

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22報)

浅 田 幸 作

**On the π Electron's Densities of the Atoms
which are Belonging to P-Orbits and on the Reactivities
of the Molecules Consisted from these Atoms**

(the 22nd Report)

Kosaku ASADA

On the $>C=C<$ groups

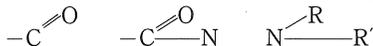
When the additive radicals (R) are electric neutral or similar to these radicals.

π electrons of $>C=C<$ are excited to radicals that is $>\overset{\ominus}{C}=\overset{\ominus}{C}-R$.

And when the additive radicals (R) are positive \oplus (nuclio philic) for instance $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$ etc

π electrons of $>C=C<$ are polarized to $>\overset{\ominus}{C}=\overset{\oplus}{C}-R$.

And also when the additive radicals (R) are negative \ominus (Electro philic) for instance

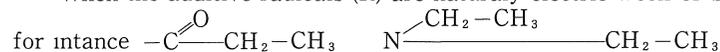


$-C\equiv N$ etc

π electrons of $>C=C<$ are polarized to $>\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{C}-R$.

And another case

When the additive radicals (R) are naturally electric weak or be clenicl to polarity,



π electrons of $>C=C<$ are polarized to $>\overset{\oplus}{C}=\overset{\oplus}{C}-R$ or $>\overset{\ominus}{C}=\overset{\ominus}{C}-R$.

That the bath C of $>C=C<$ are the same polarities and the property of $>C=C<$ is neutral.

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22報)

$>C=C<$ 系分子の極性¹⁾²⁾と反応性

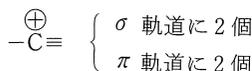
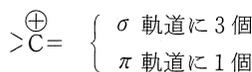
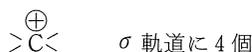
P軌道原子中で反応性の対象に取扱っているのは
C, N, Oとハロゲンが主で Hückel 法²⁾によって得
た λ (エネルギー係数) C_m (軌道関数の指数) を求
めその値から f_r (極性) Π_{rr} (自己分極率) F_n (自
由原子価) 等を計算して反応の種類及びその先行性
等に就いて検討を行って来た。

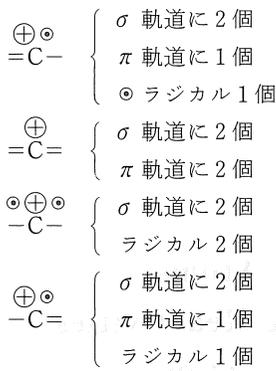
本報では原子の f_r (極性詳しくはフロンティア
軌道の電子状態)¹⁾²⁾の変化とその分子の反応性に就

いて検討を試みる。

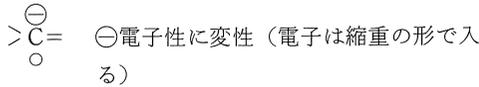
[1] 各原子の本来の極性即ち電子状態

[A] C原子の本来の性質は陽性 \oplus で電子の軌道は





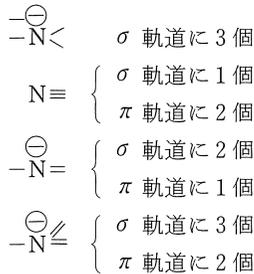
i) 電子1個移動の場合



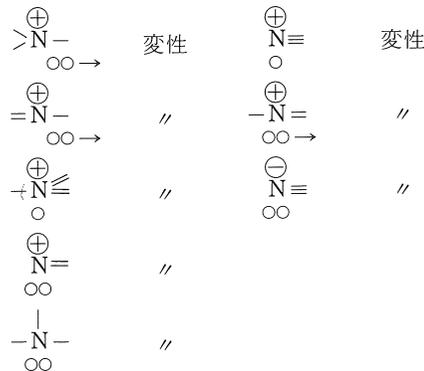
ii) 電子の変移の場合



[B] N原子 本来の性質は陰性 \ominus で電子の軌道は



i) 電子1~2個得た場合 (変性)



ii) 電子1個失った場合

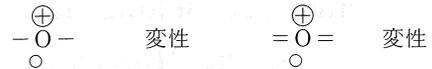


此外電子を得た場合失った場合の変性は多いが略す。

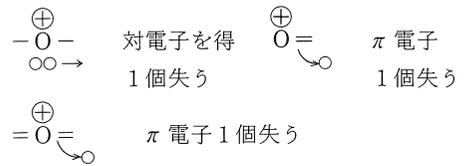
[C] O原子 本来の性質は陰性 \ominus で電子の軌道は



i) 電子1個を得た場合

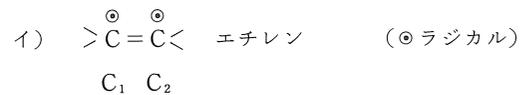


ii) 電子1個を失う場合



以外に電子の授受の場合があるが略す。

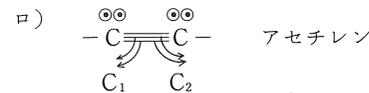
[II] $>\text{C}=\text{C}<$ 系分子の極性と反応性



C原子は本来陽性で π 電子を押し出すため C_1C_2 は共に π 電子は分離して単独の電子として働く性質を持つ即ちラジカル状態に活性化(前記18-21報の活性化参照)

従って $\text{C}_1(\text{C}_2)$ はラジカル的反応が先行。

反応例³⁾⁴⁾は $\text{C}_1(\text{C}_2)$ のラジカル性によりラジカル的触媒($\text{R}\cdot$)を吸収しラジカル重合又は附加反応が先行(9報2原子分子[1]参照)



この分子もエチレン同様C原子の陽性による電子の押し出しのため C_1C_2 共にラジカル性を示すがエチレンよりもラジカルが多く二倍量を持つため活性化は極めて強い事になる。

その結果活性化の量は二倍量となり燃料としても集中的に発熱を要求する溶接などに利用される理由である。

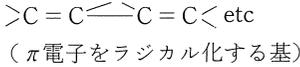
反応例³⁾⁴⁾は $\text{C}_1(\text{C}_2)$ のラジカル的反応が多くかつては有機合成化学工業の根幹原料として広く活躍したが最近石油化学の躍進によりその座を譲った形と言えよう。

