



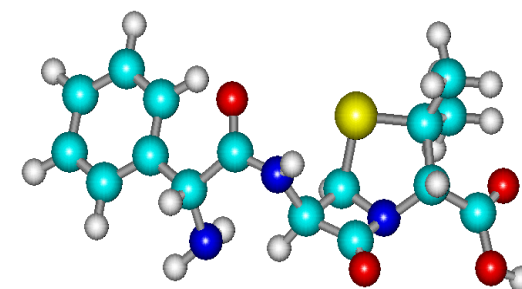
Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Chemie organických látek



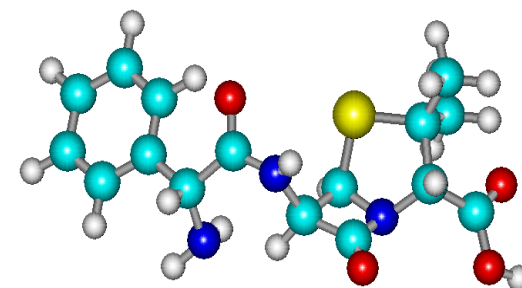
doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.

MUNI
PHARM

Ústav
chemických
léčiv

Chemie organických látek

11. Základy fotochemie



doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.

MUNI
PHARM

Ústav
chemických
léčiv

Základy fotochemie

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

Fotochemické reakce - jsou aktivovány **absorpcí 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)

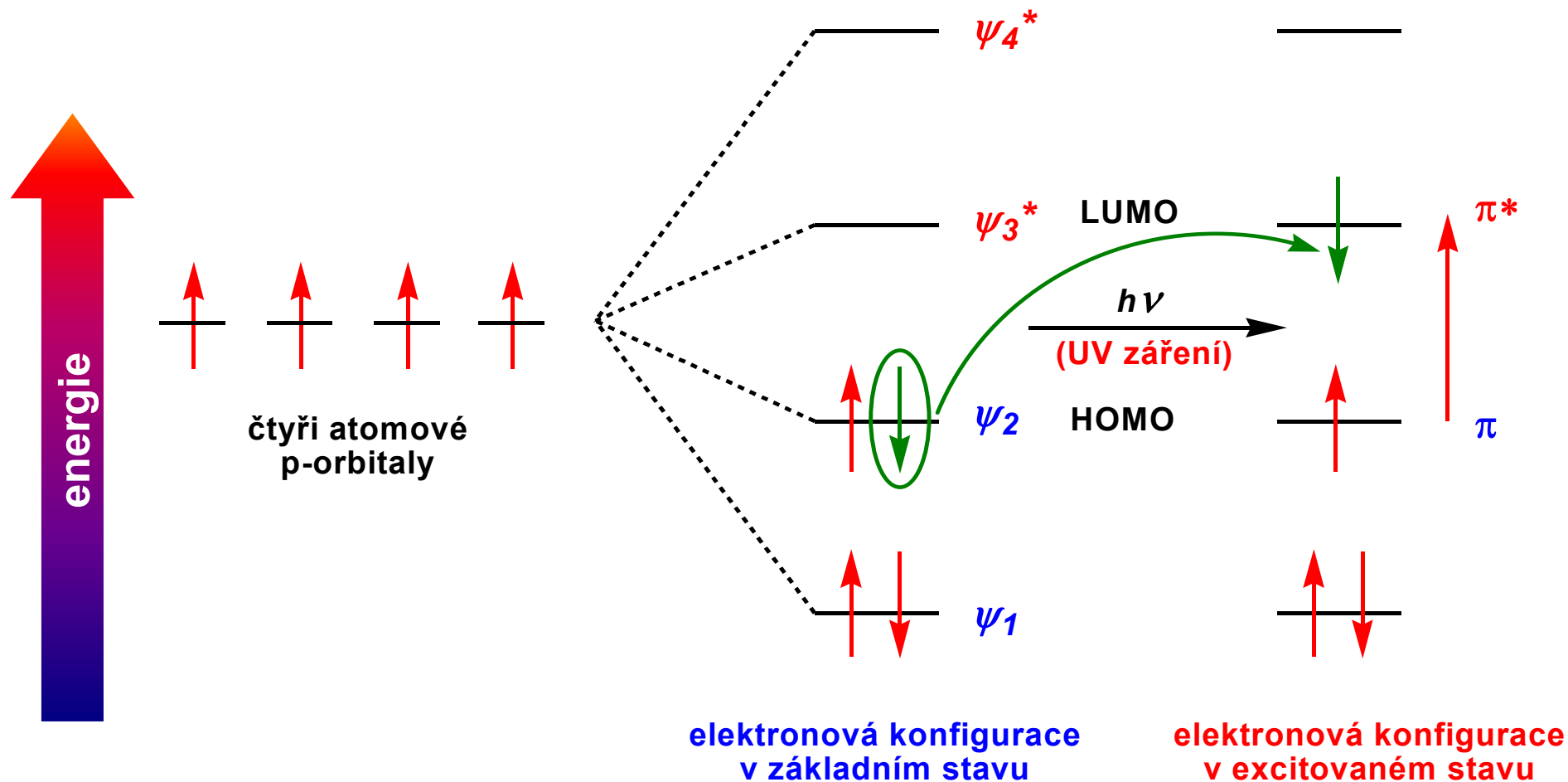
Fotochemická aktivace je důležitá u některých pericyklických reakcí



