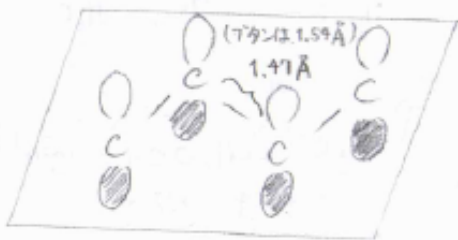
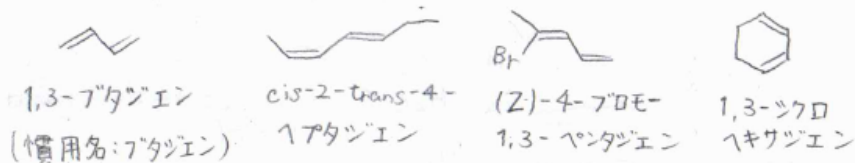
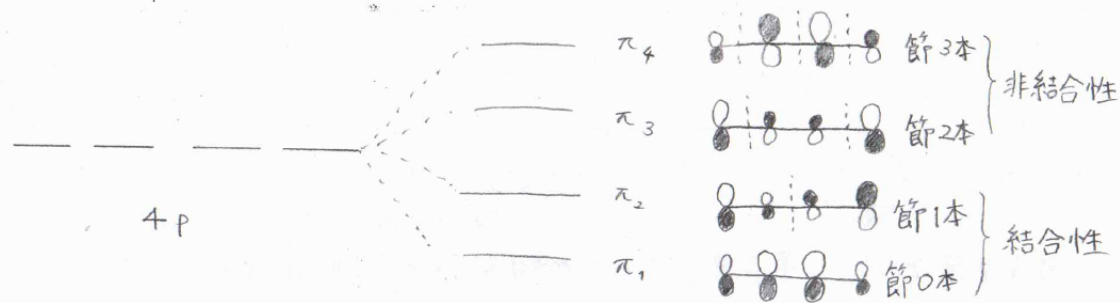
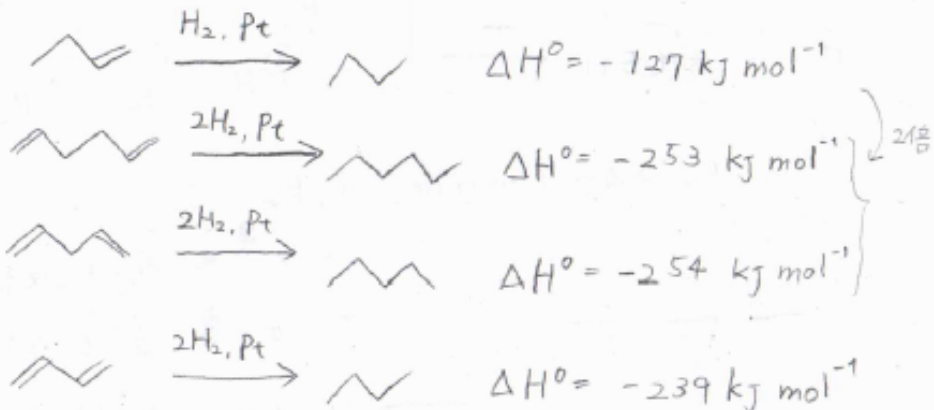


☆ 共役ツエンの命名法と物性

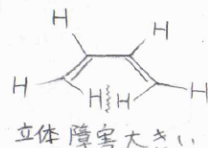
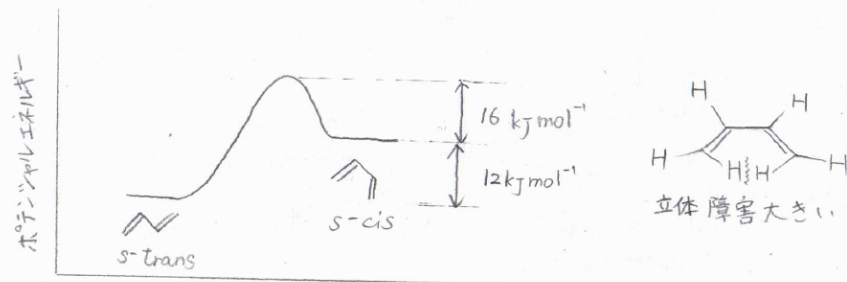
2つの二重結合を含む最も長い主鎖から命名する



