

問1 . 分子モデルを用いてヘキサトリエン及びオクタテトラエンの第一励起状態の電子配置を示し、最初の電子遷移の波数と波長を求めよ。

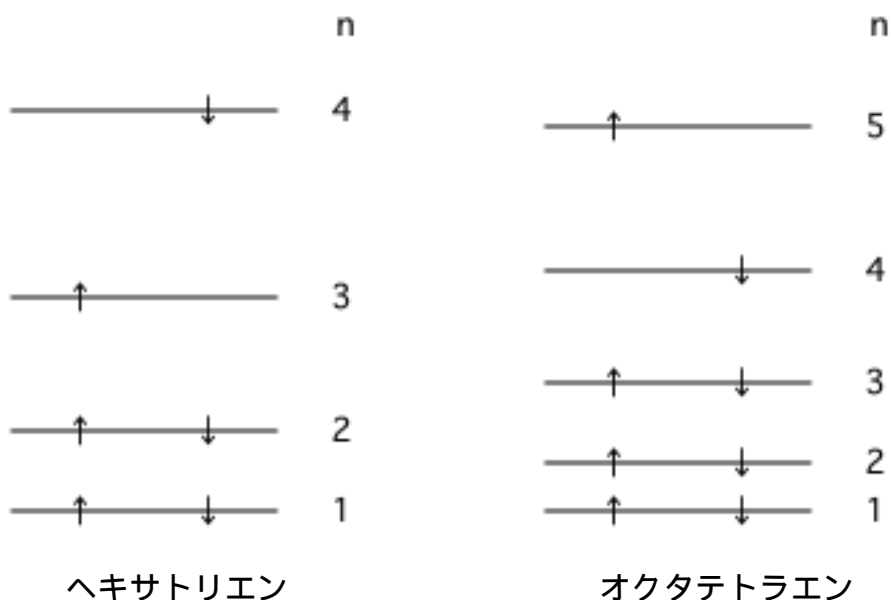
ヘキサトリエンは6 電子系であるので $n = 3$ から 4 への励起である。分子としては単結合と二重結合がそれぞれ1つ増える。増分は 289 pm であり長さは 867 pm となる。

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_4 - E_3 = \frac{h^2}{8 m a^2} (4^2 - 3^2) \\ &= \frac{(6.626 \cdot 10^{-34})^2 \times 7}{8 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} (0.867 \cdot 10^{-9})^2} = 5.61 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ \tilde{\nu} &= \frac{\Delta E}{hc} = \frac{5.61 \cdot 10^{-19}}{6.626 \cdot 10^{-34} \times 2.998 \cdot 10^{10}} = 2.83 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \\ \lambda &= 1 / \tilde{\nu} = 353 \text{ nm} \end{aligned}$$

オクタテトラエンは8 電子系であるので $n = 4$ から 5 への励起である。長さはブタジエンの2倍であるのでブタジエンの結果を使うと

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_5 - E_4 = \frac{h^2}{8 m a^2} (5^2 - 4^2) \\ &= \Delta E_{C_{4H_6}} \frac{1}{5} \frac{9}{4} = 9.02 \cdot 10^{-19} \times \frac{9}{20} = 4.06 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ \tilde{\nu} &= 4.54 \cdot 10^4 \times \frac{9}{20} = 2.04 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \\ \lambda &= 1 / \tilde{\nu} = 490 \text{ nm} \end{aligned}$$

と求まる。実測値 268 nm , 304 nm とはかなりずれるが、二重結合が増えると吸収が長波長側にシフトするなどの傾向はよく出ている。



第一励起状態の電子配置