Základy fotochemie: Absorpce záření

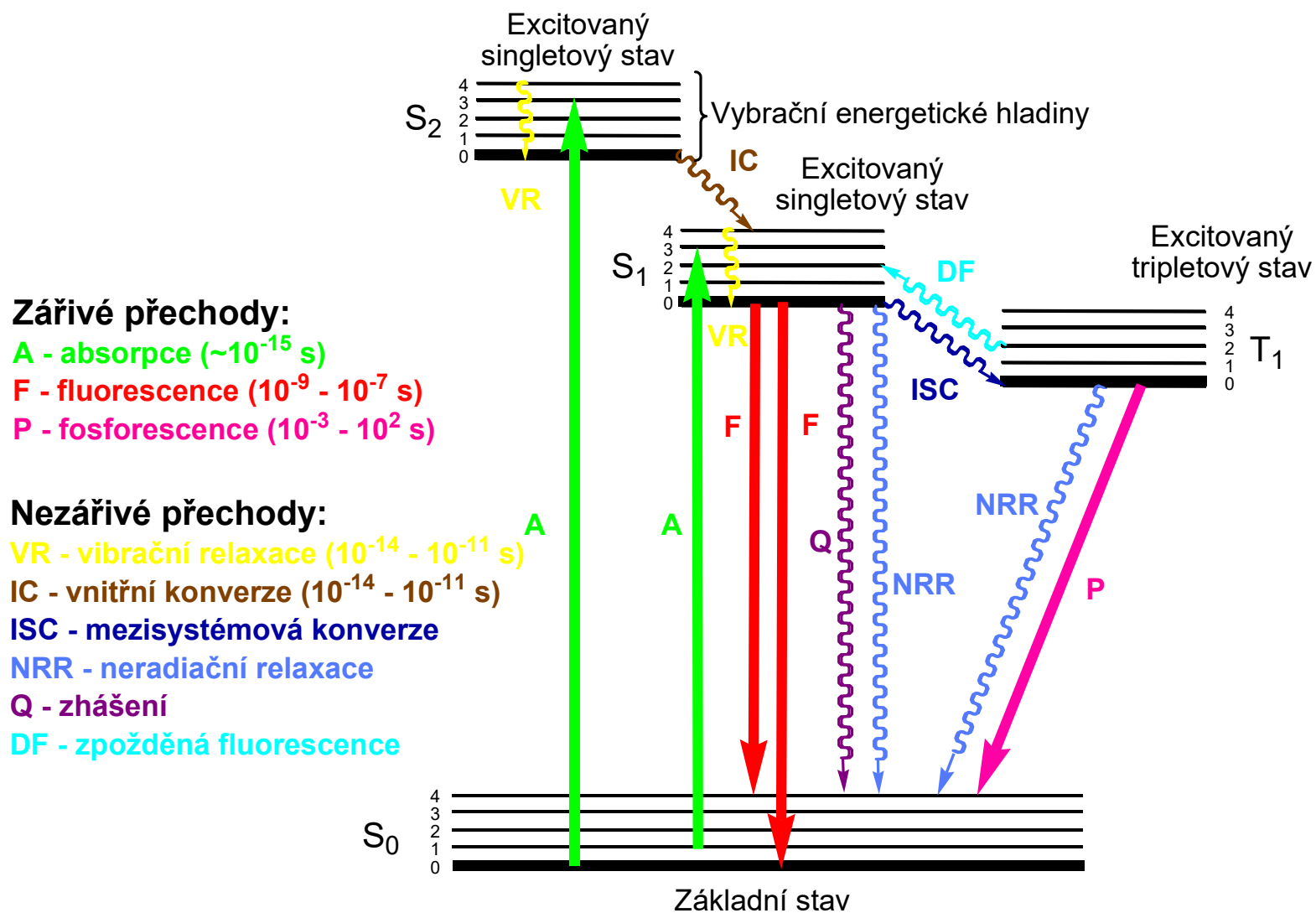
HOMO – nejvyšší obsazený molekulový orbital
(the **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital)

LUMO – nejnižší neobsazený molekulový orbital
(the **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital)



Základy fotochemie

Schéma zářivých a nezářivých přechodů fotoluminiscentní molekuly
- Jablonského diagram



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,

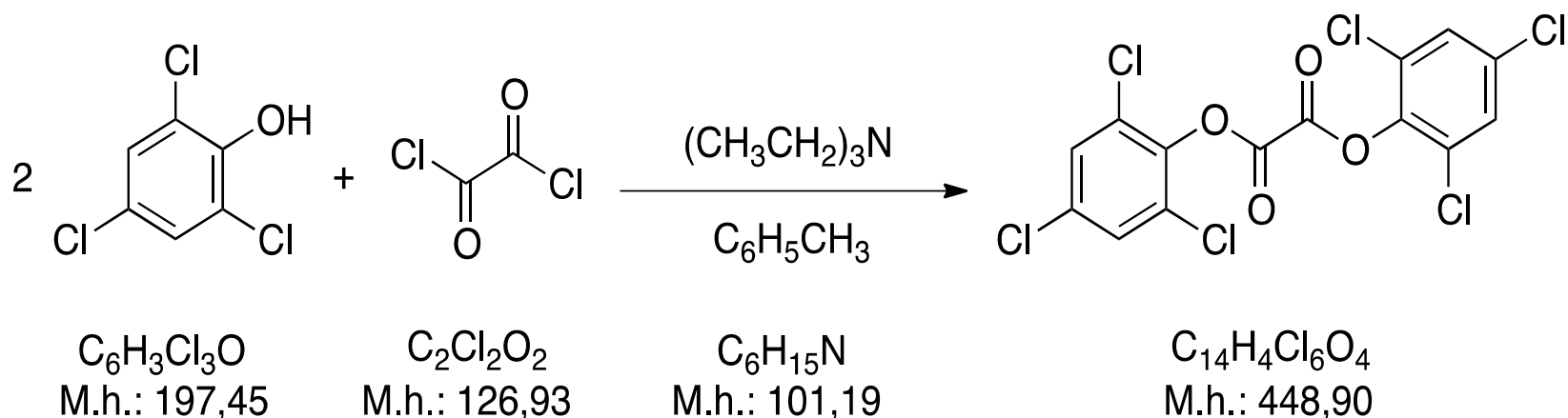
Elektroluminiscence - energie byla dodána působením elektrického pole.