反応例は $\text{C}_1(\text{C}_2)$ のラジカル触媒($\text{R}\cdot$)による重合又は附加反応が先行(9報=原子分子[3]参照)

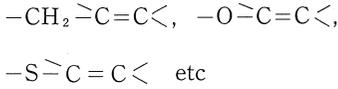
〔Ⅲ〕 >C=C< 系分子の極性と反応性

附加基の種類によってπ電子の移動に差が生じる。
それを上げると

Ⅲ-1) 中性附加基 >C=C<

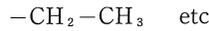


Ⅲ-2) 中性に近い附加基

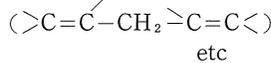


(π電子をラジカル化又はそれに近い状態)

Ⅱ-3) 陽性基 a) -CH₂,



b) 陽性に近い基



(π電子をC₂→C₁に変移するもの)

Ⅲ-4) 陰性基 a) アミン類 -N<R¹

b) アクリル誘導体

c) ビニール酸, ケトン, シア
ン

(π電子をC₁→C₂へ変移するもの)

Ⅲ-5) >C=C<のπ電子を変移させる力のない
基

a) アミンの一部

b) アクリルアミド, ケトン類

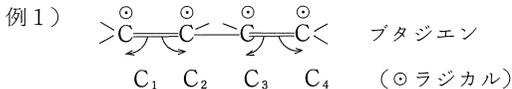
c) 無機, 有機酸ビニール

d) ビニールハロゲン

e) ビニールエーテル

以上の分類された附加基を持つ C=C 系分子の極性と反応性に就いて

Ⅲ-1) 中性附加基



ブタジエンは二つの二重結合のπ電子が中央の単結合を通じて互いに作用する結果中央の単結合は若干二重結合性を持ち逆に両端の二重結合は単結合性を持つ事となる。

この性質はC₂C₃間の結合巨離⁵⁾が1.46 Åの実測値を持ち単結合の1.54 Åより短い事実と一致する事となり共に各原子はラジカル化している。

又この共役性による共鳴エネルギーが3 cal位

で小さく異性体を作り易い。

反応例³⁾⁴⁾はラジカルを4個持つためラジカルの反応性が強くラジカルの重合又は他の単量体と共重合体を作り易い。

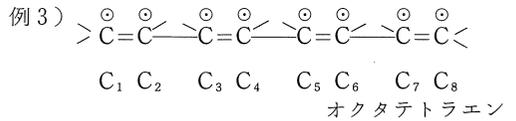
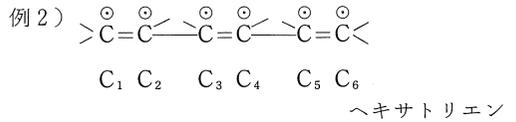
又これ等中性分子では極性試薬の接近によってその極性的反応が可能のため極性的反応も進行する。

(即ち \ominus 電子性でも又 \oplus 核性の試薬でも反応を進行し得る。この性質

この性質は中性分子の特質と考えるべきである。)

(10報4原子分子〔2〕参照)

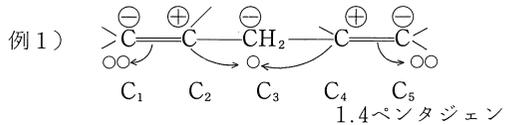
尚この性質は次の分子も同様



及び同型のポリエン類も同じく全原子ラジカル性の反応が強く且つ共役性を持ち異性体も多い。

反応例³⁾⁴⁾も同様にラジカルの重合又は附加反応が進み易く又極性試薬による極性反応も進み易いのが特徴である。

Ⅲ-2) 中性に近い基の附加



C₃の \ominus 電子性によりC₂C₄の電子は押出されてπ電子はC₁C₅へ変移(M効果)¹⁾しその結果活性化し同時にC₃も刺戟により活性化して反応を先行。

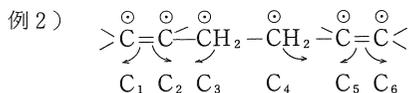
尚この分子は>C=C<へ-CH₂>C=C<即ち陽

性的な接合になるがC₃は-CH₂[⊖]-と陰性で隣接のC₂C₄の陽性基の電子を吸収し安定化する。

結局-CH₂>C=C<は自己の構造的陽性により>C=C<をC₂→C₁(C₄→C₅も同様)に変移し活性化する。

反応例³⁾はC₃の活性化されたラジカル性によりラジカル触媒(R \cdot)を吸収し附加反応が先行。

又イオンの反応ではI_{rr}の値が最高のC₂(C₄も同様)の \oplus 核的の反応が先行。(11報第二前〔3〕参照)



1.5ヘキサジエン

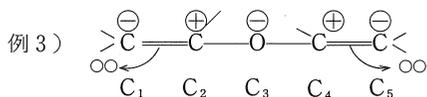
全原子ラジカル性を示しているが前分子ペンタジエンと異なるのは中間に $-\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の差により $-\text{CH}_2-$ 基の強い陽性基に対して $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ は弱い陽性基のため $\text{>C}=\text{C}<$ への電子の押し出しが弱くなり結局 $\text{>C}=\text{C}<$ を $\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{C}}$ の形即ち電子を移動させる力がないためエチレンと同様な形に止まったと見做すべきである。

この極性は中間基のアルキル基が更に大きくなり $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ となっても同じ様に表われ結局 $\text{>C}=\text{C}<$ へ $\text{>C}=\text{C}<$ を接合した形ブタジエンと同じ極性を表わす事になる。

反応例³⁾⁴⁾はラジカル反応が強い事は明らかである。

その位置は障害の少ない C_1C_6 が先行すると考えられる。

又中性分子の特徴である極性試薬によって極性的反応も進む、即ち \ominus 電子性試薬 (R^+) を接近させれば \ominus 電子性反応が進む。(又 \oplus 核性試薬の場合も同様) (15報〔8〕参照)



ジビニールエーテル

この分子も C_3 を中心に左右対象型で $-\text{O}-\text{>C}=\text{C}<$ 基は一応陽性基と見做され $\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{C}}<$ と π 電子は C_1 へ変移され活性化
 C_4C_5 の側も同様の事が言えるので $\text{>C}=\overset{\oplus}{\text{C}}<$ と π 電子は C_5 へ変移され活性化

