

Organická chemie

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce



Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.
Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU Brno,
Palackého tř. 1946/1, 642 12 Brno



Základy fotochemie


Fotochemie - oblast chemie, která studuje interakce mezi atomy nebo molekulami a světlem (resp. elektromagnetickým zářením)

Fotochemické reakce - jsou aktivovány **absorbací světla**, které dodá systému potřebnou aktivační energii

Absorpce světla - nemusí vést k chemické reakci, ale může způsobit změnu elektronové konfigurace molekuly, čímž umožní průběh reakce (která by za normálních podmínek nemohla proběhnout)

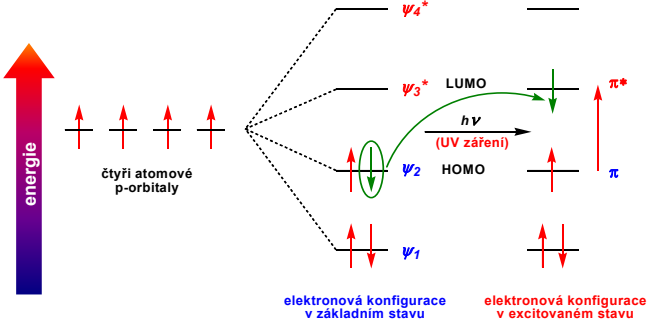
Fotochemická aktivace je důležitá u některých pericyklických reakcí

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie




Základy fotochemie: Absorpce záření

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



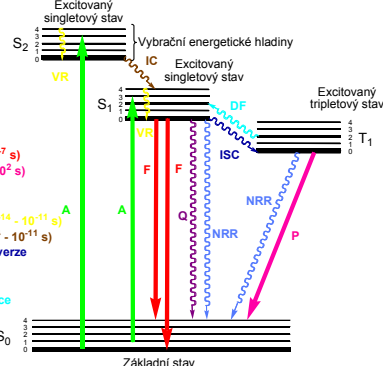
elektronová konfigurace v základním stavu elektronová konfigurace v excitovaném stavu

3 11. Konjugované dieny a ultrafialová spektroskopie
Organická chemie



Základy fotochemie


Schéma zářivých a nezářivých přechodů fotoluminiscenční molekuly - Jablonského diagram



Zářivé přechody:
A - absorpce ($\sim 10^{-15}$ s)
F - fluorescence (10^{-9} - 10^{-7} s)
P - fosforescence (10^{-3} - 10^2 s)

Nezářivé přechody:
VR - vibrační relaxace (10^{-14} - 10^{-11} s)
IC - vnitřní konverze (10^{-14} - 10^{-11} s)
ISC - mezisystémová konverze
NRR - neradiční relaxace
Q - zhasnutí
DF - zpožděná fluorescence

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie



Základy fotochemie

Fluorescence - přechod do nižšího elektronového stavu se stejnou multiplicitou $S1 \rightarrow S0$ - spinově povolený přechod

Fosforescence - přechod mezi stavy s různou multiplicitou $T1 \rightarrow S0$ - spinově zakázaný přechod

Molekuly sloučenin absorbující energii mohou tuto energii předat jiným částicím při vzájemných kolizích nebo mohou emitovat luminiscenční záření

Podle způsobu přijetí energie rozdělujeme tento jev tzv. luminiscenci na tyto základní kategorie:

Fotoluminiscence - látka absorbovala energii ve formě světelných kvant,

Chemiluminiscence - energie byla látce dodána chemickou reakcí,

Bioluminiscence - energie byla dodána biologickými pochody,

Elektroluminiscence - energie byla dodána působením elektrického pole.

5

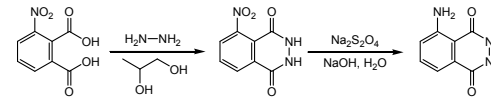
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Chemiluminiscence

- většina exotermických reakcí uvolňuje energii ve formě tepla
- v některých případech se uvolňuje energie ve formě světla - chemiluminiscence
- reverzní forma fotochemické reakce
- syntéza luminolu



6

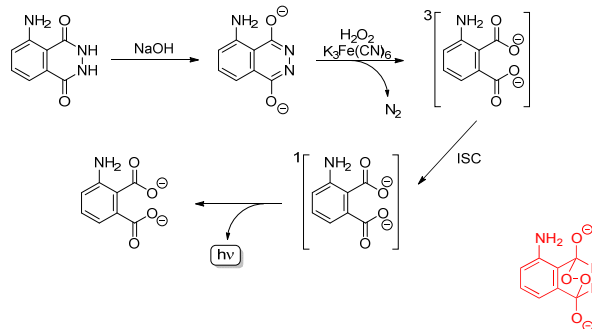
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Chemiluminiscence

Chemiluminiscence luminolu



7

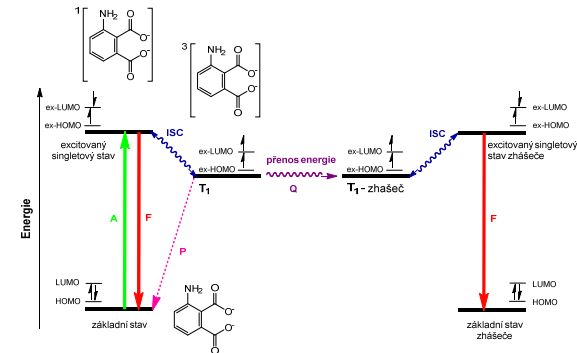
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Chemiluminiscence

Chemiluminiscence luminolu – použití zřáhščeů



8

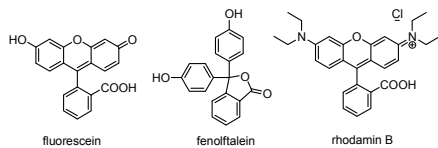
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Chemiluminescence

