

# Organická chemie


## 11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie





Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.  
Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,  
Palackého 1/3, 642 12 Brno

### Konjugované dieny - úvod

Konjugovaný systém – alternující dvojné a jednoduché vazby – specifická reaktivita,



buta-1,3-dien



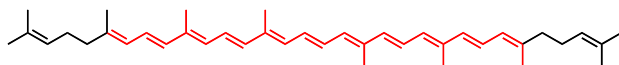
penta-1,4-dien

Nekonjugovaný systém – nealternující dvojné a jednoduché vazby – chemie stejná jako u alkenů,

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie  
Organická chemie

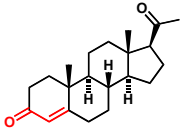
### Konjugované dieny - úvod

Konjugovaný polyen




lykopen

Konjugované enony (alken + keton),



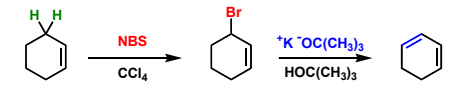
progesteron




benzen

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie  
Organická chemie

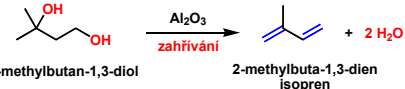
### Konjugované dieny – příprava a stabilita



cyklohexen      3-bromocyklohexen      cyklohexa-1,3-dien



butan      buta-1,3-dien + 2 H<sub>2</sub>

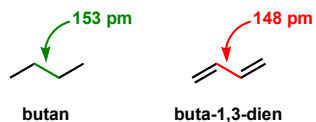


3-methylbutan-1,3-diol      2-methylbuta-1,3-dien  
isopren

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie  
Organická chemie

### Konjugované dieny – příprava a stabilita

Délka vazeb:



Hydrogenační tepla některých alkenů a dienů

Alkene or diene	Product	$\Delta H^{\circ}_{\text{hydrog}}$	
		(kJ/mol)	(kcal/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-126	-30.1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$	-119	-28.4
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-253	-60.5
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-236	-56.4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	-229	-54.7

5

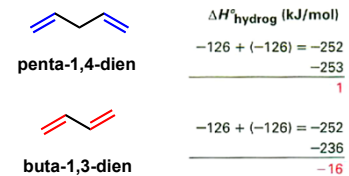
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Konjugované dieny – příprava a stabilita

Vyšší stabilita konjugovaných dienů než alkenů:



$sp^2$  – vyšší podíl s-orbitalů - elektrony blíže jádra – vazba kratší a silnější



6

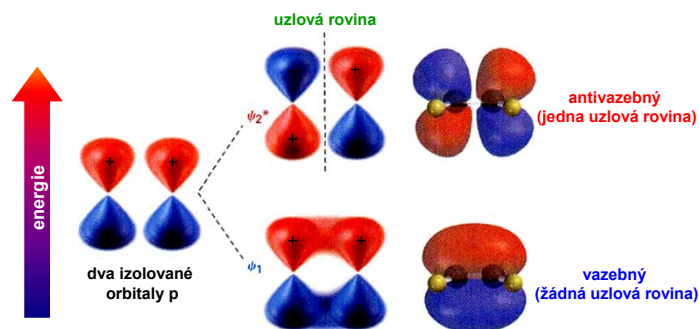
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Konjugované dieny – molekulové orbitály

Teorie molekulových orbitalů



7

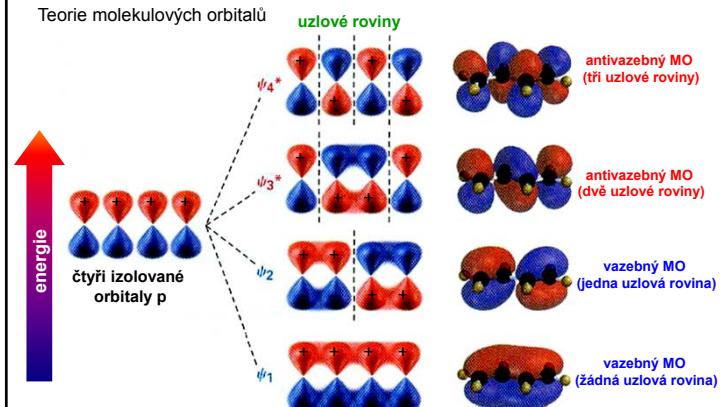
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Konjugované dieny – molekulové orbitály

Teorie molekulových orbitalů



8

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie

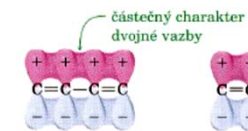


### Konjugované dieny – molekulové orbitály

Teorie molekulových orbitalů

- vazba C2-C3 – částečný charakter dvojné vazby – silnější a kratší než jednoduchá