この活性化の各原子中でイオンの反応の先行は Π_{rr} の最高値の位置 $\text{C}_1=\text{C}_5$ の \ominus 電子性反応が予想される。

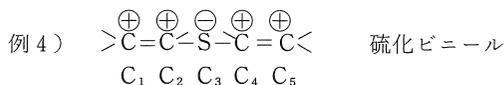
又 C_1C_2 (C_4, C_5 も同様)の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性も強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 (C_5 も同様)のラジカル反応性

によりラジカル触媒 ($\text{R}\cdot$) を吸収し附加反応又は重合反応が先行。

又 C_1 (C_5 も同様)の \ominus 電子性による附加置換反応が先行 (15報オキサイド附加物〔3〕参照)



この分子も C_3 を中心に左右対象型

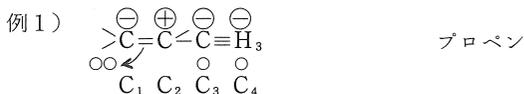
この分子も前分子同様 C_3-C_5 基 (C_3-C_1 基も同様)は陽性基であるがその力は弱く π 電子を動かす力はなく僅かに S の陰性により全体が \oplus 性を持つ中性に止まる。

尚 S の弱い反応性のため不安定

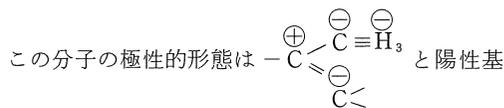
反応例³⁾は C_1 の \oplus 核性により重合又は附加置換反応が先行 (16報〔9〕参照)

III-3) 陽性附加基

a) アルキル基附加

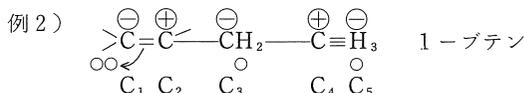


C_1C_2 の π 電子が C_1 へ変移し活性化



$-\text{CH}_3$ は C_3C_4 と \ominus 極となり C_2 を \oplus 極とした磁石を作り電子は強く C_1 へ偏在する事が考えられる。

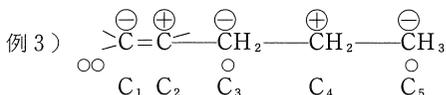
従って C_1 は \ominus 電子性に極性化され活性化



C_1C_2 の π 電子は C_1 へ変移し活性化

この分子では極性的形態は $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ の極性的な形が複雑に変化し従って C_1C_2 の π 電子を C_1 側へ押し出す力は磁石的な考えから極性は弱くなる。

従って C_1 への π 電子偏在性は例1)に比べて弱いと考えられる。



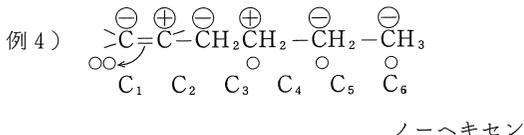
C_1C_2 の π 電子は C_1 へ変移し活性化

この分子では $-\text{CH}_3$ の陽性が $\text{>C}=\text{C}<$ への影響

は更に小さくなる事が考えられる。

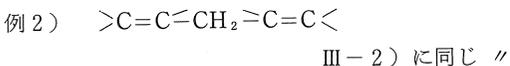
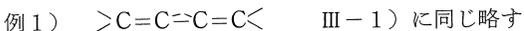
その理由は

この分子の極性的形態は前分子同様 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}^{\oplus}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ の極性が $>\text{C}=\text{C}<$ への陽性的性質を強める形とならず結局π電子を C_1 へ押出す力が弱くなると考えられる。

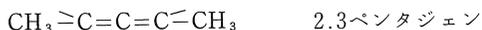


この分子では更に極性的形態は右の様に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ の極性が $\text{C}=\text{C}$ への陽性的性質を強める様な形とならず結局π電子を C_1 へ押込む力は強められる事とならず結局アルキル基が長くなるに従って押込む力は弱くなる事が認められる。

b) アルキレン基附加



アルキレン類では異性体も多いが特にペンタジェンには次の異性体がある³⁾

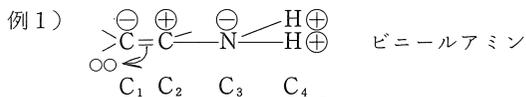
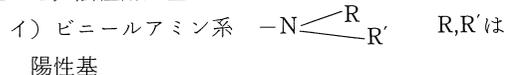


又1.3体にはトランスシスの立体異性体もあるが反応性が悪く誘導体も少ない様である。

総括してアルキレン基附加では炭素数を増すに従って炭素の一部が \ominus 電子性に変わるため構造的に陽性としての性質が弱められる因子となり総体的な形として陽性が弱められる結果となる。

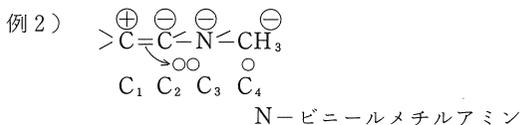
アルキレン基附加では $>\text{C}=\text{C}<$ の中性的な極性部分が含まれるため陽性的な性質は弱められ中性的即ちラジカル的な性質に変化する傾向となる。

III-4) 陰性附加基



単量体としては現存しない $-\text{N}^{\oplus}(\text{H})(\text{H})$ の陽性により

$>\text{C}=\text{C}<$ のπ電子は $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_1$ へ変移 (電子計算機では) 反応に関する文献はない。



$-\text{N}^{\ominus}<$ の陰性と $-\text{CH}_3$ が $-\text{CH}_3^{\ominus}$ に変性しており電子を吸収し他へ影響を起させない。

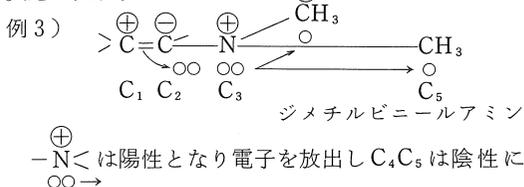
結局電子の働きの影響はなくなり $-\text{N}^{\ominus}<$ の構造的陰性のみの働きにより $>\text{C}=\text{C}<$ のπ電子は $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$ に変移する事になる。

従って C_1 は \oplus 核性となり活性化。

又 C_1C_2 のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾はラジカル的触媒 ($\text{R}\cdot$) を吸収し重合反応が先行。