C2とC3間の共有結合は、
普通の単結合より強く、
回転しにくい。
(活性化障壁 $\approx 7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

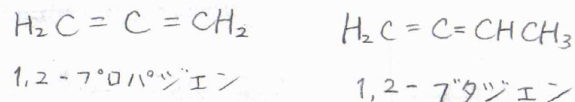


ブタジエンの立体配座について

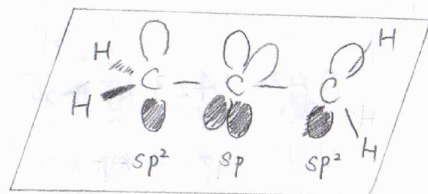


共役 ツエンではないツエン

- ・ プレン(集積ツエン)



直線型にσ結合を形成し、π電子は空間的に
直交した位置にある。

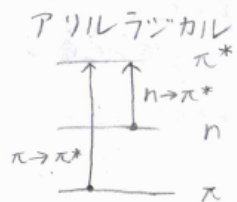


- ・ 非共役ツエン



☆ 紫外-可視分光法

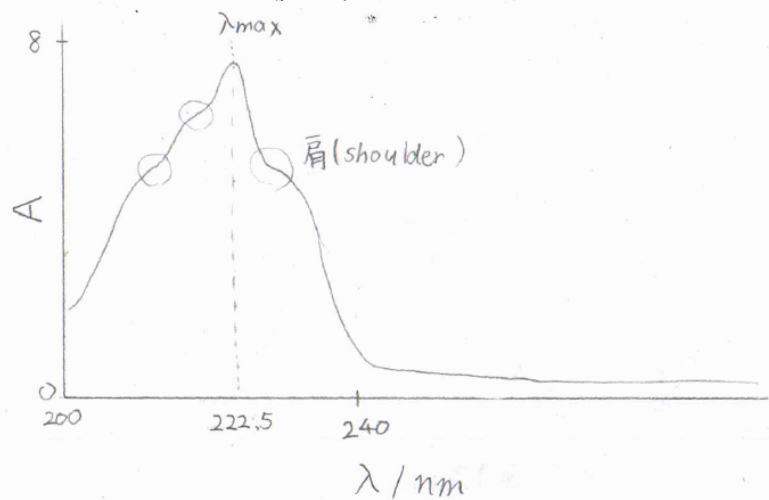
エタール、メタール、シクロヘキサゲンなどを溶媒として、
主に電子状態の遷移を観測するために用いる。
吸収されたエネルギーは、化学反応、燐光・蛍光、熱に
よって消費される。