Chemiluminescence

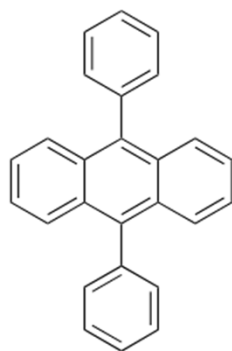
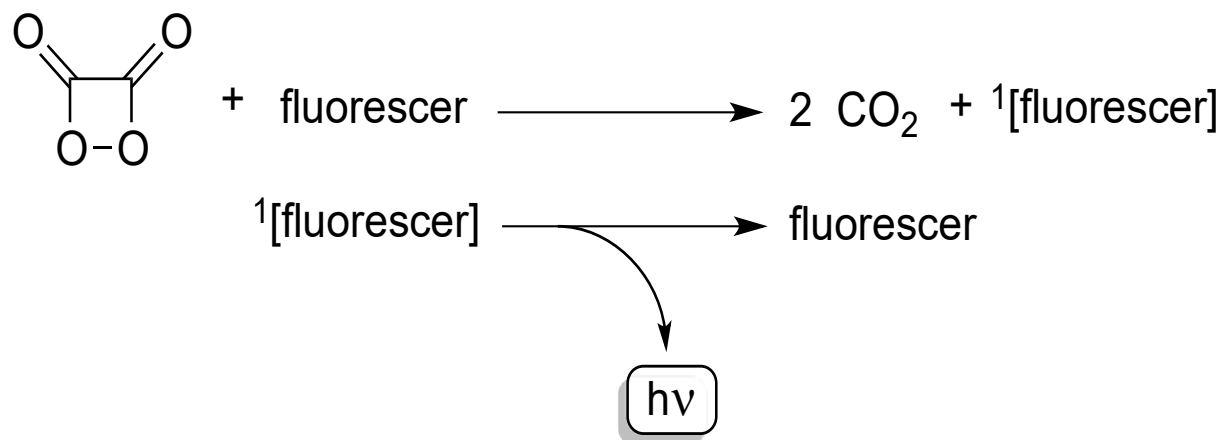
- většina exotermických reakcí uvolňuje energii ve formě tepla
- v některých případech se uvolňuje energie ve formě světla - **chemiluminescence**
- reverzní forma fotochemické reakce
- syntéza luminolu

Příprava TCPO – Cyalume[®] nebo Snaplight[®]

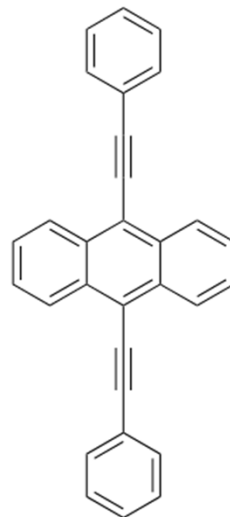


Chemiluminescence

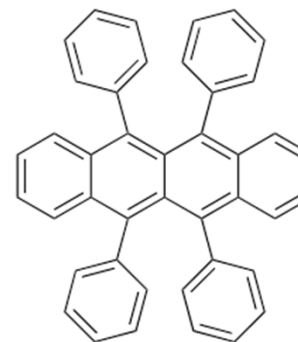
Test chemiluminescence – TCPO + fluorescer



9,10-difenylnthracen



9,10-bis(fenylethynyl)anthracen



rubren



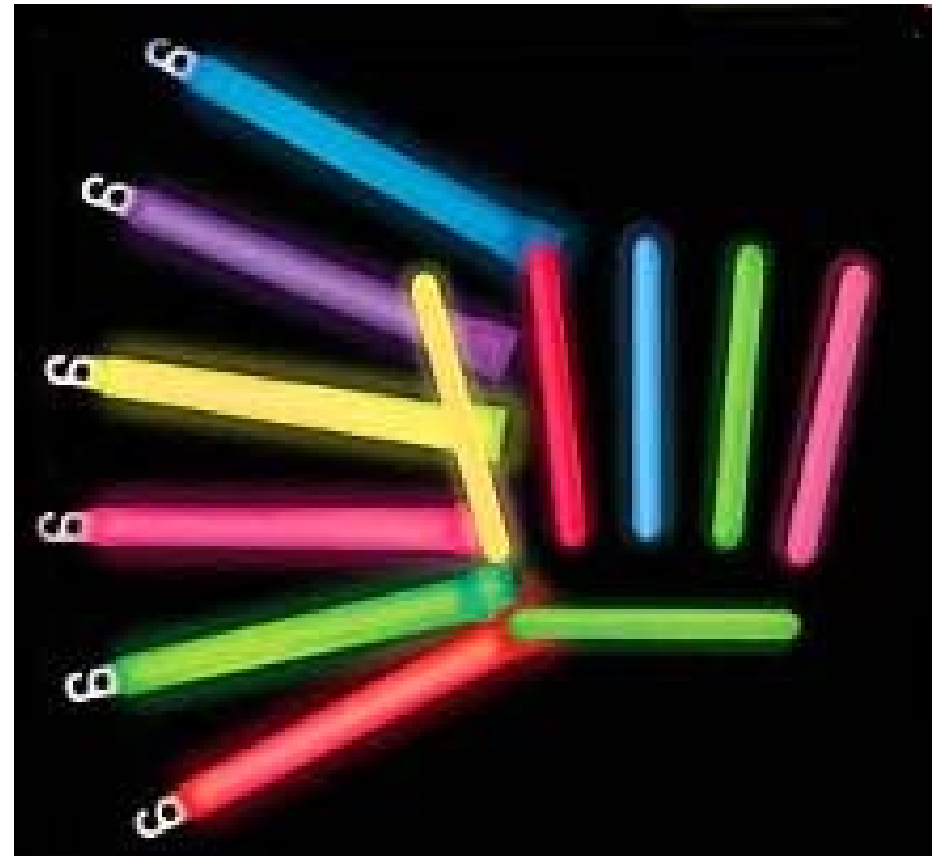
Chemiluminescence

Použití chemiluminiscence:

Identifikace stop krve



Osvětlovací tyčinky



Základy fotochemie a pericyklické reakce

Iontové reakce

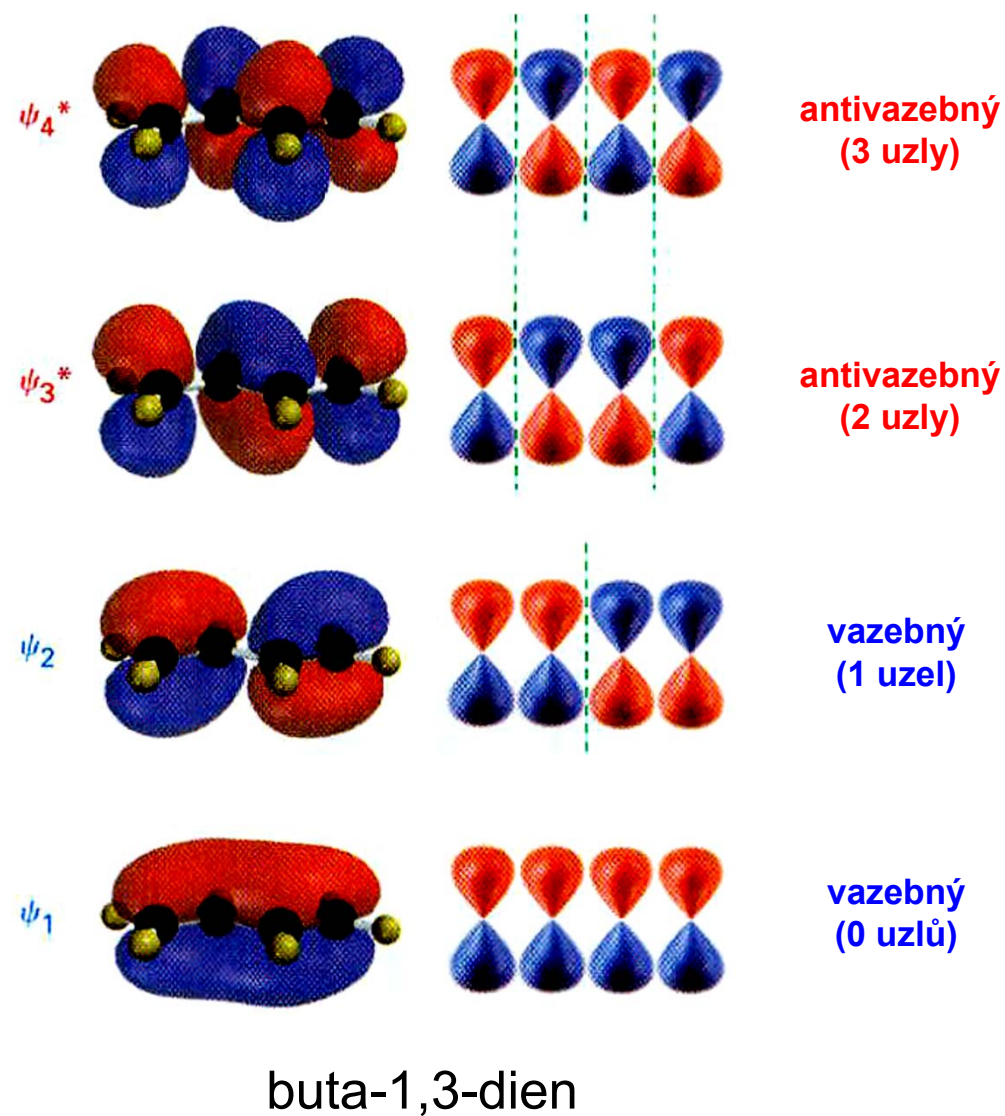
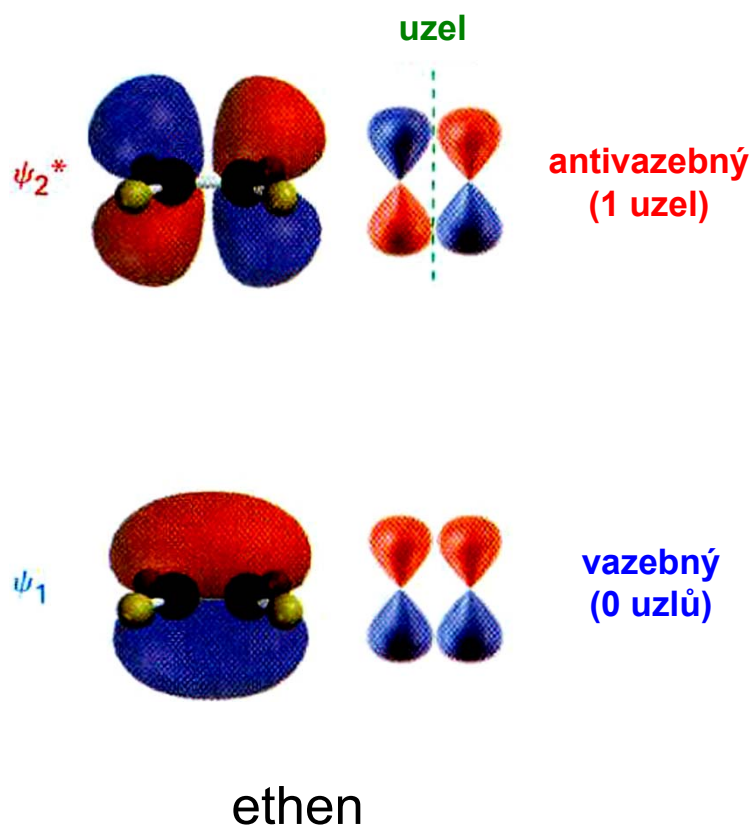
Radikálové reakce