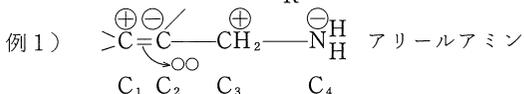
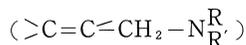
変性しており電子を吸収し他へ影響せず $-\text{N}^{\oplus}<$ の構造的陰性により $>\text{C}=\text{C}<$ のπ電子は $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_1$ へ変移され活性化される。

又 C_1C_2 のπ電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカル反応は強いと予想

反応例³⁾⁴⁾はラジカル的反応性によりラジカル反応又は C_1 の \oplus 核性により \oplus 核的反応が先行

ロ) アリールアミン系



アリール基の特徴である C_1C_3 が共鳴的にラジカル的又は極性的に置換反応を起し易い性質を持つ。

従ってアリール陰性基 $-\text{N}^{\ominus}<$ 附加で C_1C_2 のπ電子は C_2 へ変移し活性化 (M効果) する性質を出し得る。

此点前 a) の $\text{>C=C-N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ と異なり C_3 の $-\text{CH}_2-$ の陽性基が $-\text{N}<$ の陰性基の働きを一応正
常化する事が認められ $\text{C}_4-\text{N}<$ の陰性が弱められる事はない。

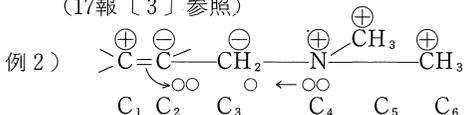
結局反応性の高い位置は $\text{C}_1\text{C}_3\text{C}_4$ が何れも可能性はあるがそれを比較するために Π_{rr} (自己分極率) の値は C_4 の位置が計算の結果最高となる。

従ってイオンの反応性は C_4 の位置が先行。

又 $F_4 > F_1 > F_3$ となりラジカル反応性も C_4 の位置が先行と予想

反応例³⁾⁴⁾は C_4 の \ominus 電子的反応性により \ominus 電子的試薬 (A^+) の吸収が先行の反応が多い。

(17報 [3] 参照)



ジメチルアリルアミン

アリール基の C_3 が $-\text{CH}_2-$ に変性した陰性が陽性 $-\text{N}<$ の 1 個を吸収し π 電子へは影響を与えない。

従って $-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ の本来の構造的陰性によって C_1C_2 の π 電子は引張られ C_1 は \oplus C_2 は \ominus に変移して活性化。

結局電子の変移、移動 (M効果) により活性化は $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$ の原子に起きておりその何れが先行するかはイオンの反応では Π_{rr} の値が計算の結果

$$\Pi_{22} > \Pi_{33} > \Pi_{44} > \Pi_{11}$$

の順位となる (17報 [4] 参照)

従って C_2 の \ominus 電子的反応が先行と予想される。

又この分子の C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

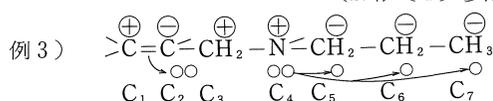
従ってラジカル反応性は強く此反応も $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$ 中の順位は F_r の値の計算から

$$F_1 > F_7 > F_6 > F_2 > F_3 > F_4 \quad (17報 [4] 参照)$$

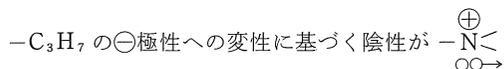
となりラジカル反応性は C_1 の位置が先行と予想される。

反応例³⁾⁴⁾は C_2 の \ominus 電子的反応性により \ominus 電子的試薬 (H^+) を吸収し附加反応が先行

(17報 [4] 参照)



プロピルアリルアミン



の陽性に変性した電子を吸収し C_1C_2 の π 電子へは影響を与えなくなる。

結局 C_1C_2 の π 電子は $-\text{C}_3\text{H}_7$ の変性した陰性の残余の力により引張られる事になり $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$ に変移し活性化と考えられる。

活性化された原子は $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_7$ となりその内先行する原子は計算から Π_{rr} の値は

$$\Pi_{11} > \Pi_{22} > \Pi_{66} > \Pi_{33} > \Pi_{55} > \Pi_{44} > \Pi_{77}$$

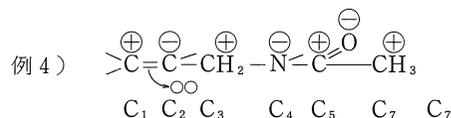
(17報 [8] 参照)

となりイオンの反応は C_1 の \oplus 核的反応が先行の予想又この分子の $(\text{C}_1^{\text{ho}})^2$ と $(\text{C}_1^{\text{iv}})^2$ の値は極めて接近している。

従ってラジカル反応性は強い。

尚ラジカル反応性の先行原子は F_r の順位で F_r は $F_7 > F_1 > F_6 > F_5 > F_3 > F_4 > F_2$ となり C_7 の位置が先行と予想される。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 の \oplus 核的反応性により \oplus 核的試薬 (R^-) を吸収し附加反応が先行 (17報 [8] 参照)



アリールアセチルアミン

C_4 の陰性基 $-\text{N}<$ 更に $\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_7$ のアセチル基 $-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}-\text{CH}_3$ も陰性の基であり結局 $-\text{N}<\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}-\text{CH}_3$ は陰性を示し C_1C_2 の π 電子を引張り $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$ に変移し活性化する。

従って電子の動く原子は C_1C_2 の位置のみとなる。

従ってイオンの反応性の先行は Π_{rr} の値から $\Pi_{11} > \Pi_{22}$ となり C_1 の位置が先行と予想

尚 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は極めて大きい。

従ってラジカル反応性も強い事を予想。

そのラジカル反応性の先行位置は F_r の値から

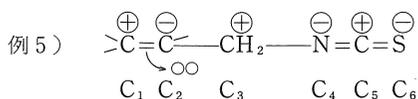
$$F_7 > F_1 > F_6 > F_2 > F_4 > F_3 > F_5 \text{ となりラジカル}$$

的反応性は C_7 の位置が先行と予想されるが $-\text{CH}_3$ は電子密度が極めて小さく F_r (自由原子価) は大きいラジカル反応性の対象とはなり得ない事が考えられる。

従って次の C_1 の位置が先行位置と考えられる。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 の \oplus 核的反応性又はラジカル反応性により \oplus 核的試薬 (R^-) の吸収又はラジカル触媒 ($\text{R}\cdot$) を吸収し附加又はラジカル反応が先行