Příklady zlášečů



9

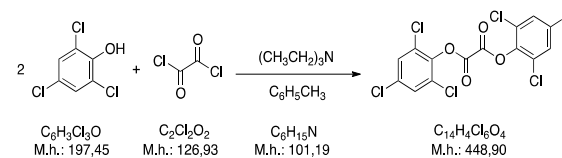
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Chemiluminescence

Příprava TCPO – Cyalume® nebo Snaplight®



10

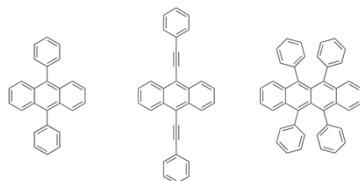
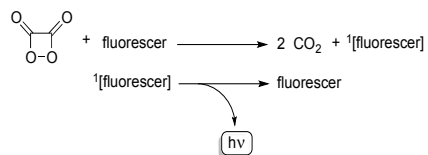
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Chemiluminescence

Test chemiluminescence – TCPO + fluorescer



11

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Chemiluminescence

Použití chemiluminescence:

Identifikace stop krve



Osvětlovací tyčinky



12

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Základy fotochemie a pericyklické reakce

Iontové reakce

Radikálové reakce

Pericyklické reakce

- součinný mechanismus přes cyklický přechodový stav,
- nevznikají meziprodukty (intermediáty),
- dělení:
 - elektrocyklické reakce,
 - cykloadice,
 - sigmatropní přesmyky,
 - cheletropní reakce,
 - reakce s přesunem skupiny.

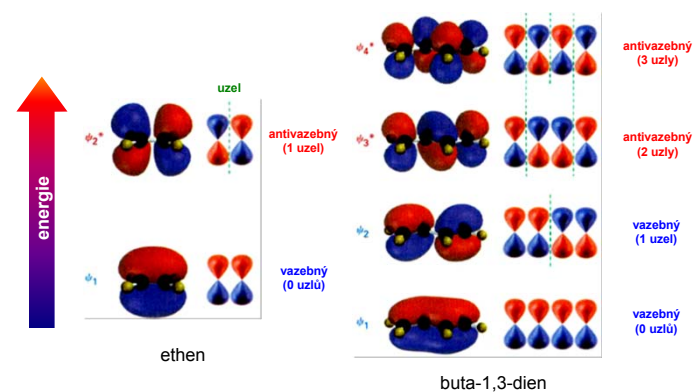
13

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



π -Molekulové orbitály konjugovaných systémů



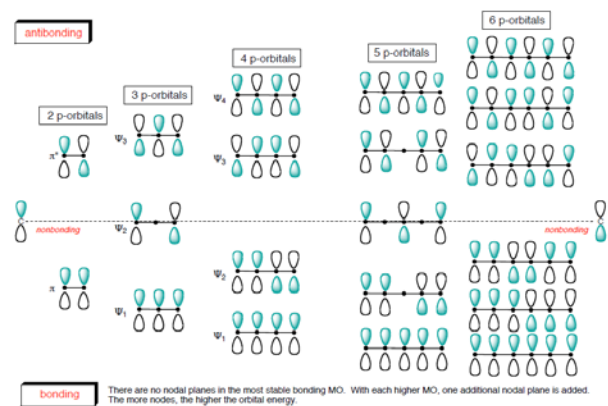
14

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



π -Molekulové orbitály konjugovaných systémů



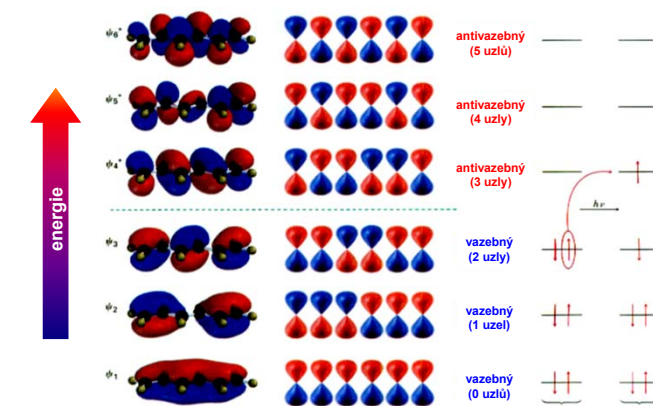
15

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Molekulové orbitály a pericyklické reakce



16

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Molekulové orbitály a pericyklické reakce

- vztah – molekulové orbitály x pericyklické reakce

R. B. Woodward a R. Hoffmann – pericyklické reakce probíhají pouze tehdy, pokud je symetrie MO reaktantů stejná jako symetrie MO produktů (Woodwardova – Hoffmannova pravidla)

„Laloky molekulových orbitalů reaktantů v přechodovém stavu musí mít správná algebraická znaménka → může dojít k reakci“

- orbitalová symetrie reaktantu a produktu vzájemně **koreluje** (odpovídají) – reakce je **symetricky dovolená** (probíhají součinnou cestou za mírných podmínek)

- orbitalová symetrie reaktantu a produktu vzájemně **nekoreluje** (odpovídají) – reakce je **symetricky zakázána** (neprobíhají součinnou cestou, mohou probíhat za energeticky náročných podmínek nesoučinným mechanismem, nebo vůbec neprobíhají)

17

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Molekulové orbitály a pericyklické reakce

- **Woodwardova – Hoffmannova pravidla** – rozbor všech molekulových orbitalů

- zjednodušení - Kenichi Fukui – rozbor pouze **hraničních orbitalů**

HOMO – nejvyšší obsazený molekulový orbital
(the **highest occupied molecular orbital**)