Pericyklické reakce

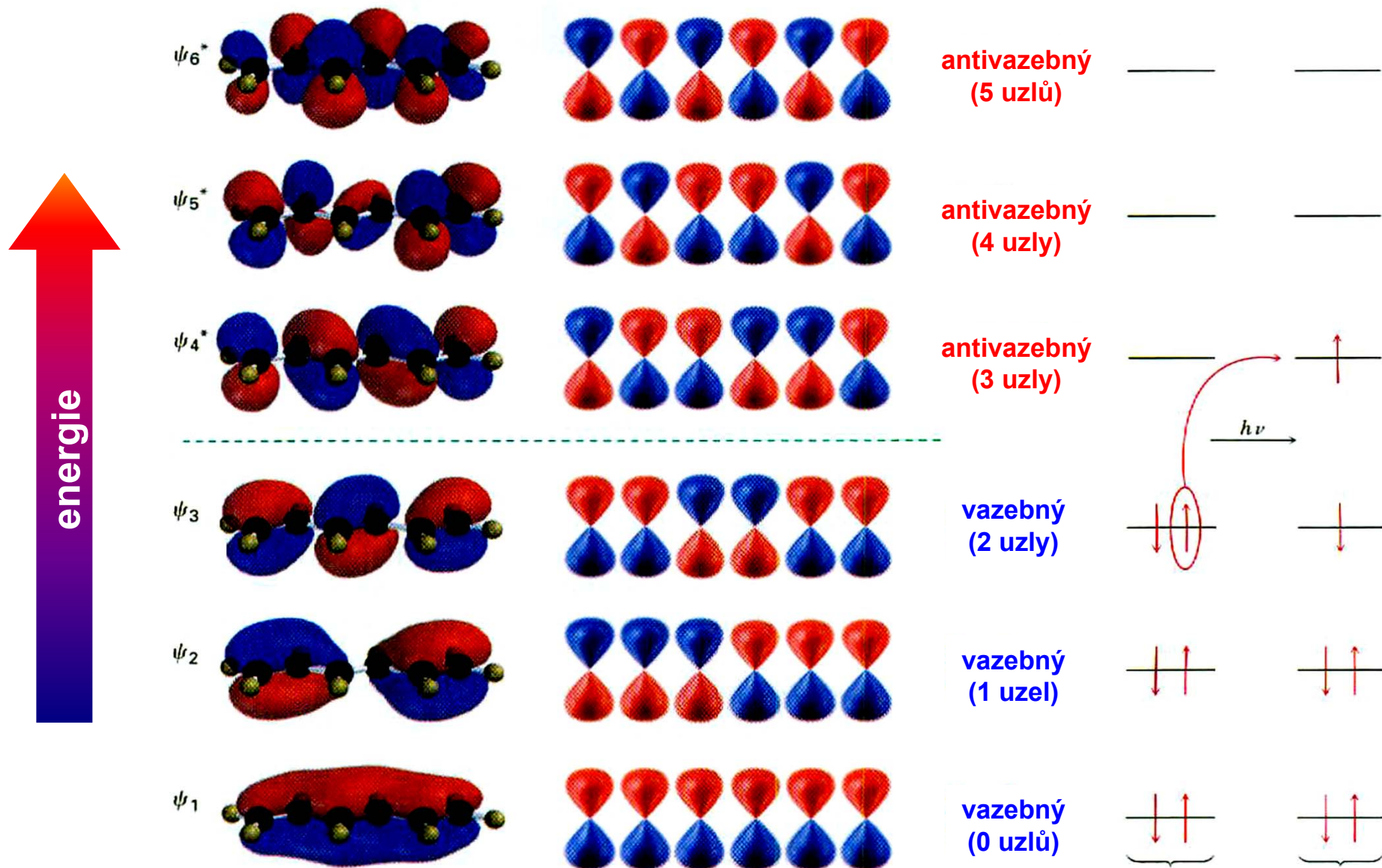
- součinný mechanismus přes cyklický přechodový stav,
- nevznikají meziprodukty (intermediáty),
- dělení:
 - elektrocyklické reakce,
 - cykloadice,
 - sigmatropní přesmyky,
 -



π -Molekulové orbitály konjugovaných systémů



Molekulové orbitály a pericyklické reakce



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 **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital)

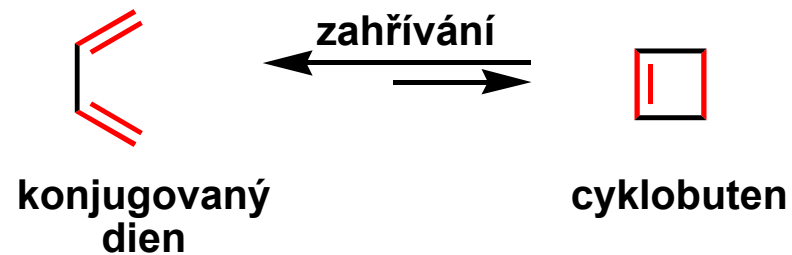
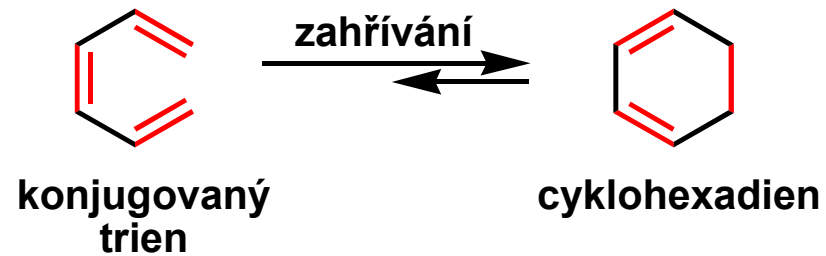
LUMO – nejnižší neobsazený molekulový orbital
(the **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital)

SOMO – jednou obsazený molekulový orbital
(the **s**ingle **o**ccupied **m**olecular **o**rbital)