(17報〔6〕参照)



アリールイソチオシアネート

前分子同様C₄の-N=の陰性と更に C₅C₆ の =C=Sの陰性基によってC₁C₂のπ電子は引張られC₁→C₂と変移され活性化

尚C₄C₅C₆の電子は移動が起きず活性化原子なし結局活性化のC₁C₂中の反応の先行はΠ_rの値は計算でΠ₁₁>Π₂₂となりイオンの反応性はC₁の位置が先行と予想。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は極めて大きい。従ってラジカルの反応性は強いと予想。面してラジカルの反応性の順位はF_rの値から

F₆>F₁>F₄>F₃>F₅>F₂となりラジカルの反応性はC₆の位置が先行と予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₁の⊕核的反応により⊕核的試薬(R⁻)を吸収し附加反応が先行

又C₆はラジカルの反応によりラジカル触媒(H[•])を吸収し附加と同時に分離の反応が先行

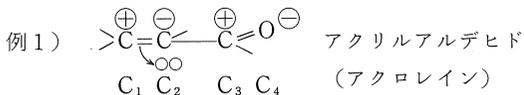
(17報〔7〕参照)

以上ビニール及びアリールのアミン類に就いて述べたが-N<の陰性の強さにより >C=C<のπ電子はC₁→C₂へ変移し活性化(M効果により)

又分子内の電子の移動に就いては陽性基から放出され陰性基へ吸収される場合は電子の動きは他の原子へ影響を与えない事となり >C=C<のπ電子は附加基の本来の構造的極性に従って動く事が認められる。

ハ) アクリル誘導体系 >C=C<-C=O

この誘導体にはアクリルアルデヒド, アクリルアミド, アクリルクロライド等が上げられる。



陰性基-C=Oの附加で>C=C<のπ電子は引張られてC₁→C₂に変移して活性化(M効果)

又C₁の(C₁^{h0})²と(C₁^{lv})²の値が同値でラジカルの反応性が極めて強いと予想。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率も大きい。

従ってラジカルの反応性は極めて強いと予想。

この二つの事実は何れかが適合した分子でも

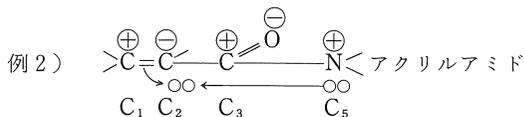
可能である事は認められる。

反応例³⁾⁴⁾はラジカルのにも又イオンのにも多数の反応が認められる。

例えば空気中で重合し易くH[•]で還元され易い。

又C₁の⊕核性によりハロゲン⊖の附加又は置換反応が先行。

尚又C₁は種々の有機試薬(R⁻)を吸収し夫々の酸化化合物を生成



C₃C₄-C=Oは本来の陰性基-C=Oを示し更に-C≡N<の基も陰性基を示すが-C≡N<の

⊕-N<は陽性的な性格を示しており放出された電子←⊖はC₂の=C<に吸収されて他原子へ影響を与えない。

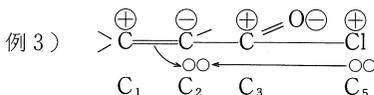
結局 >C=C<のπ電子は-C≡N<の本来の構造的陰性によりC₁→C₂へ変移され活性化。

又C₁C₂のπ電子密度は100%となる。

従ってラジカルの反応性は極めて強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₁のラジカルの反応性によりラジカル触媒(R[•])を吸収し重合反応が先行。

(12報〔3〕参照)



アクリルクロライド

この分子も前a)同様-C=Oの陰性基と-Clの本来の陰性原子が陽性に變性のため電子1個を放出しC₂に吸収される。結局-C=O-Clの構造的陰性により>C=C<のπ電子はC₁→C₂へ変移され活性化される。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は100%で極めて大きい。

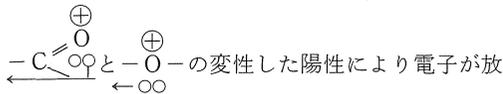
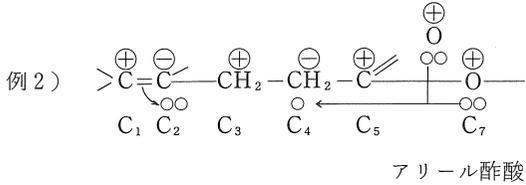
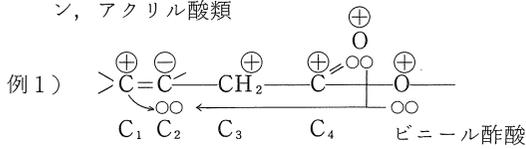
従ってC₁のラジカルの反応性は極めて強い。

反応例³⁾⁴⁾はC₁のラジカルの反応によりラジカル触媒(R[•])を吸収し重合又は附加反応が先行。

尚又C₁の⊕核的反応性により⊕核的試薬(R⁻)を吸収しアニオン重合又は附加反応を先行。

(12報〔2〕参照)

ニ) ビニール酸, ビニールチトン, ビニールシア
ン, アクリル酸類

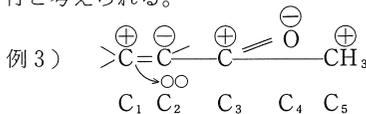


出されそれぞれがC₃を通りC₂の陰性に吸収され
>C=C<のπ電子に影響を与えず結局C=O—
の本来の構造的陰性により>C=C<のπ電子は
C₂へ変移され活性化。

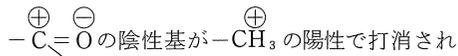
又C₁C₂のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₁のラジカル的, 又⊕核的の反応が先
行と考えられる。



ビニールメチルケトン



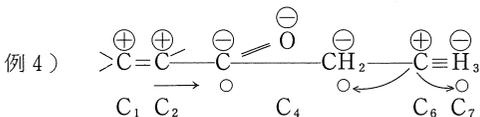
—C=Oの陰性基が—CH₃の陽性で打消され
—C=CH₃は残留する陰性により>C=C<のπ
電子を引張りC₁→C₂と変移され活性化。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は100%である。