LUMO – nejnižší neobsazený molekulový orbital
(the **lowest unoccupied molecular orbital**)

SOMO – jednou obsazený molekulový orbital
(the **single occupied molecular orbital**)

18

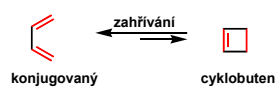
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Pericyklické reakce: Elektrocyklické reakce

Elektrocyklické reakce – cyklizace konjugovaného polyenu



19

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

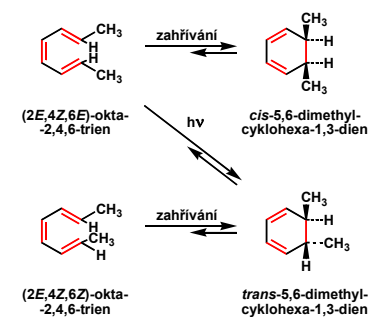


Pericyklické reakce: Elektrocyklické reakce

Elektrocyklické reakce – základním rysem - sterický průběh

- reakce termické

- reakce fotochemické



20

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

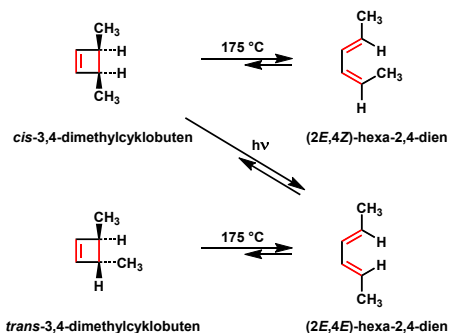
Organická chemie



Pericyklické reakce: Elektrocyklické reakce

Elektrocyklické reakce – základním rysem - sterický průběh

- reakce termické
- reakce fotochemické



21

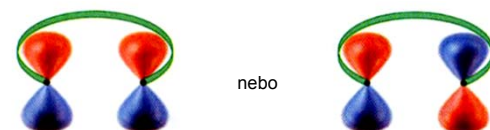
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Pericyklické reakce: Elektrocyklické reakce

- analýzy krajních laloků MO polyenu,
- 2 možnosti:
 - stejné znaménko na stejné straně (+ - červená)
 - stejné znaménko na opačných stranách (- - modrá)



- stejné znaménko na stejné straně
- stejné znaménko na opačných stranách

22

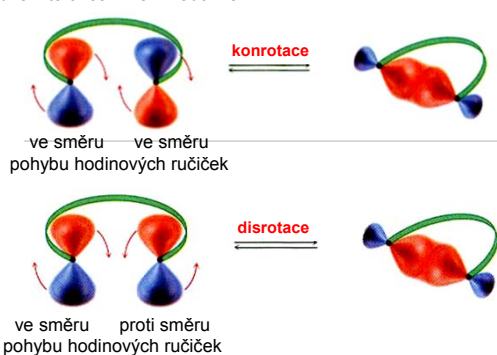
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Pericyklické reakce: Elektrocyklické reakce

- pro vytvoření vazby – okrajové laloky π–systému otočit tak, aby bylo dosaženo vazebné interakce - + + nebo - -



23

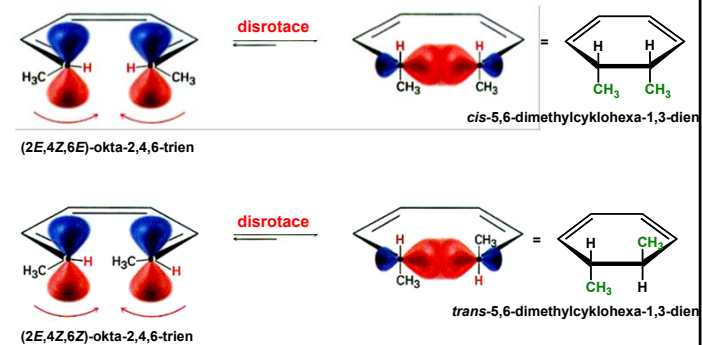
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Sterický průběh termických elektrocyklických reakcí

Teorie hraničních orbitalů – sterický průběh elektrocyklických reakcí řízen symetrií HOMO polyenů (konfigurace v základním stavu)



24

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Sterický průběh termických elektrocyklických reakcí

cyklobuten → dien

cis-3,4-dimethylcyklobuten

konrotace

(2E,4Z)-hexa-2,4-dien

trans-3,4-dimethylcyklobuten

konrotace

(2E,4E)-hexa-2,4-dien

25

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

Sterický průběh termických elektrocyklických reakcí

opačná znaménka

HOMO dienu

stejná znaménka

HOMO trienu

26

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

Fotochemické elektrocyklické reakce

Organická chemie -

energie ↑

základní stav excitovaný stav

konjugovaný dien

základní stav excitovaný stav

konjugovaný trien

27

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

Fotochemické elektrocyklické reakce

excitovaný stav HOMO

disrotace

(2E,4E)-hexa-2,4-dien → **cis-3,4-dimethylcyklobuten**

excitovaný stav HOMO

konrotace

(2E,4Z,6E)-okta-2,4,6-trien → **trans-5,6-dimethylcyklohexa-1,3-dien**

28

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

Fotochemické elektrocyklické reakce

Stereochemická pravidla pro elektrocyklické reakce

Elektronové páry (dvojně vazby)	Termická reakce	Fotochemická reakce
sudý počet	konrotace	disrotace
lichý počet	disrotace	konrotace

29

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

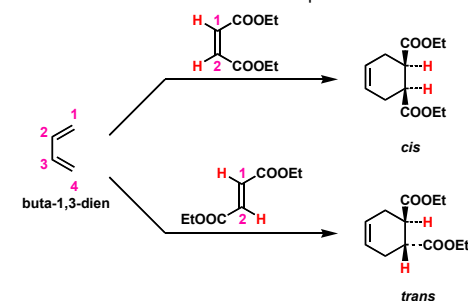


Cykloadičné reakce

Cykloadiční reakce – spojení dvou nenasycených molekul – vznik cyklického produktu

