

XXXXV | | π電子をもつ化合物

【ブタジエン】

[永年行列式]

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad C_1 - C_2 - C_3 - C_4 \quad (37.1)$$

$$\lambda = \pm 1.62, \pm 0.62 \quad (37.2)$$

[π電子の波動関数]

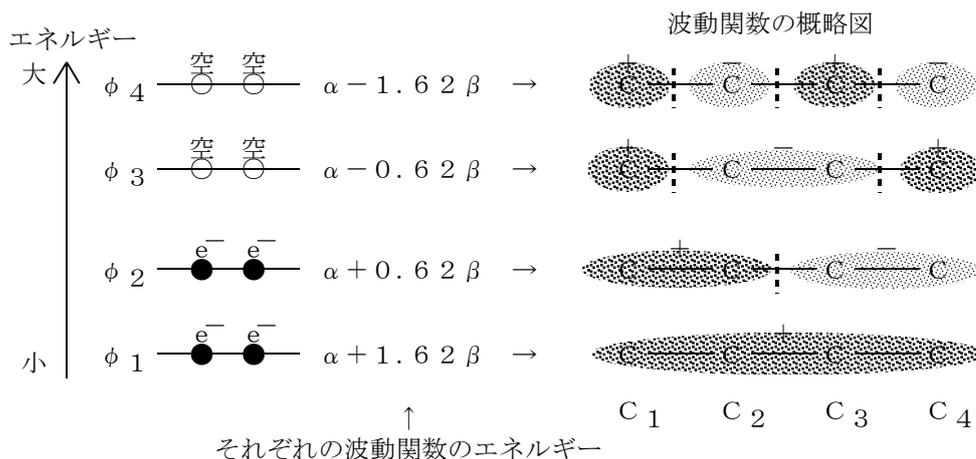
$$\lambda = -1.62 \quad \phi_4 = 0.372x_1 - 0.602x_2 + 0.602x_3 - 0.372x_4 \quad (37.3)$$

$$\lambda = -0.62 \quad \phi_3 = 0.602x_1 - 0.372x_2 - 0.372x_3 + 0.602x_4 \quad (37.4)$$

$$\lambda = 0.62 \quad \phi_2 = 0.602x_1 + 0.372x_2 - 0.372x_3 - 0.602x_4 \quad (37.5)$$

$$\lambda = 1.62 \quad \phi_1 = 0.372x_1 + 0.602x_2 + 0.602x_3 + 0.372x_4 \quad (37.6)$$

[エネルギー]



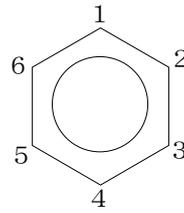
[問37.1] 光の吸収は、最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, **HOMO**, ブタジエンの場合には ϕ_2) にある電子が、最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, **LUMO**, ブタジエンの場合には ϕ_3) に移るときに起きる。

ブタジエンの $\pi \rightarrow \pi^*$ の吸収波長は 217 nm である。 β の値を求めよ。

【ベンゼン】

[永年行列式]

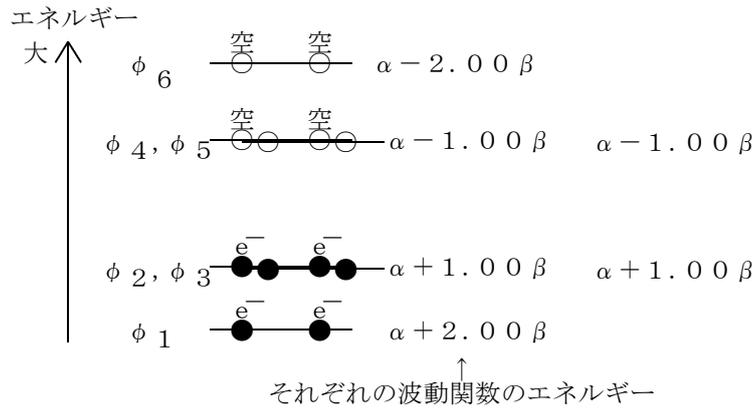
$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$



(37.7)

$\lambda = \pm 2.00, \pm 1.00$ (重根) (37.8)

[エネルギー]



[問 37.2] ベンジルラジカル $C_6H_5CH_2\cdot$ (π 電子 7 個) について、永年行列式を書け。

【ベンゼン置換体】

[置換基の効果]

α (置換基) = $\alpha + a\beta$ (37.9)

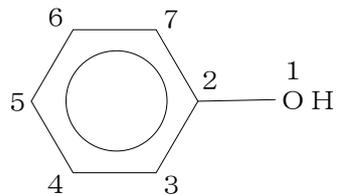
α (置換基と直接結合している炭素) = $\alpha + b\beta$ (37.10)

β (置換基とその置換基と結合している炭素との間) = 1β (37.11)

[フェノールの永年行列式]

$a=0.6, b=0, c=0.7$ (37.12)

$$\begin{vmatrix} 0.6-\lambda & 0.7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.7 & 0-\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$



(37.13)

$\lambda = 2.07, 1.25, 1.00, 0.42, -1.00, -1.10, -2.03$ (37.14)

[問 37.3] クロロベンゼン ($a=1.8, b=0.18, c=0.8$) の永年行列式を書け。