- delokalizace  $\pi$ -elektronů – rozprostření elektronů



buta-1,3-dien  
konjugovaný dien



penta-1,4 dien  
nekonjugovaný dien

9

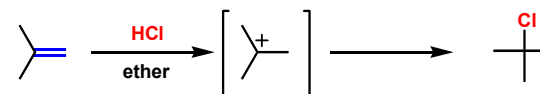
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie

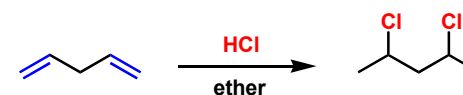


### Konjugované dieny – elektrofilné adice

Elektrofilní adice na alkeny (Markovnikovo pravidlo)



Elektrofilní adice na nekonjugované dieny (Markovnikovo pravidlo)



10

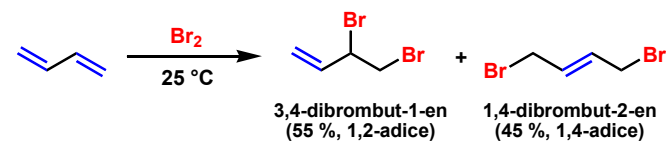
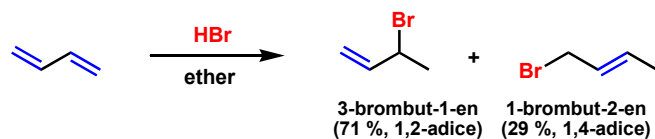
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Konjugované dieny – elektrofilné adice

Elektrofilní adice na konjugované dieny - 1,2-adice a 1,4-adice (konjugovaná adice)



11

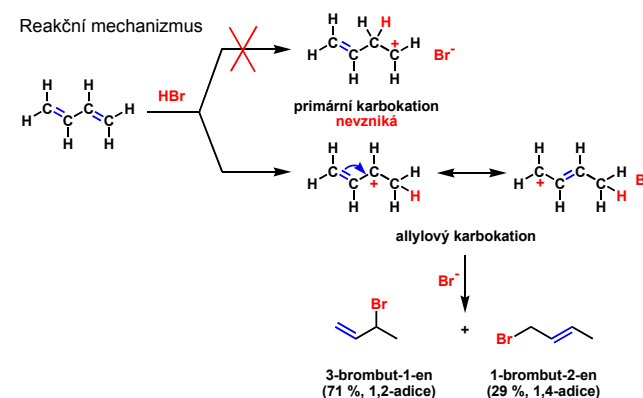
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Konjugované dieny – elektrofilné adice

Reakční mechanismus



12

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



**Konjugované dieny – elektrofilné adice:  
Kinetické a termodynamické řízení reakcí**

C=CC=C + HBr >> C=CC(Br)C + BrC=CC=C

1,2-adukt                      1,4-adukt

teplota 0 °C	71 %	29 %
teplota 40 °C	15 %	85 %

- rozdílný poměr aduktů při různých teplotách

13      11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie  
Organická chemie

**Konjugované dieny – elektrofilné adice:  
Kinetické a termodynamické řízení reakcí**

— Kinetické řízení  
— Termodynamické řízení

$\Delta G_B^\ddagger < \Delta G_C^\ddagger$   
 $\Delta G^\circ_B < \Delta G^\circ_C$

rychlá A pomalá  
méně stabilní - B                      C - stabilnější

14      11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie  
Organická chemie

**Konjugované dieny – elektrofilné adice:  
Kinetické a termodynamické řízení reakcí**

- reakce při nižší teplotě – **irreverzibilní** (nevratné) – nedospějí do rovnovážného stavu,  
- rozhodujícím faktorem je rychlost reakce, reakce je řízena **kineticky**,

rychlá A pomalá  
méně stabilní - B                      C - stabilnější

kinetické řízení  
(mírné reakční podmínky,  
irreverzibilní)

- reakce při vyšší teplotě – **reverzibilní** (vratné) – dospějí do rovnovážného stavu,  
- v rovnovážné reakci je rozhodujícím faktorem termodynamická stabilita produktů nacházejících se v rovnováze, reakce je řízena **termodynamicky**,

termodynamické řízení  
(energičtější podmínky, reverzibilní)

15      11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie  
Organická chemie

**Konjugované dieny – elektrofilné adice:  
Kinetické a termodynamické řízení reakcí**

$H_2C=CHCH=CH_2 + HBr$

$H_2C=CHCH(Br)CH_3$  (1,2-adukt)                       $BrCH_2CH=CHCH_3$  (1,4-adukt)

$t = 0\text{ }^\circ\text{C}$                        $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$

16      11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie  
Organická chemie