– řízeny orbitalovou symetrií reaktantů

Dielsova-Alderova cykloadiční reakce – [4 + 2] – dien (4 π-elektrony)
a dienofil (2 π -elektrony)
– stereospecifické



30

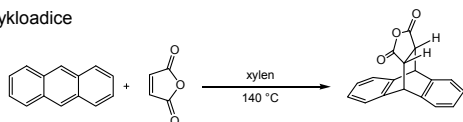
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Cykloadičné reakce

[4 + 2] cykloadice



31

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

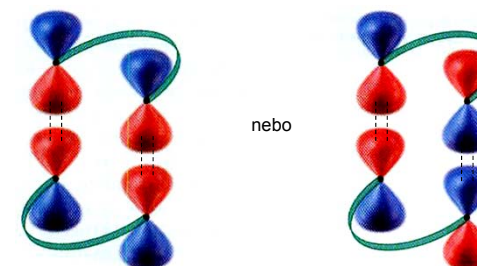


Cykloadičné reakce

Cykloadice probíhá – koncové laloky π-systému obou nenasycených reaktantů měly takovou symetrii, aby mohla vzniknout vazba,

- dvě cesty – **suprafaciální** a **anatarafaciální**,
- **suprafaciální cykloadice** – stejné laloky jednoho reaktantu a stejné laloky druhého reaktantu

Suprafaciální:



32

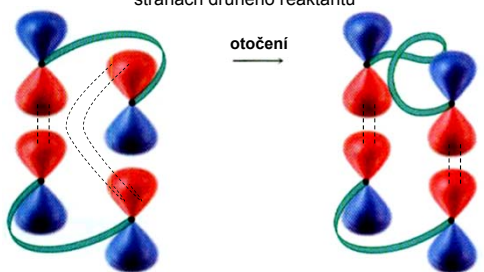
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Cykloadičné reakce

Antarafaciální cykloadice – k vazebné interakci dochází mezi laloky na **stejně** straně jednoho z reaktantů a laloky na **opačných** stranách druhého reaktantu



Suprafaciální a antarafaciální cykloadice – symetricky dovolené
Antarafaciální – sterické pnutí – zkroucení π -systemu – u malých systémů neprobíhá

33

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

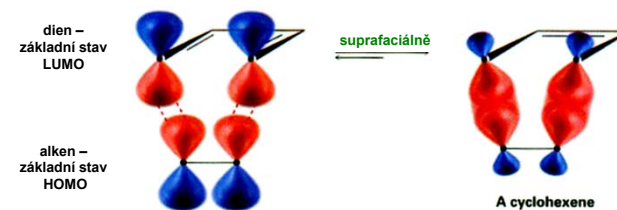
Organická chemie



Sterický průběh cykloadičných reakcí

Podle teorie hraničních orbitalů – vazebná interakce mezi HOMO jednoho reaktantu a LUMO druhého reaktantu

- [4 + 2] cykloadice – Dielsova-Alderova reakce
- LUMO dienu a HOMO alkenů (dienofilů) nebo opačně
- koncové laloky – suprafaciálně – termicky – probíhá za mírných podmínek



34

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Cykloadičné reakce – požadavky na dieny

- Dien**
- lineární nebo cyklický,
 - el. bohatý, donorní substituent
 - konformace s-cis



reaktivní

nereaktivní

možnost rotace

35

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



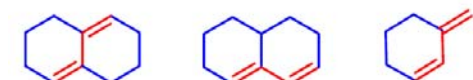
Cykloadičné reakce – požadavky na dieny

musí zaujmout s-cis konformaci

reaktivní



nereaktivní



! nemožnost rotace !

36

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Cykloadičné reakce – požadavky na dienofily

Dienofil – lineární nebo cyklický,
– el. chudobný, akceptorní substituent

A grid of 12 chemical structures. The top two rows show linear dienophiles: aldehydes (CHO), ketones (C=O), esters (COOR), nitriles (CN), nitroalkenes (NO2), and sulfones (SO2Ph). The bottom row shows cyclic dienophiles: maleic anhydride, furanones, and a cyclic enone. Below the grid are four cyclopentadienone derivatives.

37 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie

Cykloadičné reakce – stereochemie

The reaction shows 1,2-dimethyl-1,3-butadiene reacting with dimethyl acetylenedicarboxylate (MeO2C-C≡C-CO2Me) to form a bicyclic product. The product is shown in two equivalent representations: a bicyclic structure with methyl groups on the bridge and two CO2Me groups on the bridgehead, and a bicyclic structure with methyl groups on the bridge and two CO2Me groups on the bridgehead.