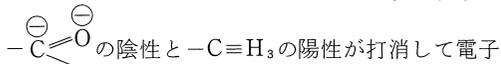
従ってラジカル反応性は極めて大きいと予想。

反応例³⁾はC₁のラジカル的の反応性によりラジカ
ル触媒(R•)を吸収し重合反応を先行。

又C₁の⊕核的の反応性により⊕核的の試薬(R⁺)を吸
収し附加又は置換反応を先行。(13報〔9〕参照)



ビニールエチルケトン



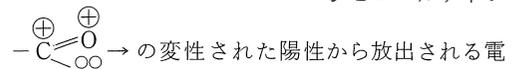
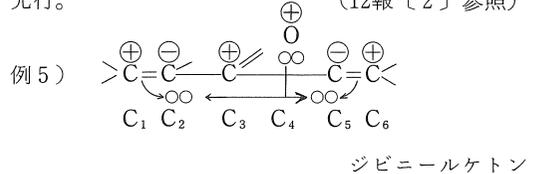
—C=Oの陰性と—C=H₃の陽性が打消して電子
は安定化, 結局—C=O—CH₂—CH₃の総合的な

極性は殆んど中性に近くなり僅かに陰性的な性質が
残り>C=C<のπ電子を変移させるには不足し結
局全体を⊕核性的の同極中性に止まり活性化。

又C₁C₂のπ電子密度の分散率は100%となる。

従ってラジカル的の反応性は極めて強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は前a)の分子同様C₁のラジカル的の反
応性によりラジカル触媒(R•)を吸収し重合反応を
先行。(12報〔2〕参照)



—C=Oの変性された陽性から放出される電
子はC₂C₅に一方C₅C₆も同様に變性の陽性から放出
の電子を吸収して他の原子へ影響を与えない事にな
る。

従ってC₁C₂及びC₅C₆のπ電子は>C=C<の本来の
構造的陰性によりC₁→C₂又C₆→C₅に変移される事
になり活性化。

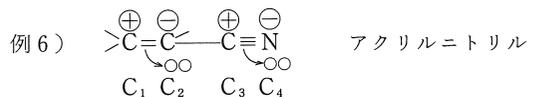
又C₁C₂のπ電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的の反応性は極めて強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾はC₁のラジカル的の反応性によりラジカ
ル触媒(R•)を吸収し重合反応又は附加反応を先行。

以上変移, 移動により生成の電子が吸収されて他
の原子へ影響を与えない場合は反応はその基の持つ
構造的極性に従うと考える事が妥当と考えられる。

即ち陽性の基から放出の電子は隣接の陰性基に吸
収されれば他の原子又は基に影響を与えず従って
>C=C<のπ電子にもその影響は与えない事とな
る。



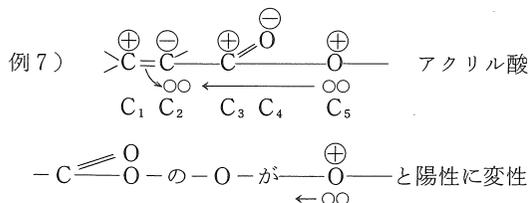
陰性基—C≡Nの電子を引く力により>C=C<
のπ電子はC₁→C₂へ変移され活性化。

又C₁の(C₁^{h0})²と(C₁^v)²の値が極めて接近してお
り又C₁C₂のπ電子密度の分散率も極めて大きい。

従ってラジカル的の反応性は極めて大きい。

反応例³⁾⁴⁾はC₁のラジカル的の反応性によりラジカ
ル触媒(R•)を吸収し重合又は附加反応が先行。

(10報四原子分子〔8〕参照)



$-\text{C}=\text{O}-$ の $-\text{O}-$ が O^+ と陽性に変性し電子を放出するがこの電子は C_2 の陰性に吸収される。

結局 $-\text{C}=\text{O}-$ の構造的陰性基により $\text{>C}=\text{C}<$ のπ電子は $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$ へ変移されて活性化。

又 C_1C_2 のπ電子密度の分散率は極めて大きい。従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 の \oplus 核的反応性により \oplus 核的試薬(R^-)を吸収し附加又は置換反応が先行。

又 C_1 のラジカル反応性によりラジカル触媒($\text{R}\cdot$)を吸収し重合反応を先行。

この重合体は酸高分子電解質として高分子に水溶性の解離基を導入した多くの電気的性質即ち導電率、イオン活量、解離性輸率等非電解質とは異なった現象を示し特種な工業的利用面を持つ高分子。

以上 $\text{>C}=\text{C}<$ に附加する基がある強さ以上の陰性基である場合はπ電子は $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$ に変移し活性化(M効果)

又 $\text{>C}=\text{C}<$ に附加する陰性基の内には陰性が弱い場合 $\text{>C}=\text{C}<$ π電子を C_2 又は C_1 へ変移する力が不足する場合も生じて来る事は当然でその場合はπ電子は変移せず、只附加基の性質に応じて陰陽の極性が打消し合い残りの電子で $\text{>C}=\text{C}<$ 全体が \oplus 核性(附加基の陰性が優っている場合)を表わし又反対に \ominus 電子性を表わす事も考えられる。

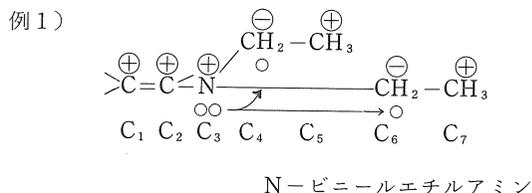
この性質を表わす化合物に就いて。

III-5) 附加基の極性がπ電子を変移しない場合。

附加基の構造が陰陽打消して残る電子の力は $\text{>C}=\text{C}<$ 全体を \oplus 又は \ominus に保ち $\text{>C}=\text{C}<$ は同極の中性を示す分子となる。

それを分類すると、

- i) アミン系の一部
 - ii) アクリルアミド、及びケトン類
 - iii) 無機有機酸ビニール類
 - iv) ビニールハロゲン類
 - v) ビニールエーテル類
- 是等の例に就いて
- i) アミン系の一部