Pericyklické reakce: Elektrocyklické reakce

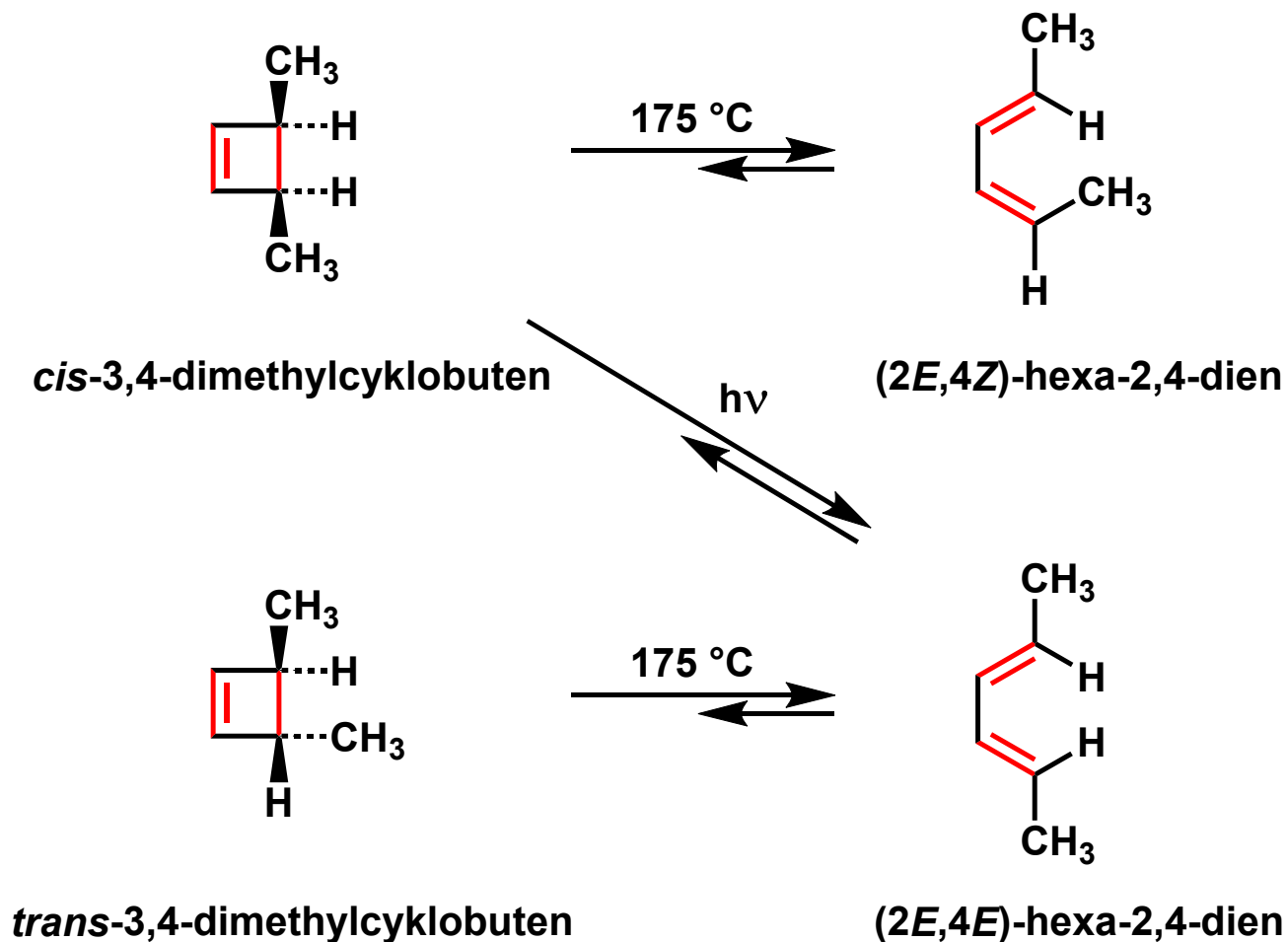
Elektrocyklické reakce – cyklizace konjugovaného polyenu



Pericyklické reakce: Elektrocyklické reakce

Elektrocyklické reakce – základním rysem - sterický průběh

- reakce termické
- reakce fotochemické



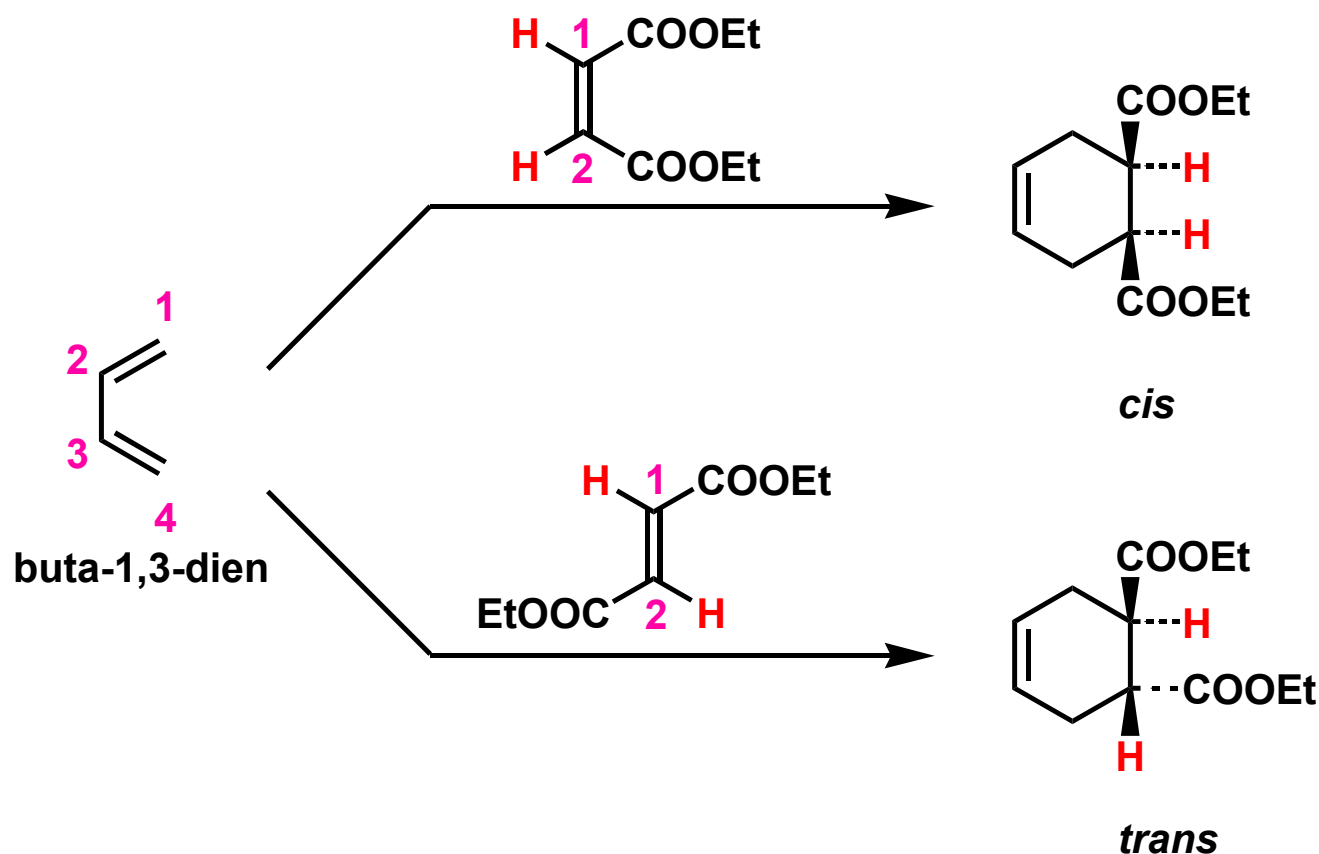
Cykloadičné reakce

Cykloadiční reakce – spojení dvou nenasycených molekul – vznik cyklického produktu