38 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie

Cykloadičné reakce – stereochemie

exo a endo přístup

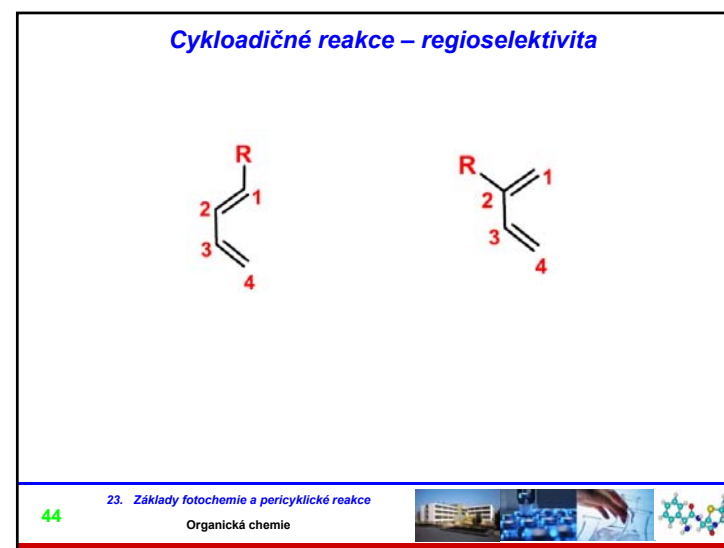
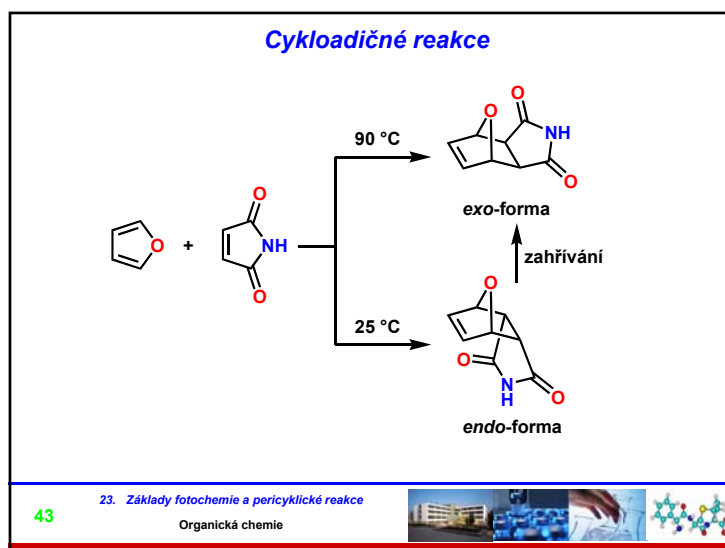
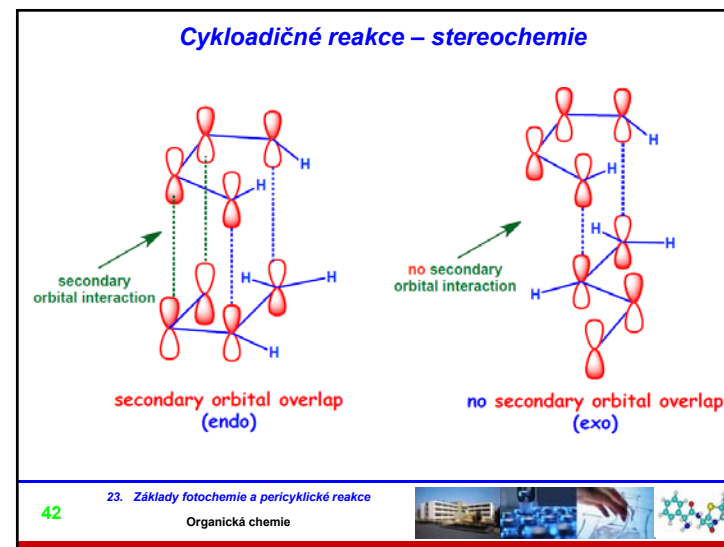
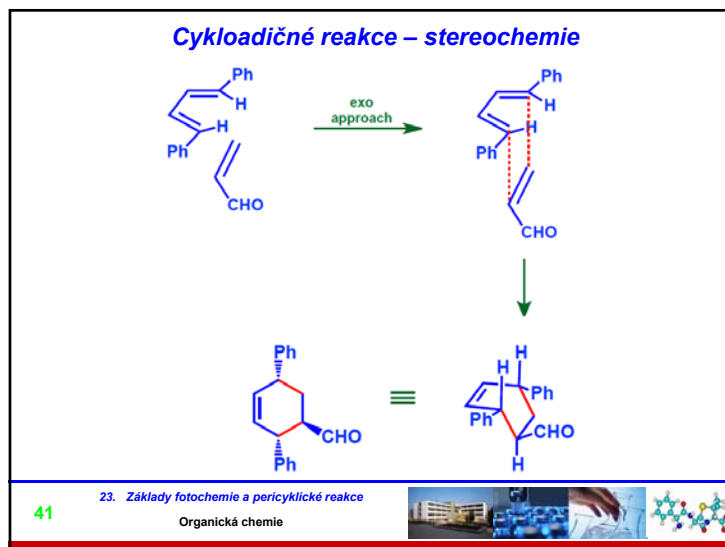
Two sets of diagrams illustrating the endo and exo approaches. The left set shows the endo approach where the dienophile (OHC-CH=CH2) approaches the diene (1,2-diphenyl-1,3-butadiene) from the same side as the phenyl groups. The right set shows the exo approach where the dienophile approaches from the opposite side. Below each set are 3D ball-and-stick models showing the transition state and the resulting bicyclic product.