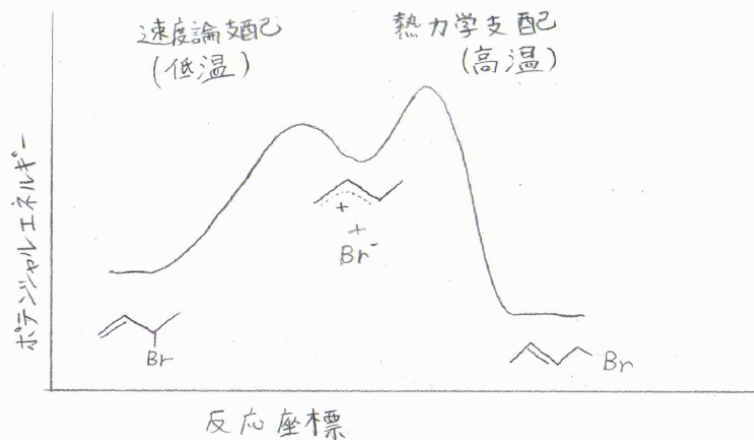
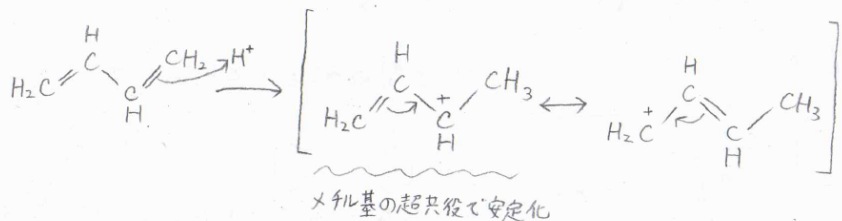
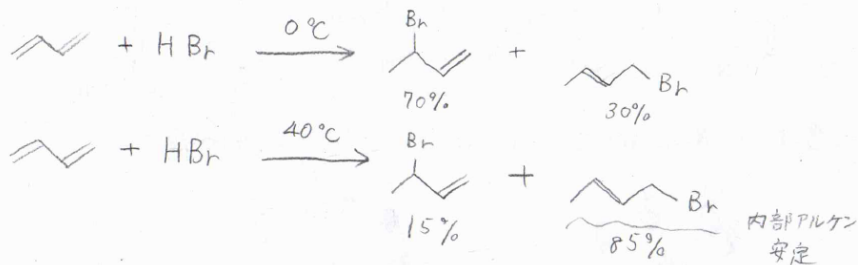
吸光度 $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$

ランベルト-ベールの法則 $A = \epsilon b c$

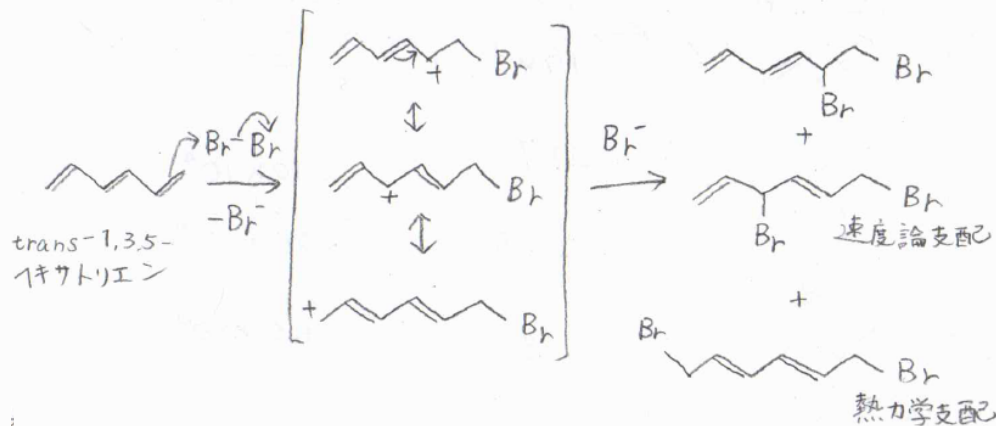
I_0 : 入射光強度
 I : 透過光強度
 ϵ : モル吸光係数
 b : セルの長さ
 c : 濃度



★共役ジエンの求電子付加反応



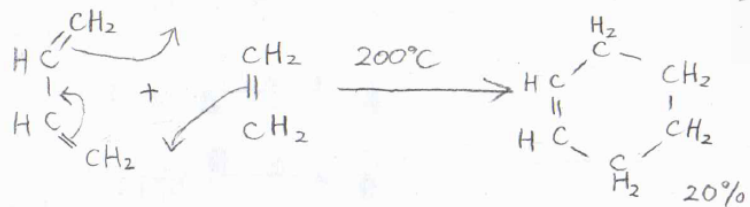
環状を除く共役トリエンでも同様の反応が起こる



化合物	λ_{max}/nm	$\epsilon/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$
<chem>H2C=CH2</chem>	171	1.55×10^4
<chem>C=CC=C</chem>	178	—
<chem>C=CC=C</chem>	217	2.10×10^4
<chem>C=CC=C</chem>	222.5	1.08×10^4
<chem>C=CC=CC</chem>	268	3.63×10^4
<chem>C1=CC=CC1</chem>	239	4.2×10^3
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	259	1.00×10^4