### Dielsova-Alderova cykloadiční reakce

Pericyklické reakce – kapitola – **Fotochemie a pericyklické reakce**

17

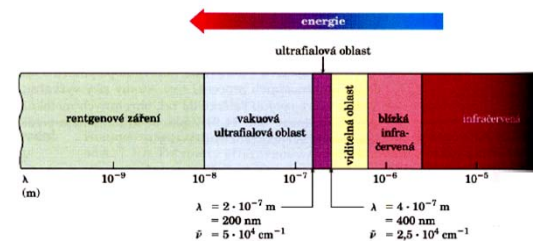
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Ultrafialová spektroskopie

- povaha konjugovaného  $\pi$ -elektronového systému,



18

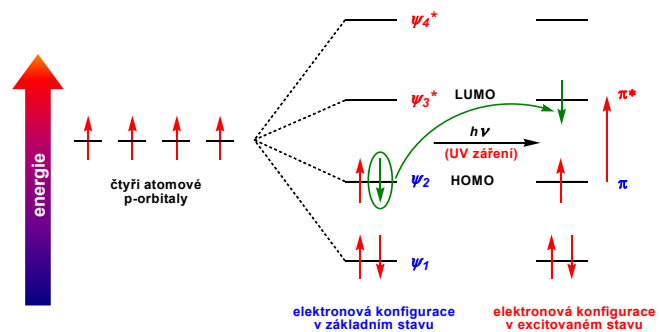
11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Ultrafialová spektroskopie

- HOMO** – nejvyšší obsazený molekulový orbital  
(the highest occupied molecular orbital)
- LUMO** – nejnižší neobsazený molekulový orbital  
(the lowest unoccupied molecular orbital)



19

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Ultrafialová spektroskopie

#### Absorbance

$\Phi$  – dopadající zářivý tok,  
 $\Phi_0$  – prošlý zářivý tok,

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

**Molární absorpční koeficient** (extinkční koeficient) –  $\epsilon$

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

$A$  – absorbance,  
 $c$  – koncentrace v mol.l<sup>-1</sup>,  
 $l$  – délka kyvety se vzorkem v cm,

20

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Ultrafialová spektroskopie

Název	Struktura	$\lambda_{max}$ (nm)
2-methylbuta-1,3-dien	<chem>CC(C)=C=C</chem>	220
cyklohexa-1,3-dien	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	256
hexa-1,3,5-trien	<chem>C=CC=CC=C</chem>	258
okta-1,3,5,7-tetraen	<chem>C=CC=CC=CC=C</chem>	290
cholesta-2,4-dien	<chem>CC(C)CCCC1=CC=CC=C1</chem>	275
but-3-en-2-on	<chem>CC(=O)C=C</chem>	219
benzen	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	203
naftalen	<chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	220

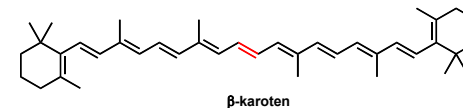
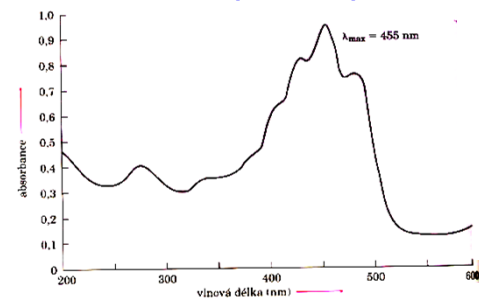
21

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Ultrafialová spektroskopie



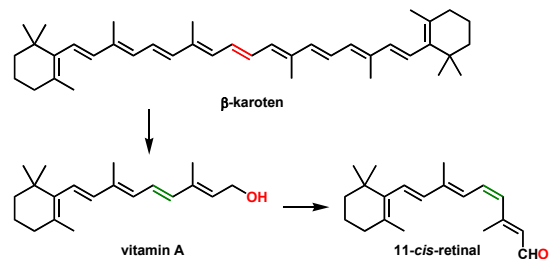
22

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie



### Ultrafialová spektroskopie



23

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

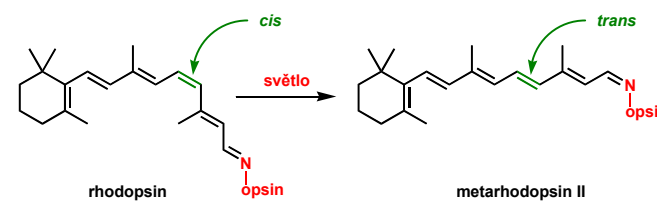
Organická chemie



### Ultrafialová spektroskopie

Princip vidění (tyčinky a čípky)

- čípky (sto miliónů) – vidění v jasném světle,
- tyčinky (3 milióny) – vidění v nejasném světle,
- 11-cis-retinal a bílkovina opsin → rhodopsin



24

11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie

Organická chemie