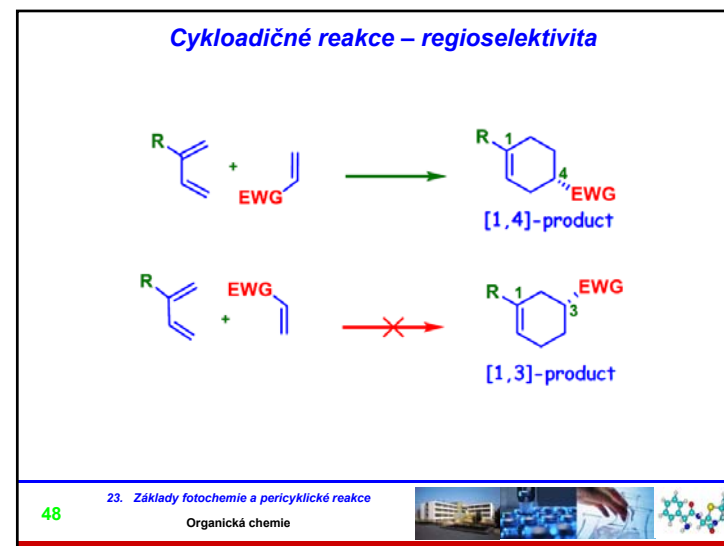
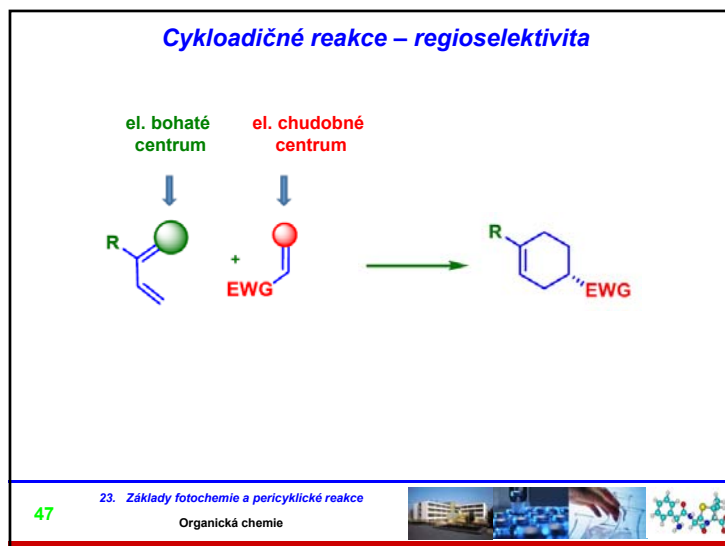
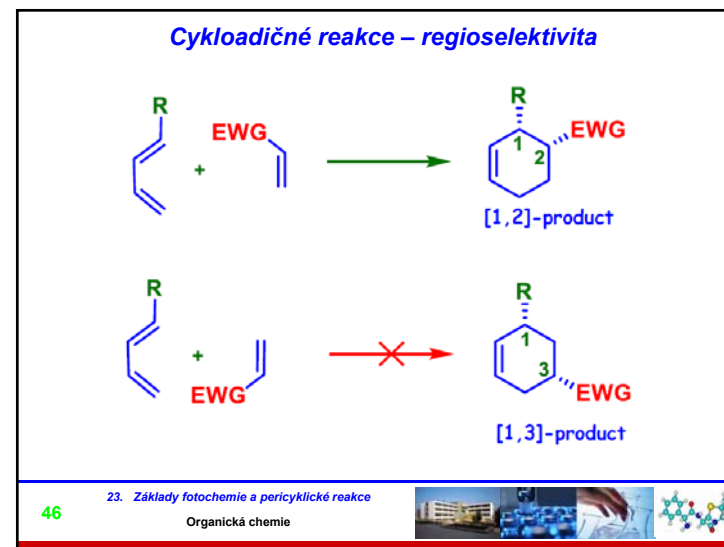
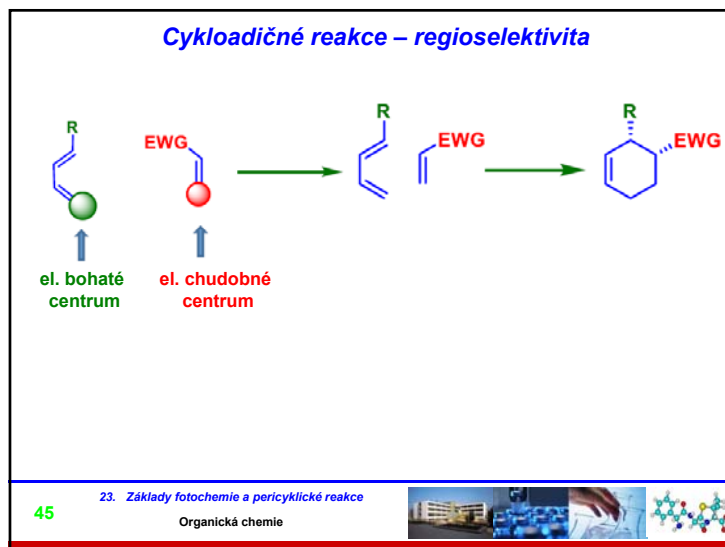
39 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie

Cykloadičné reakce – stereochemie

The reaction shows a diene with two phenyl groups reacting with a dienophile (OHC-CH=CH2) via an endo approach. The product is shown in two equivalent representations: a bicyclic structure with phenyl groups on the bridge and an aldehyde group on the bridgehead, and a bicyclic structure with phenyl groups on the bridge and an aldehyde group on the bridgehead.

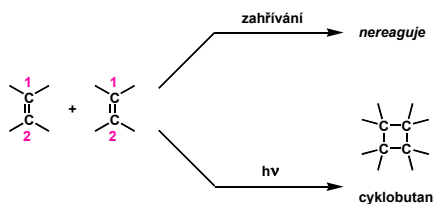
40 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie





Cykloadičné reakce

Cykloadiční reakce – termické [2 + 2] dvou alkenů neprobíhají
– fotochemické [2 + 2] probíhají



49

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



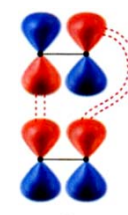
Sterický průběh cykloadičních reakcí

[2 + 2] cykloadice – termicky – nereaguje fotochemická reakce
– fotochemicky – reaguje LUMO základního stavu alkenu 2

termická reakce

LUMO základního stavu alkenu 2

HOMO základního stavu alkenu 1



antarafaciálně

sterické pnutí
nereaguje

fotochemická reakce

LUMO základního stavu alkenu 2

HOMO excitovaného stavu alkenu 1

suprafaciálně



cyklobutan

50

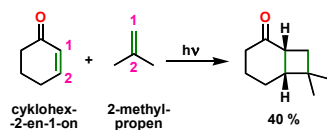
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Sterický průběh cykloadičních reakcí

