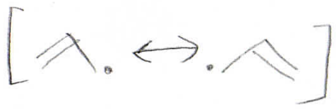
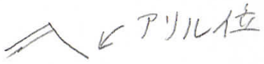
Hüchel 法

☆ アリルラジカル



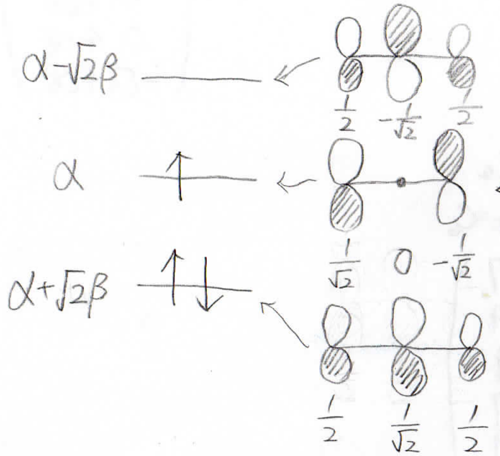


2-プロペニルラジカル

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

$$-x^3+2x=0$$

$$x=0,\pm\sqrt{2}$$

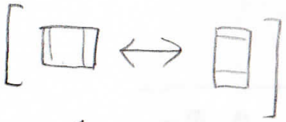


非局在化による安定化なし
非結合性軌道

電子1個のみ占有→SOMO
Singly Occupied Molecular Orbital

最高被占軌道→HOMO
Highest Occupied Molecular Orbital
最低空軌道→LUMO
Lowest Unoccupied Molecular Orbital

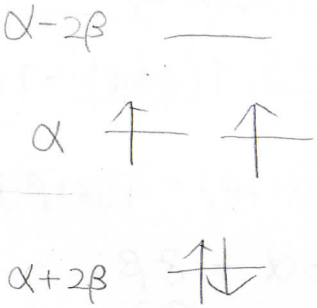
☆ シクロブタジエン



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

$$x^4-4x^2=0$$

$x=\pm2,\ 0$(重解)



共役系になっても安定化しない

全エネルギー

$$E=2(\alpha+2\beta)+2\alpha$$
$$=4\alpha+4\beta$$

エチレン2つ

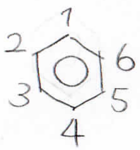
$$E=2(2\alpha+2\beta)$$
$$=4\alpha+4\beta$$

環内でπ電子共役系をとって安定する化合物
↓
芳香族

シクロブタジエンは反芳香族
π電子共役系にならない方が安定
正方形ではなく長方形

共鳴ではなく化学平衡

☆ ベンゼン



芳香族

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

$$(x+1)^2(x-1)^2(x+2)(x-2)=0$$

$x=\pm 2, 1$(重解), -1(重解)

$\alpha-2\beta$ —

$\alpha-\beta$ — —

$\alpha+\beta$ ↑↓ ↑↓

$\alpha+2\beta$ ↑↓

$$E=2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta)$$
$$=6\alpha+8\beta$$

エチレン3つ

$$E=6(\alpha+\beta)$$
$$=6\alpha+6\beta$$

2βの安定化

・$x=2$のとき

節0本、全ての炭素は等価

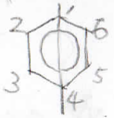
$$2C_n = C_{n-1}+C_{n+1}$$
$$(n=1\sim6,\ C_7=C_1)$$

$$\mathbb{C}=\begin{pmatrix}0.408\\0.408\\0.408\\0.408\\0.408\\0.408\end{pmatrix}$$

・$x=1$のとき

節1本

①



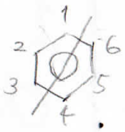
$C_1=C_4=0$

$C_2=-C_6$

$C_3=-C_5$

$$\mathbb{C}=\begin{pmatrix}0\\0.5\\0.5\\0\\-0.5\\-0.5\end{pmatrix}$$

②



$C_1=-C_6$

$C_2=-C_5$

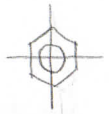
$C_3=-C_4$

$$\mathbb{C}=\begin{pmatrix}0.289\\0.577\\0.289\\-0.289\\-0.577\\-0.289\end{pmatrix}$$

・$x=-1$のとき

節2本

①



$C_1=C_4=0$

$C_2=-C_3=C_5=-C_6$

$$\mathbb{C}=\begin{pmatrix}0\\0.5\\-0.5\\0\\0.5\\-0.5\end{pmatrix}$$

②

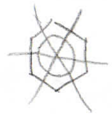
$C_1=C_4$

$C_2=C_3=C_5=C_6$

$$\mathbb{C}=\begin{pmatrix}0.577\\-0.289\\-0.289\\0.577\\-0.289\\-0.289\end{pmatrix}$$

・$x=-2$のとき

節3本



$$\mathbb{C}=\begin{pmatrix}0.408\\-0.408\\0.408\\-0.408\\0.408\\-0.408\end{pmatrix}$$

まとめると、