– řízeny orbitalovou symetrií reaktantů

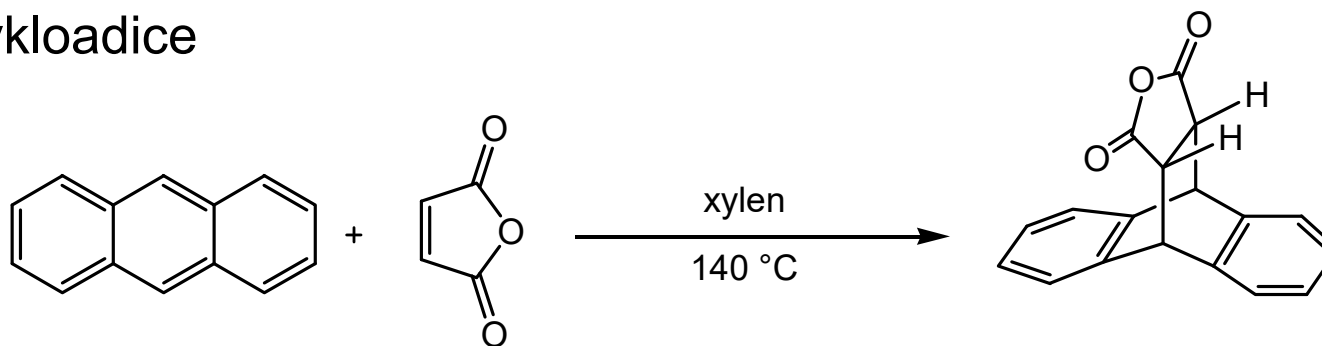
Dielsova-Alderova cykloadiční reakce – [4 + 2] – dien (4 π -elektrony)
a dienofil (2 π -elektrony)

– stereošpecifické



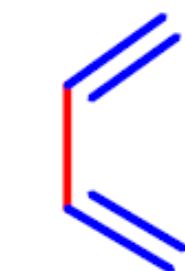
Cykloadičné reakce

[4 + 2] cykloadice



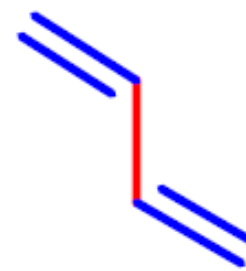
Cykloadičné reakce – požadavky na dieny

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



s-cis

reaktivní



s-trans

nereaktivní

možnost rotace



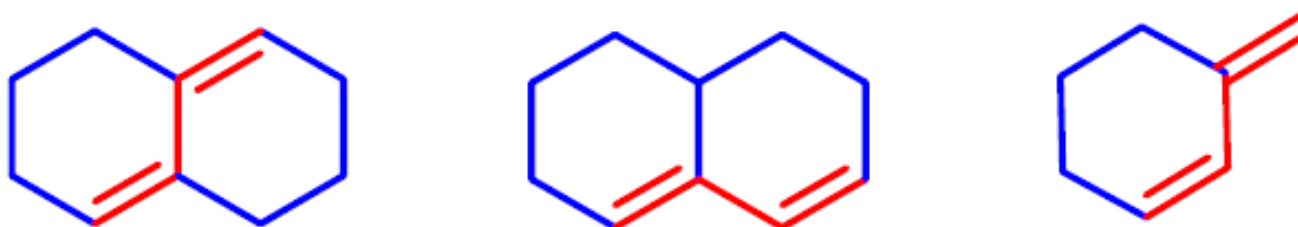
Cykloadičné reakce – požadavky na dieny

musí zaujmout s-cis konformaci

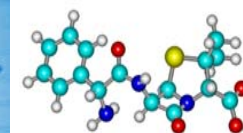
reaktivní



nereaktivní

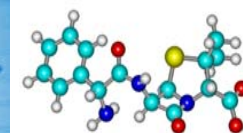
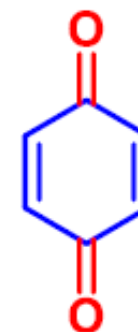
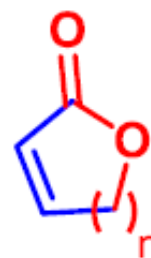
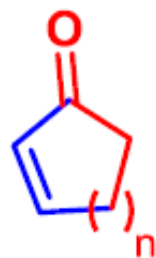
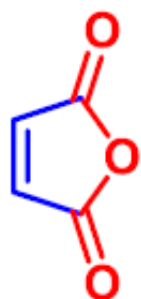
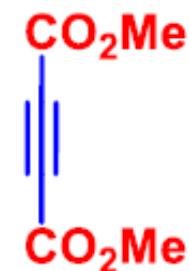
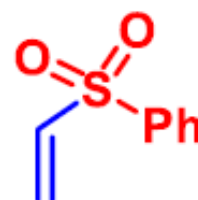
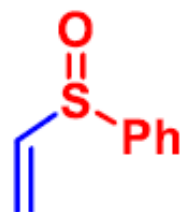
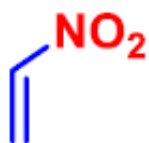
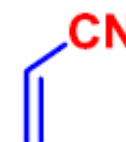
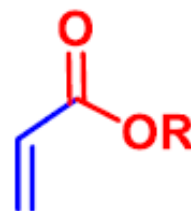
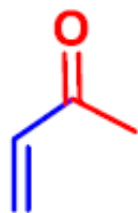
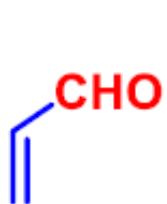


! nemožnost rotace !

