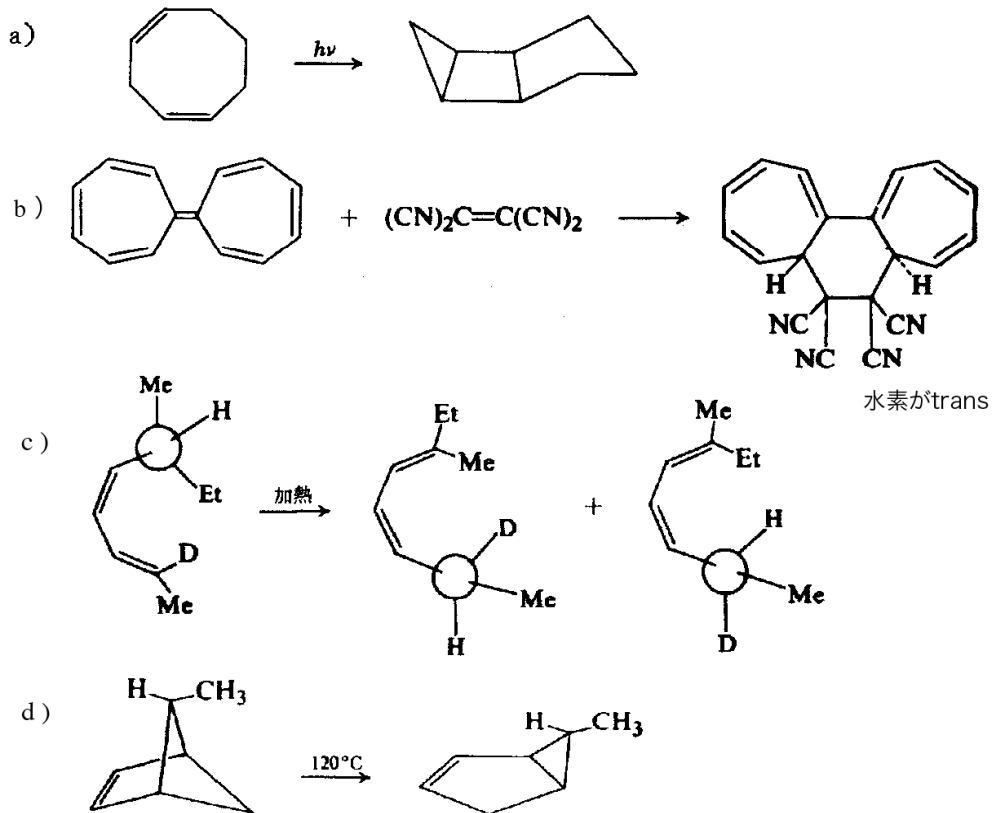


固体物性化学 (量子化学) 石田

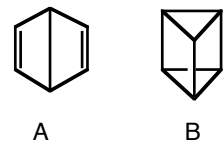
宿題

問1 つぎに示す各反応は、高い立体特異性を示す。このことは軌道対称性を基にした予想が正しいことを証明している。なぜこのようにいえるか説明せよ。



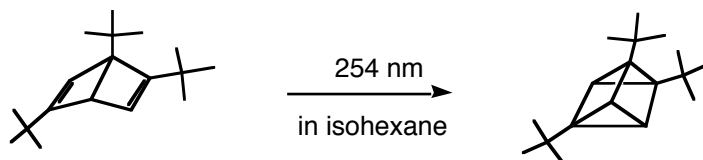
問2

C_6H_6 の異性体として、Dewar ベンゼン(A)とプリズマン(B)が知られており、このような歪みをもった化合物を合成するのに、しばしば光反応が用いられる。以下に述べられているように、歪みのエネルギーは大変大きく、これをエネルギー貯蔵に使えるかどうか検討されたことがある。



(a) A は、ベンゼンに比べて約 250 kJ/mol 不安定であるにもかかわらず、暗所室温でベンゼンへ変換されるのは大変遅く、半減期約 2 日である。ベンゼンへの変換の E_{act} が大きいのはこの反応が熱反応対称禁制であることに帰せられている。説明せよ。(ヒント: シクロブテンとブタジエンとの変換を適用してみよ)

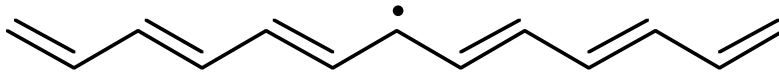
(b) つぎの反応式を [2+2] 光環化付加反応とみなして、反応機構を説明せよ。なお、*t*-ブチル基 ($(CH_3)_3C-$) は、化合物を安定化させるためだけに導入されたものである。



問 3

NBMO 法を用いて、下の分子 ($C_{13}H_{15}$ ラジカル) のスピン密度分布を求めよ。

次に、この分子を 1 電子酸化して、 $C_{13}H_{15}$ カルボカチオンとしたときの、陽電荷分布を求めよ。



問 4

単純 Huckel 法を用いて、 C_{60} 分子の分子軌道を求めよ。

超原子と呼ばれる由縁を考察せよ。

<http://www.firefly.pc.uec.ac.jp/huckel/huckel.php>