Fotochemické [2 + 2] cykloadiční reakce – probíhají hladce – vhodná metoda pro syntézu cyklobutanů



termické a fotochemické cykloadiční reakce – probíhají s opačnou stereochemií

51

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

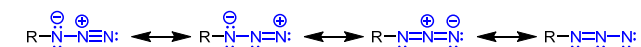
Organická chemie



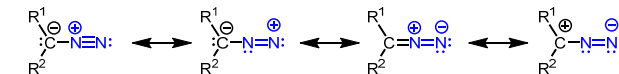
1,3-Dipolární cykloadiční reakce ([3 + 2] cykloadice)

Cykloadiční reakce **dipolu** (azidy, diazoalkany, ozon, nitriloxidy, nitrony, ...) s **dipolarofilem** (alkeny, alkyny, ...)

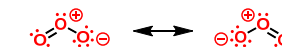
azidy



diazoalkany



ozon



52

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



1,3-Dipolární cykloadiční reakce ([3 + 2] cykloadice)

Huisgenova cykloadice
dipol

dipolarofil

HOMO

LUMO

53 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie

1,3-Dipolární cykloadiční reakce ([3 + 2] cykloadice)

Ozonolýza
dipol

dipolarofil

molozonid

ozonid

54 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie

Sterický průběh cykloadičních reakcí

Stereochemická pravidla pro cykloadiční reakce

Elektronové páry (dvojně vazby)	Termická reakce	Fotochemická reakce
sudý počet	antarafaciálně	suprafaciálně
lichý počet	suprafaciálně	antarafaciálně

55 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie

Sigmatronní přesmyky

Sigmatronní přesmyk – proces, ve kterém substituent vázaný σ -vazbou migruje přes π -elektronový systém z jedné polohy do druhé – ve výchozí sloučenině se σ -vazba přeruší, π -vazby se přesunou a v produktu se vytváří nová σ -vazba [1,5] a [3,3] – typ přesmyku – označuje polohy, do kterých nastává migrace

přesmyk [1,5]

1,3-dien

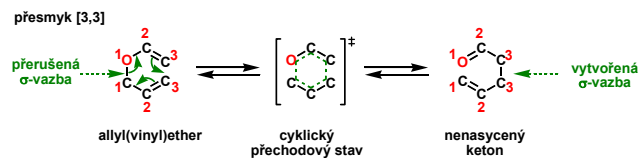
cyklický přechodový stav

1,3-dien

56 23. Základy fotochemie a pericyklické reakce
Organická chemie

Sigmatropní přesmyky

Sigmatropní přesmyk – proces, ve kterém substituent vázaný σ -vazbou migruje přes π -elektronový systém z jedné polohy do druhé
 – ve výchozí sloučenině se σ -vazba přeruší, π -vazby se přesunou a v produktu se vytváří nová σ -vazba
 [1,5] a [3,3] – typ přesmyku – označuje polohy, do kterých nastává migrace



Řízeny orbitalovou symetrií – dva způsoby:
 – migrací skupiny po stejné straně π -systému – **suprafaciální přesmyk**,
 – migrací skupiny z jedné strany π -systému na opačnou – **antarafaciální přesmyk**.

57

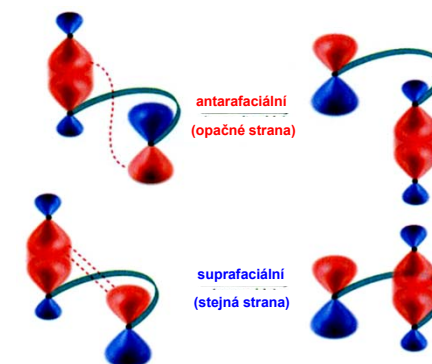
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Sigmatropní přesmyky

Suprafaciální i **antarafaciální** přesmyky symetricky dovolené
Suprafaciální probíhají snáze – geometrické důvody



58

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Sigmatropní přesmyky

Stereochemická pravidla pro sigmatropní přesmyky

Elektronové páry	Termická reakce	Fotochemická reakce
sudý počet	antarafaciální	suprafaciální
lichý počet	suprafaciální	antarafaciální

59

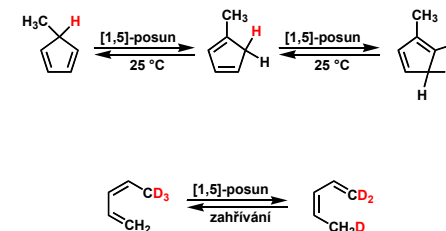
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Příklady termických sigmatropních přesmyků

Sigmatropní přesmyk [1,5] – přemístění – 3 elektronové páry (2 π -vazby a 1 σ -vazba) – suprafaciální přesmyk



60

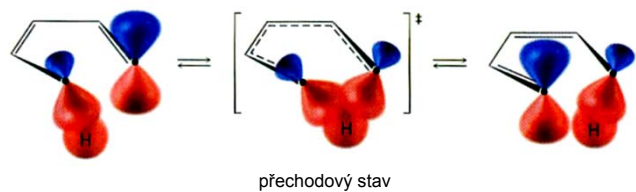
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Příklady termických sigmatropních přesmyků

Sigmatropní přesmyk [1,5] – přemístění – 3 elektronové páry (2 π -vazby a 1 σ -vazba) – suprafaciální přesmyk



Analogický sigmatropní přesmyk [1,3] – není znám – antarafaciální přesmyk – stericky nevýhodná cesta