C_4 及び C_6 の $-\text{CH}_2-$ は陽性が $-\text{CH}_2-$ と陰性基に変性のため電子を吸収する事になる。

その電子は C_3 の $-\text{N}<$ が $-\text{N}<$ と陽性に変性のため電子が放出されたもので結局他原子へは影響を与えない。

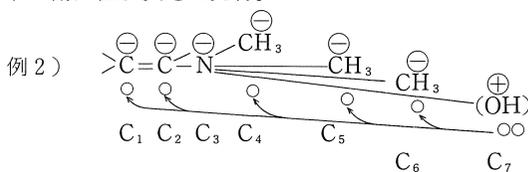
従って前述の様に附加基の $-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ は陰性は弱く $\text{>C}=\text{C}<$ のπ電子を変移させるまでの力はなく全体を \oplus 核性を表わす同極中性となり活性化。

又 C_1C_2 のπ電子密度は小さいがその分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル反応性により重合反応を先行。

又 C_1 の \oplus 核的反応性により \oplus 核的試薬(R^-)を吸収し附加置換反応を先行。



C_7 の(OH)は陰性基が陽性基(OH)に変性のため電子を放出しそれが $\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6$ の $-\text{CH}_3$ の陽性が $-\text{CH}_3$ に変性のため吸収され残りの電子が C_3 を通り $\text{>C}=\text{C}<$ に吸収され全体を \ominus 電子性に保ち同極中性に保ち活性化される。

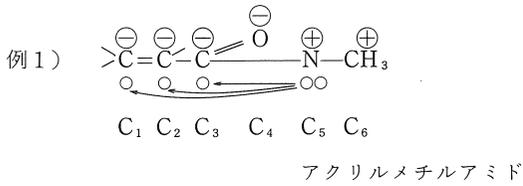
註: ($-\text{N}<$ は本来の陰性で電子は通過)

尚 C_1C_2 のπ電子密度は小さいが分散率は大きい。従ってラジカル反応性は可能と予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル又は \ominus 電子的反応性により重合又は附加置換反応が先行。

(一般に $\text{>C}=\text{C}<$ の同極中性の分子ではラジカル反応性は強いと考えられる。

ii) アクリルアミド, アクリルケトン類



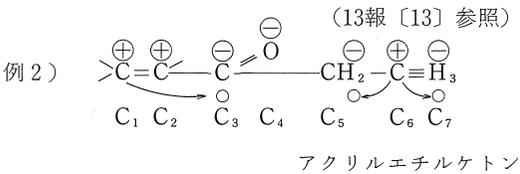
$-\text{C}=\text{O}$ の陰性基と $-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3$ の陰性が陽性 $-\text{N}^{\oplus}-$ に
変性のため打消し合い結局総合的な極性
 $-\text{C}=\text{O}$ の陰性基と $-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3$ は $-\text{N}^{\oplus}$ の放出電子が C_3 の $-\text{C}=\text{O}$
に吸収され残りの弱い電子が $>\text{C}=\text{C}<$ に吸収されるが弱く $>\text{C}=\text{C}<$ は全体を \ominus 電子性に保つ程度で
結局, 同極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

(是等の値は λ , C_r から計算による)

従ってラジカル反応性は強いと予想

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的又は \ominus 電子的反応性により重合又は附加置換反応が先行



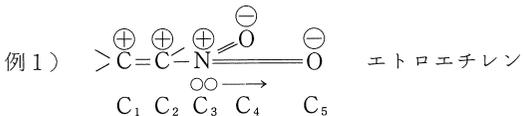
$-\text{C}=\text{O}$ の陰性基と $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 基中の $-\text{CH}_2-$
が $-\text{CH}_2-$ 陰性に変性しているため複雑に打消し合
い $-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ は総合して陰性に働くが弱く
 $>\text{C}=\text{C}<$ の π 電子を変移させるまでの力には不足
し全体を \oplus 核性に保ち同極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾は前分子同様 C_1 のラジカル的又は \oplus 核的
反応性により重合又は附加置換反応が先行。

iii) 無機有機酸ビニール

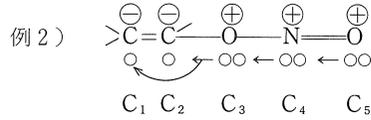


C_3C_4 の $-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ 基は陰性基で $-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ の放出電子
は吸収なし, $-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ は電子を引張り $>\text{C}=\text{C}<$ 全
体を \oplus 核性に保つ程度に弱く π 電子を変移させる力
には不足する。

結局 $>\text{C}=\text{C}<$ は \oplus 核性を示し同極中性に保ち不
安定。

又 C_1C_2 の π 電子密度は小さいが分散率は大きい。
従ってラジカル反応性は可能と予想される。

反応例³⁾は C_1 のラジカル的又は \oplus 核的反應性
により重合又は附加置換反応が先行。



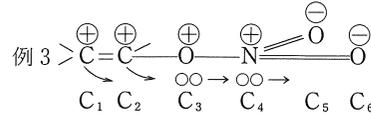
亜硝酸ビニール

陰性原子 $\text{C}_3-\text{O}-\text{C}_4-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ が全部陽性
 $-\text{O}-$ $-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ に変性したため電子を放出それ
を $>\text{C}=\text{C}<$ へ吸収 $>\text{C}=\text{C}<$ の全体を \ominus 電子性に
保つ程度に弱く π 電子を変移させる力には不足し同
極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的又は \ominus 電子的反応性
により重合又は附加置換反応が先行。



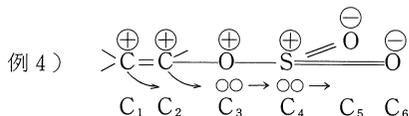
硝酸ビニール

陰性基 $-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ の $-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ は $-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$ と陽性に夜性
し電子を放出更に C_3 の $-\text{O}-$ は $-\text{O}-$ と陽性に
変性し電子を放出するため $>\text{C}=\text{C}<$ の電子は引張ら
れるがその放出された電子は吸収の原子はなく結局
不安定な酸素の供給体となり $>\text{C}=\text{C}<$ は全体が \oplus
核性を保ち且つ C_1C_2 同極中性を示し活性化。

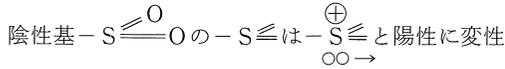
又 C_1C_2 の π 電子密度は小さいがその分散率は
大きい。

従ってラジカル反応は可能と予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的又は \oplus 核的反應性
により重合又は附加置換反応が先行。



亜硫酸ビニール



し電子を放出更に C_3 の $-O-$ も $-O \begin{array}{c} \oplus \\ \text{O} \end{array} -$ 陽性に変性