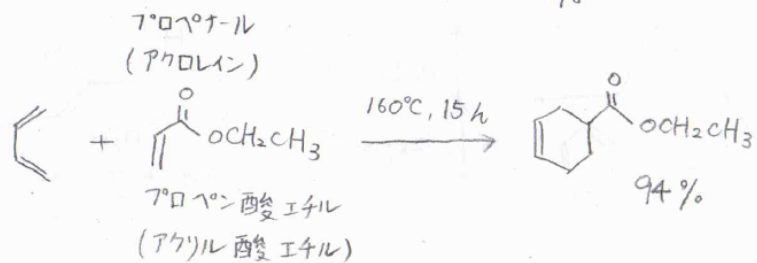
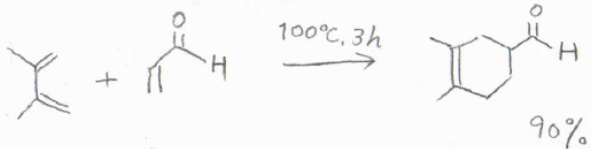
- 共役ジエンの λ_{max} は、非共役ジエンより長い。
- 共役系が長いほど、 λ_{max} は長くなる。
- アルキルの超共役により、 λ_{max} は長くなる。
- 環状系では、 π 軌道の重なりが小さくなり、 λ_{max} は長くなる。