61

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

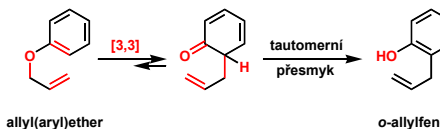
Organická chemie



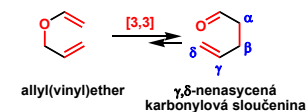
Příklady termických sigmatropních přesmyků

Další významné sigmatropní reakce: **Copeho přesmyk** hexa-1,5-dienu a **Claisenův přesmyk** allyl(vinyl)etherů nebo allyl(aryl)etherů – [3,3] sigmatropní přesmyky

Claisenův přesmyk



Claisenův přesmyk



62

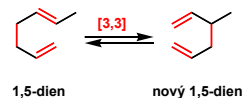
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Příklady termických sigmatropních přesmyků

Copeho přesmyk



63

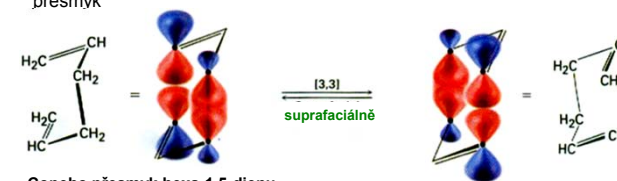
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

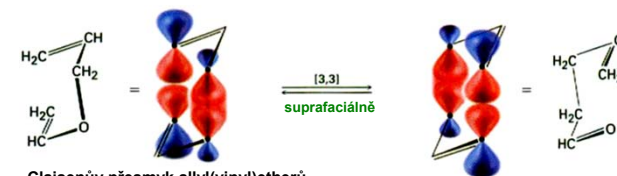


Příklady termických sigmatropních přesmyků

Reorganizace 3 elektronových párů (2 π -vazby a 1 σ -vazba) – suprafaciální přesmyk



Copeho přesmyk hexa-1,5-dienu



Claisenův přesmyk allyl(vinyl)etherů

64

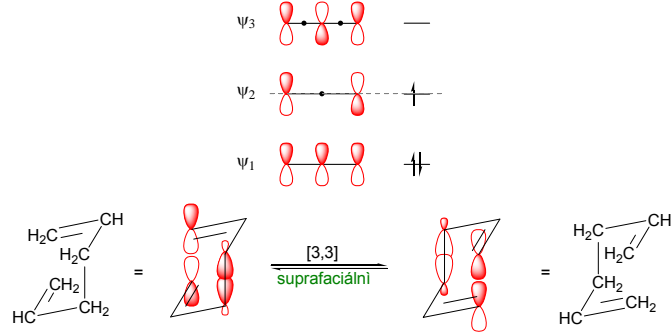
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Příklady termických sigmatropních přesmyků

Reorganizace 3 elektronových párů (2 π -vazby a 1 σ -vazba) – suprafaciální přesmyk



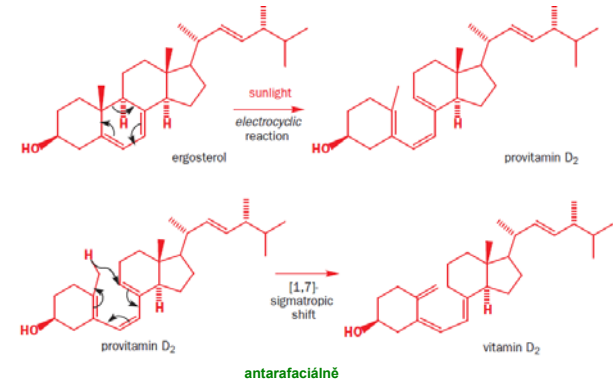
65

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Příklady termických sigmatropních přesmyků



66

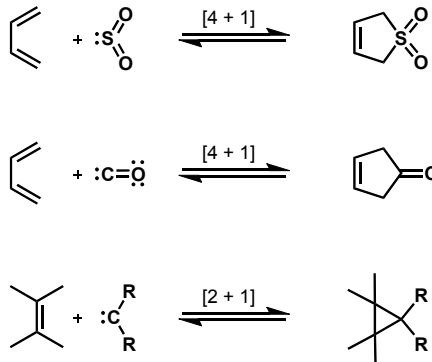
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Cheletropní reakce

Cykloadice nebo retro-cykloadice: vznik nebo zánik 2 vazeb na 1 atomu



67

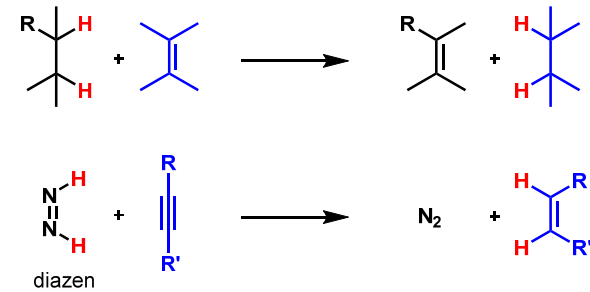
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Reakce s přesunem skupiny

- přesun vodíku



68

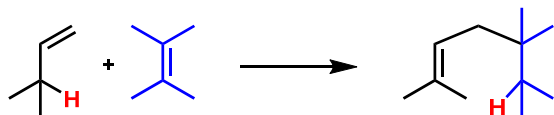
23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie



Reakce s přesunem skupiny

- **enové reakce** – jsou kombinací cykloadičních reakcí a sigmatropních přesmyků – el. pár získaný odštěpením vodíku v allylové poloze je zdrojem elektronů pro vytvoření nové π vazby; partnerem je obvykle alken s elektroakceptorní skupinou a na jeho π elektrony se pak proton naváže; enové reakce mohou však také probíhat intramolekulárně



69

23. Základy fotochemie a pericyklické reakce

Organická chemie