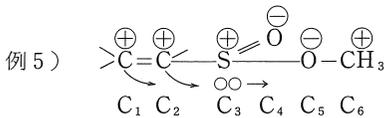
し電子を放出 $>C=C<$ は電子を引張られるが力は弱く $>C=C<$ 全体を \oplus 核性に保ち同極中性を示し活性化。

一方放出された電子は吸収される原子なく不安定で酸素の供給剤として働く。

又 C_1C_2 の π 電子密度は小さいがその分散率は大い。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的又は \oplus 核的反応性により重合又は附加置換反応が先行。



ビニールメチルスルホン

陰性基 $-S \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -CH_3$ により $>C=C<$ の電子は引張られるが陰性 S が $-S \begin{array}{c} \oplus \\ \text{O} \end{array} -$ と陽性に變性し電

子を放出するが吸収の原子はなく不安定。

結局 $>C=C<$ は全体が \oplus 核性に止まり同極中性を示し活性化。

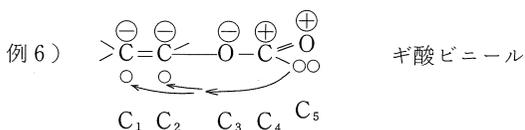
又 C_1C_2 の π 電子密度は小さいがその分散率は大い。

従ってラジカル的反応性は可能と予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的又は \oplus 核的反応性により重合又は附加置換反応が先行。

以上無機酸ビニールでは殆んどが酸基の陰性による電子を引張る力が弱く $>C=C<$ 全体を \oplus 核性に保ち同極中性を示すが放出電子の吸収のないものは不安定。

この性質は有機酸ビニールの場合も同様に言えるが $>C=C<$ は \ominus 電子性が多い様である。



陰性基 $-C \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -CH_3$ の O が陽性 $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{O} \end{array}$ に變性し電子の

1個を放出, それを C_4C_3 を通り $>C=C<$ へ吸収

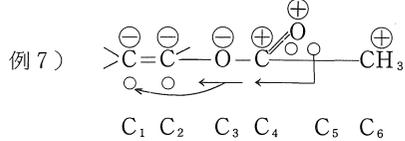
されるがその力は弱く全体を \ominus 電子性に保ち同極中性を示して活性化する。

又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大い。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的又は \ominus 電子的反応性により重合又は附加置換反応が先行。

(11報第2前 [5] 参照)



酢酸ビニール

比分子も陰性基 $-C \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -CH_3$ の O は陽性 $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{O} \end{array}$ に變性

し対電子の1個を放出それを C_4C_3 を通り $>C=C<$ に吸収されるがその力は弱く $>C=C<$ 全体を \ominus 電子性に保ち同極中性を示し活性化。

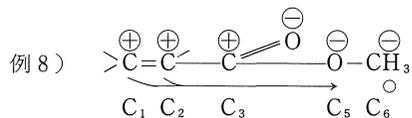
又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大い。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的又は \ominus 電子的反応性により重合又は附加置換反応が先行。

(11報 [12] 参照)

これ等の有機酸ビニール類ではラジカル的反応が多くイオンの反応は極めて少ない事が文献でも認められる。



アクリル酸メチル

$-C \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -CH_3$ の陰性基と C_6 の陽性基が陰性に變性したため $-O-CH_3$ は陰性基となり電子を引張る性質となり結局 $-C \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -CH_3$ は総合的に陰性基として働くがその力は弱く結局 $>C=C<$ の全体として \oplus 核性に保ち同極中性を示し活性化。

又 C_1C_2 の π 電子密度は小さいがその分散率は大い。

従ってラジカル的反応性は可能と予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的反応性により重合又は附加置換反応が先行。

又イオンの反応は Π_{rr} の計算値が最高の位置 C_4 の \ominus 電子性により重合反応が先行 (13報 [12] 参照)

陰性基 Cl, Br が附加しても $>C=C<$ の π 電子を
変移させる力には不足し $>C=C<$ 全体を ⊕ 核性に
保ち同極中性を示し活性化。

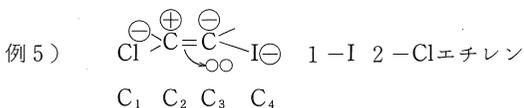
又 C_1C_2 の π 電子密度の分散率は大きい。

従ってラジカル的反応性は強いと予想。

反応例³⁾⁴⁾は C_1 のラジカル的反応性により重合又
は附加置換反応が先行。

又イオンの反応では Π_{rr} の値最高の C_4 の位置が先
行し C_4 の ⊖ 電子的反応性により附加置換反応が進む。

(21報第2前〔4〕参照)



I 原子が Cl 原子よりもイオン性が弱いため π 電
子は I の方へ引張られ C_3 へ変移し活性化する。

Cl Br 附加では π 電子の変移は起きない程その力
は弱い事が認められる。

然し Cl と I の様に陰性度に大きく差のある原子
間では $>C=C<$ の π 電子の変移が認められ陰性度
の強い I の方へ変移し活性化。

尚 C_3C_4 の π 電子密度の分散率は小さい。

従ってラジカル的反応は困難と予想。

反応例³⁾⁴⁾はイオンの反応として C_4 の I の位置
(Π_{rr} の値が最高) の ⊖ 電子的性による附加置換反応
が先行。

以上ビニールハロゲンでは π 電子を動かす反応は
殆んどなく $>C=C<$ 全体を ⊕ 核性に保つに止まる
が I と Cl の様にイオン性に大きく差のある場合は
π 電子の変移が行われる事が認められる。

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. 米沢, 永田
加藤, 今村
諸熊 | 量子化学入門(上) | 化学同人 |
| 3. 化学大辞典編
集委員会 | 化学大辞典
1~10巻 | 共立出版K.K. |
| 4. Beilstein | Handbuch Der
Organischen
Chemie Vier-
te Auflage. | Deutschen
Chemischen
Gesellschaft. |
| 5. H.J.M. BOW
BOWEN etc | TABLES OF
INTERATO-
MIC DISTAN-
CES AND
CONFIGURA-
TION IN MOL-
ECULES AND
IONS. | LONDON
THE CHEMI-
CAL SOCIET-
Y BURINT-
ON HOUSE
WI 1958 |
- (受理 昭和63年1月25日)