない安定な化合物。

〔7〕　Br－C＝C－Br　1，2ジブロムエチレン

パラメーターを次の値で計算。

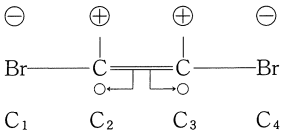


f_rの値から，C_1 ⊖電子的　C_2 ⊕核的　C_3 核的　C_4 ⊖電子的

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

F_rの値から，$F_1=F_4>F_2=F_3$となりラジカル的反応性も，$C_1=C_4$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，



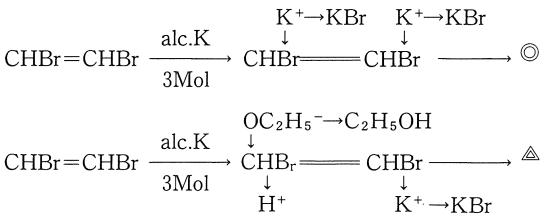
この分子も同様に電子の移動はなくπ電子は活性化するがその程度は弱く，C_1C_4のイオン的反応が先行する事が予想される。

結局，ハロゲン系ではBrの陰性が最もイオン的反応性を先行させるために適正な原子と認められ多くの有機化合物合成の出発原料として利用されている理由である。

この分子の反応実施例を挙げれば[2) 3)]

この化合物はβ位にBrを持つため重合性は困難である。

1）3MolのalcKと加熱するとアセチレンと2.2ジブロムエチルビニールエーテルを生成。



（◎，△は続きの印）

$$\triangle\quad \overset{\overset{Br\cdot}{\downarrow}}{\dot{C}Br}=\overset{\overset{C_2H_5O\cdot}{\downarrow}}{\dot{C}H} \longrightarrow \underline{CBr_2=CHOC_2H_5}$$

2）2mol の alc.K では，CBr≡CH と alc を生成。

$$CHBr=CHBr \xrightarrow[2mol]{alcK} \overset{\overset{C_2H_5O^-\to C_2H_5OH}{\downarrow}}{\underset{\underset{H^+}{\downarrow}}{CHBr}}=\underset{\underset{K^+\to KBr}{\uparrow}}{CHBr} \longrightarrow$$

$$\dot{C}Br=\dot{C}H \longrightarrow \underline{CBr\equiv CH} + C_2H_5OH$$

機構は C_4 の⊖電子性により K^+ の吸収が先行。

3）酢酸カリを作用させるとブロムビニールアセテートを生成。

$$CHBr=CHBr \xrightarrow{CH_3CO_2K} \overset{\overset{CH_3CO_2^-}{\downarrow}}{\underset{\underset{H^+}{\downarrow}}{CHBr}}=\overset{\overset{K^+\to KBr}{\downarrow}}{\underset{\underset{H^+}{\uparrow}}{CHBr}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underline{CH_3CO_2CBr=CH_2}$$

機構は C_4 の⊖電子性により K^+ の吸収が先行。外に C_4 の⊖電子性による反応が多数あるが紙面の関係で略す。

尚，$CHBr=CBr_2$ も同様にイオン的反応がが多く認められ，有機合成の出発化合物として利用されるが省略する。

〔8〕　$Cl-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-I$　1ヨード　2クロルエチレン

原子間巨離は，$Cl\overset{1.70}{\underset{(1.76)}{-}}\overset{|}{C}\overset{1.34}{=}\overset{|}{C}\overset{2.05}{\underset{(2.10)}{-}}I$

パラメーターを次の値で計算。

$$\overset{+1.8}{Cl}\underset{0.4}{-}\overset{+0.2}{\overset{|}{C}}\underset{1}{=}\overset{+0.2}{\overset{|}{C}}\underset{0.6}{-}\overset{+1.2}{I}$$

C_1　C_2　C_3　C_4

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

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

尚，C_2C_3 の π 電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル的反応性は困難と予想される。

F_r の計算は略す。

この分子の各原子の性格は，f_r から，

$$\overset{⊖}{Cl}-\overset{⊕}{\overset{|}{C}}=\overset{⊖}{\overset{|}{C}}-\overset{⊖}{I}$$

C_1　C_2　C_3　C_4

この分子 C_2C_3 の π 電子は，C_3 へ変移した状態。

この理由は C_1 の Cl と C_4 の I の陰性度が大きい差のため，C_2C_3 間の π 電子は片寄った結果である。

反応の実施例を挙げれば[3)]

1）I を乾燥 CO_2 中で冷却状態にして作用させると，1.1.ノートリヨード，2−クロルエチレンを生成。

$$CHCl=CHI \xrightarrow[CO_2]{I_3} CHCl\cong CHI \xleftarrow{I_3^+} \longrightarrow$$

$$H^+\to HI$$

$$\overset{\overset{H\cdot}{\downarrow}}{\dot{C}HCl}-CI_3 \longrightarrow \underline{CH_2Cl-CI_3}$$

機構は C_4 の⊖電子性により I_3^+ の吸収が先行。

更に，C_2C_3 間，π 結合切断。

2）Zn−alkali の水溶液で150°Cに加熱すると CH≡CH と，$\overset{O}{CHCl-CH_2}$ を生成。

$$CHCl=CHI \xrightarrow{Zn+OH^-} \underset{\underset{H^+\to HCl}{\uparrow}}{CHCl}=\overset{\overset{H^+\to HI}{\downarrow}}{CHI} \longrightarrow ◎$$

$$CHCl=CHI \xrightarrow{Zn+OH^-} CHCl\cong \overset{\overset{H^+\to HI}{\downarrow}}{CHI} \longrightarrow \triangle$$

$$◎\quad \dot{C}H=\dot{C}H \longrightarrow \underline{CH\equiv CH}$$

$$\triangle\quad \overset{\overset{\ddot{O}}{\downarrow}}{\dot{C}HCl}-\overset{\overset{H\cdot}{\downarrow}}{\ddot{C}H} \longrightarrow \underline{\overset{O}{CHCl-CH_2}}$$

（◎，△は接続の印）

機構は1）と同様。

以上，ビニールハロゲン系では電子は変移のみで移動は少なく，反応はラジカル的反応が多い。

但し β 位にハロゲンを持つものは，重合性はなく又殆んどがイオン的反応である事が特性と考えられる。

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 Geselschaft

（愛理　昭和62年1月25日）