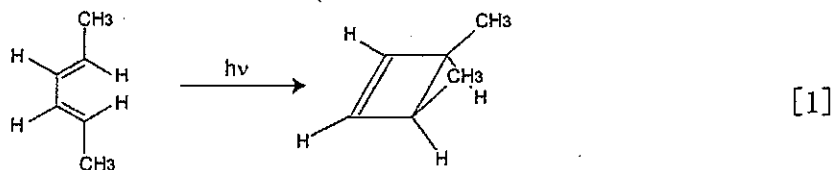


2, 4-ヘキサジエンの光環化は反応式[1]のように進行する.



反応[1]をヘキサジエンの π 電子軌道を用いて解析する. ここで, ヘキサジエンの π 電子軌道は1, 3-ブタジエン骨格の π 分子軌道で近似できるものとする. 以下の設問に答えよ.

(1) 1, 3-ブタジエンの π 分子軌道を, 4つの炭素原子上におかれた4つの $2p_z$ 原子軌道を基底関数とした LCAO-MO として求めることを考える. Hückel 近似を採用した場合, これらの基底関数で表現された4行4列の Hamiltonian 行列の中で, ゼロでない値を持つ行列要素とその名称を述べよ.

(2) 図1に, Hückel 近似で求められた1, 3-ブタジエンの最低エネルギー固有値を持つ π 分子軌道, 1π の概形を示す. ここで, 上下のローブは炭素原子の $2p_z$ 原子軌道を表しており, 白と黒は位相の違いを表している. 残りの3つの π 分子軌道を軌道エネルギーの低い方から 2π , 3π , 4π とすると, それらの軌道の概形を図1にならって描け.

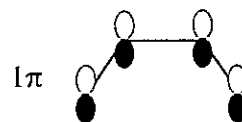


図1 最低軌道エネルギー固有値に対応するブタジエンの π 分子軌道の概形

(3) 反応[1]を協奏的閉環反応と考えた場合, 2, 4-ヘキサジエンの2つのメチレン基は逆旋的に回転すると考えられる. このとき 1π 軌道は反応[1]の進行に伴って, 図2に示したように変形していく. 2π , 3π , 4π 軌道が変形する様子を図2にならって描け.

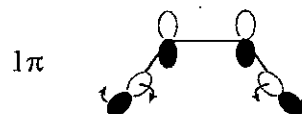


図2 最低軌道エネルギー固有値に対応するブタジエンの π 分子軌道の変形

(4) 反応[1]で新たに作られるシクロブテンの炭素-炭素結合に対応する分子軌道の概形と軌道エネルギーの順番は図3のように与えられる. 反応[1]の進行の途上にある1, 3-ブタジエンの π 分子軌道と図3に描かれている分子軌道とに共通する対称要素は, シクロブテンの作る平面を垂直に2等分する鏡面である (図3の灰色で示された平面). この鏡面に対する対称性から, 反応[1]に対する分子軌道相関図を描け. ただし, 複数の軌道間相関の可能性のある場合には, 軌道エネルギーの低い軌道どうしの相関を優先するものとする.

- (5) 分子軌道相関図をもとに、ヘキサジエンとシクロブテンの低エネルギー電子配置を予想し、反応[1]に対する電子状態対応図を完成させたい。図4の(ア)～(エ)に当てはまる電子配置を答えよ。
- (6) 同じ対称性を持つ電子状態の電子エネルギーは交差しないこと(Wignerの非交差則)を考慮して、反応[1]がヘキサジエンの π 電子軌道の HOMO-LUMO 遷移に共鳴した光反応条件下で進行し得る根拠を述べよ。

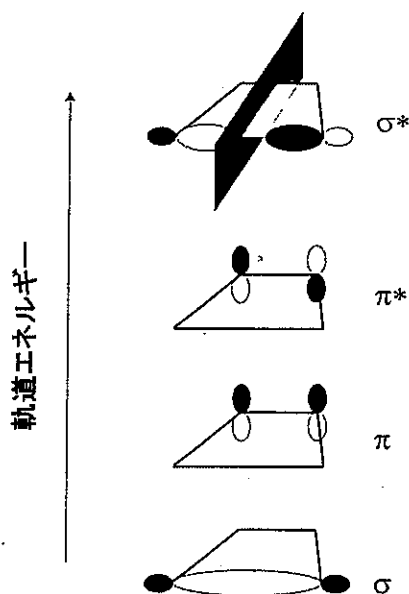


図3 シクロブテンの分子軌道の概形と鏡面

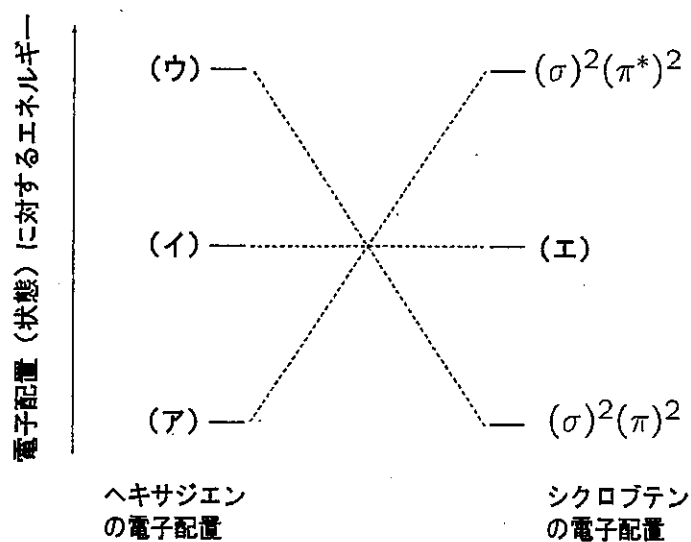


図4 ヘキサジエンとシクロブテンの電子配置(状態)対応図