★ Diels-Alder 反応

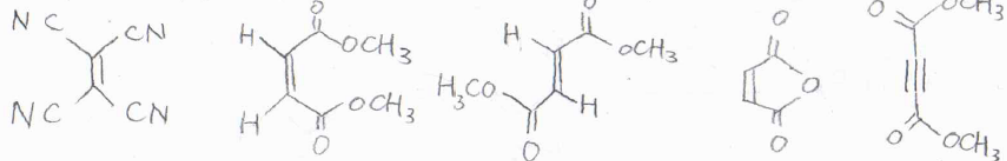


環化付加反応の1つ
[4+2]環化付加反応

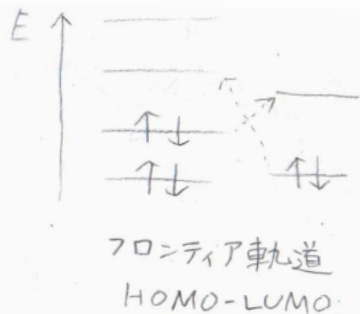
電子不足アルケンと電子豊富ジエンの組み合わせで進行しやすい



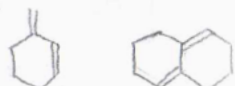
ホジエン体の例



遷移状態において、ジエンは s-cis 型の立体配座に近い



s-cis 型の配座がとれないジエンは不活性

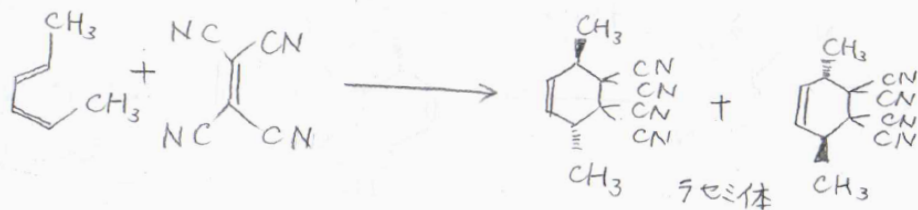
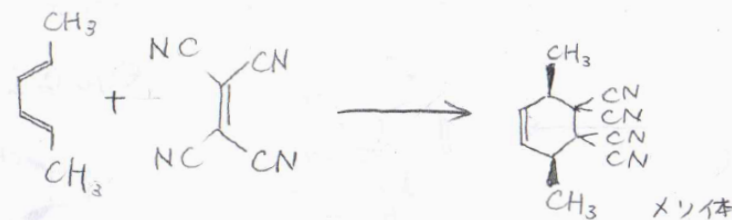
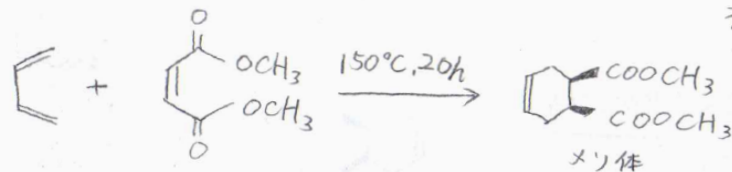
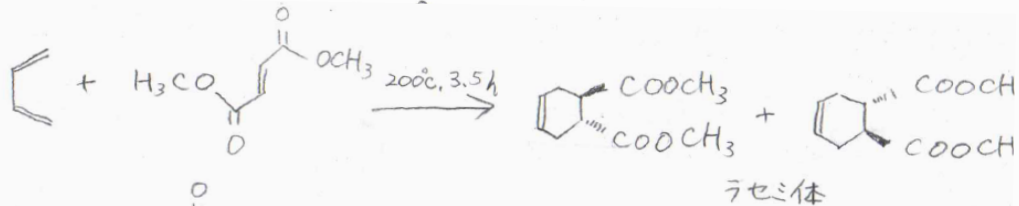


s-cis 型に固定されたジエンは反応性に富む

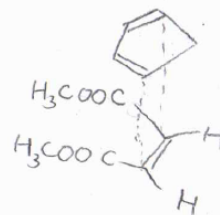
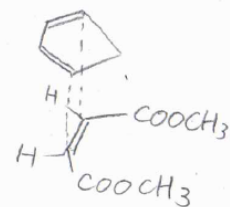
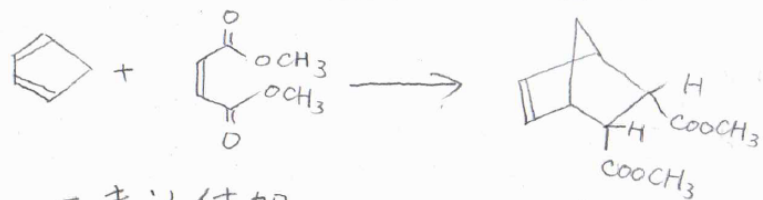


*ベンゼンなどは例外

反応は立体特異的に進行する



環化付加はエンド選択的に進行する



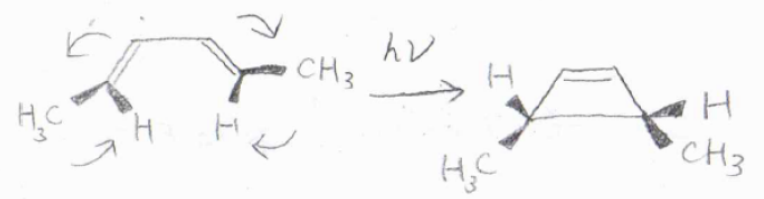
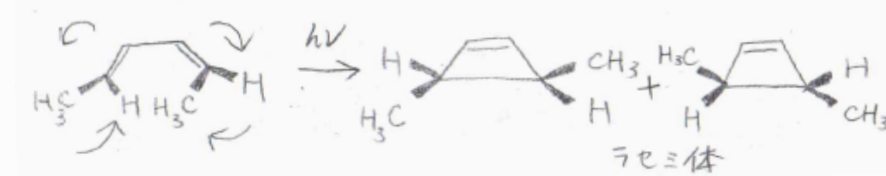
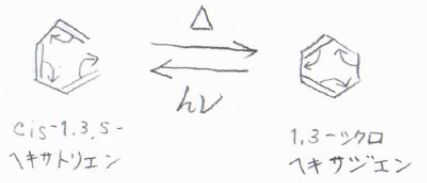
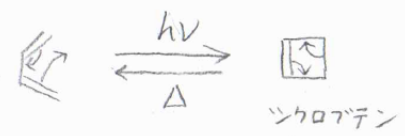
★ 電子環状反応

※ 環化付加. 電子環化反応は、70% 環状

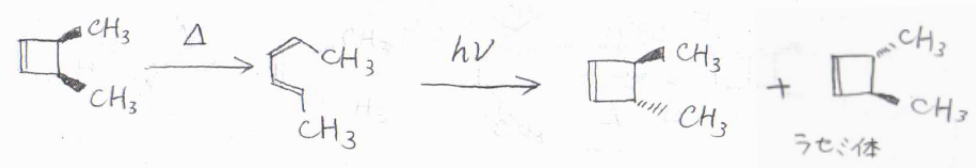
反応という一群の反応に属する.

$\Delta H^\circ = 40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 吸熱反応

$\Delta H^\circ = -60.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 発熱反応

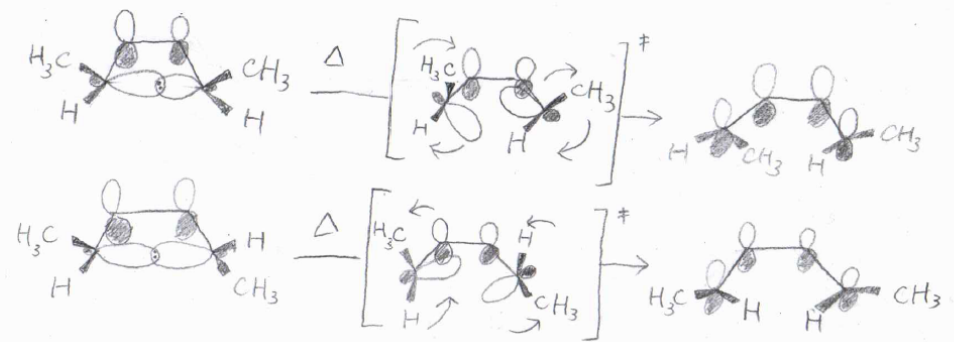
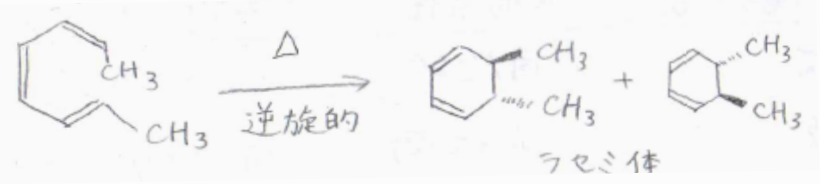
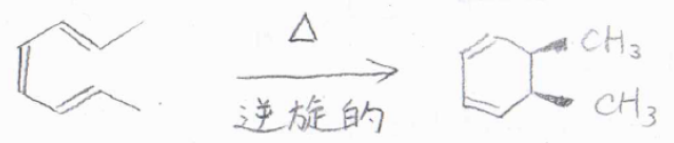
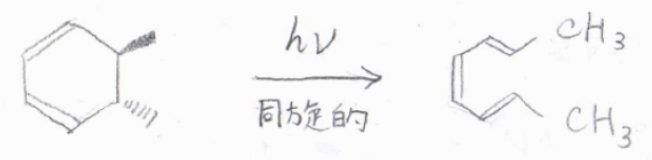


反応は立体特異的に進行する.



反応は Woodward-Hoffmann 則に従う.

反応に関与する電子対数	熱的過程	光化学的過程
偶数	同旋的	逆旋的
奇数	逆旋的	同旋的



メチル基どうしの立体障害のため、時計回りにはならない
C1=CC=CC=C1 は得られない