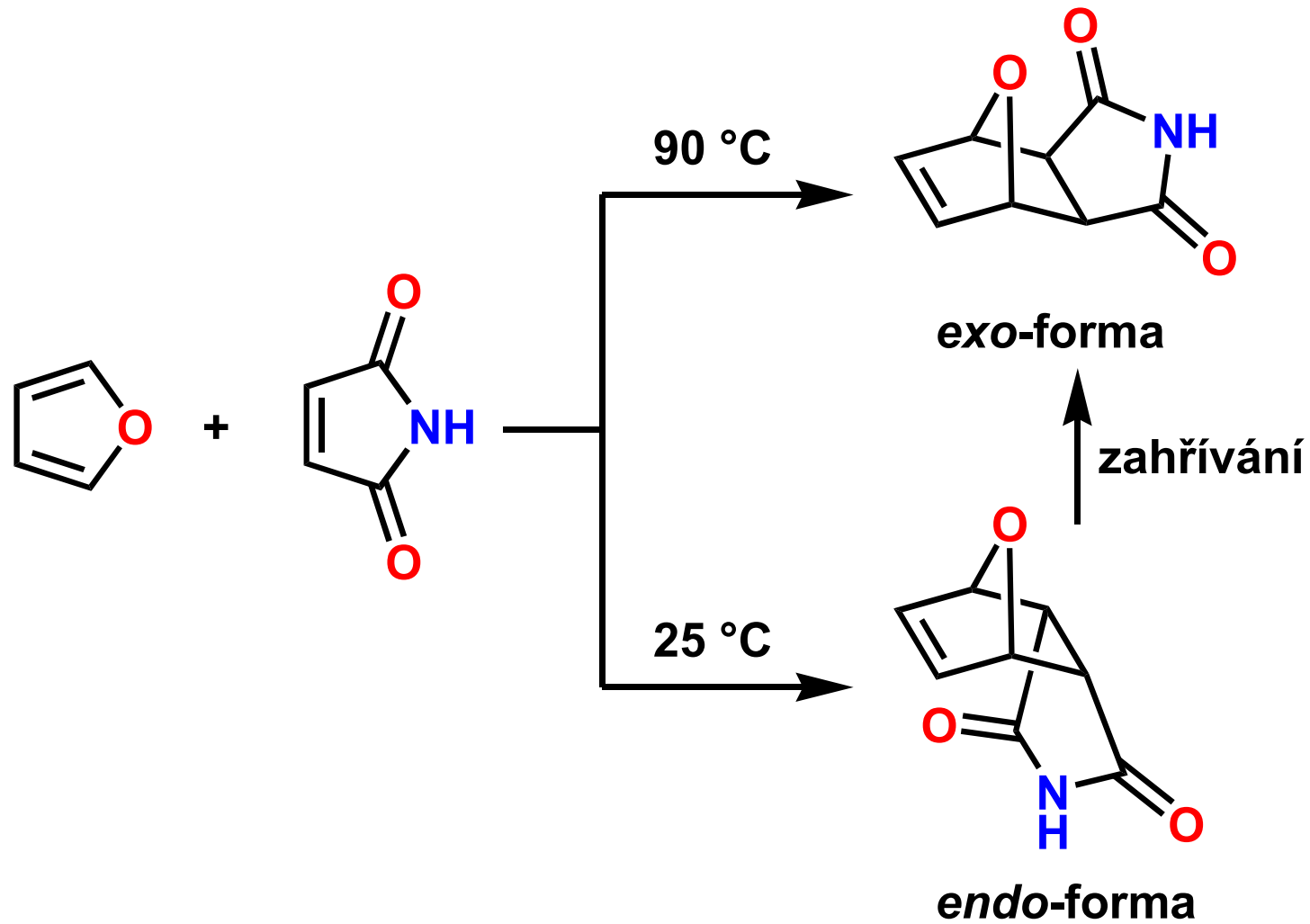


Cykloadičné reakce – požadavky na dienofily

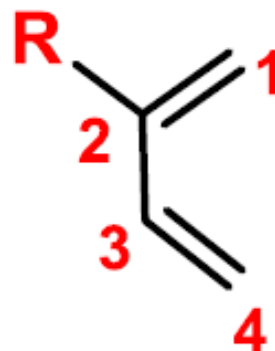
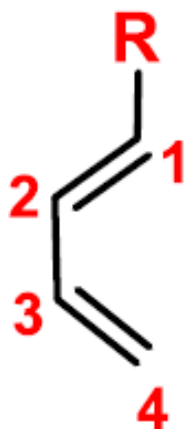
Dienofil – lineární nebo cyklický,
– el. chudobný, akceptorní substituent



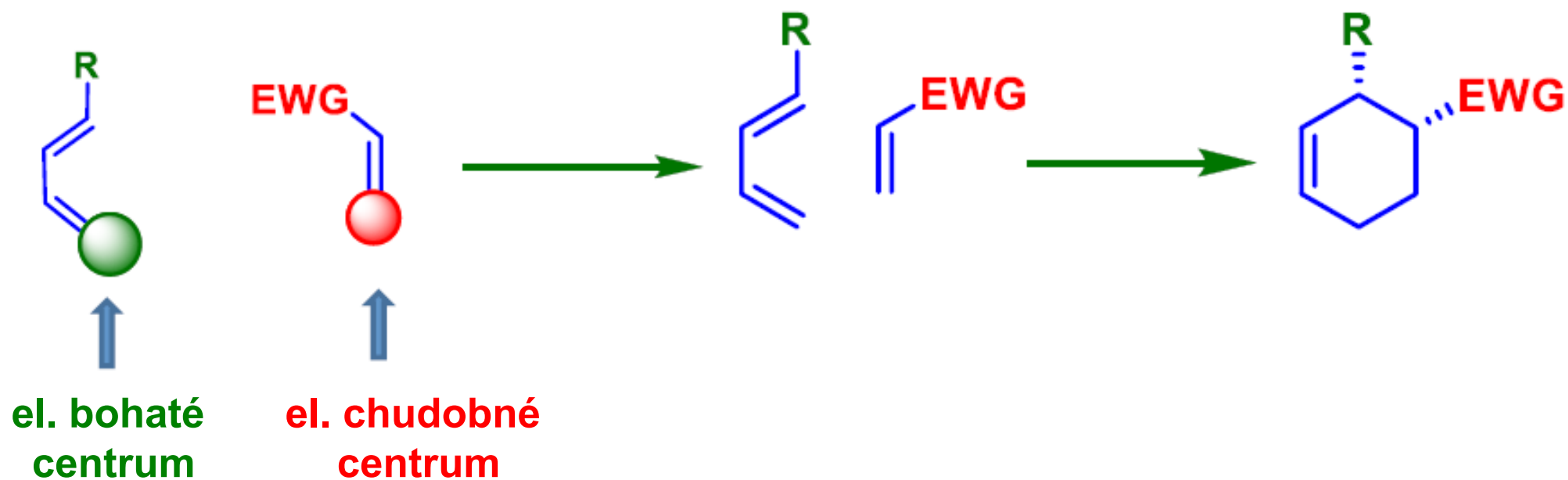
Cykloadičné reakce



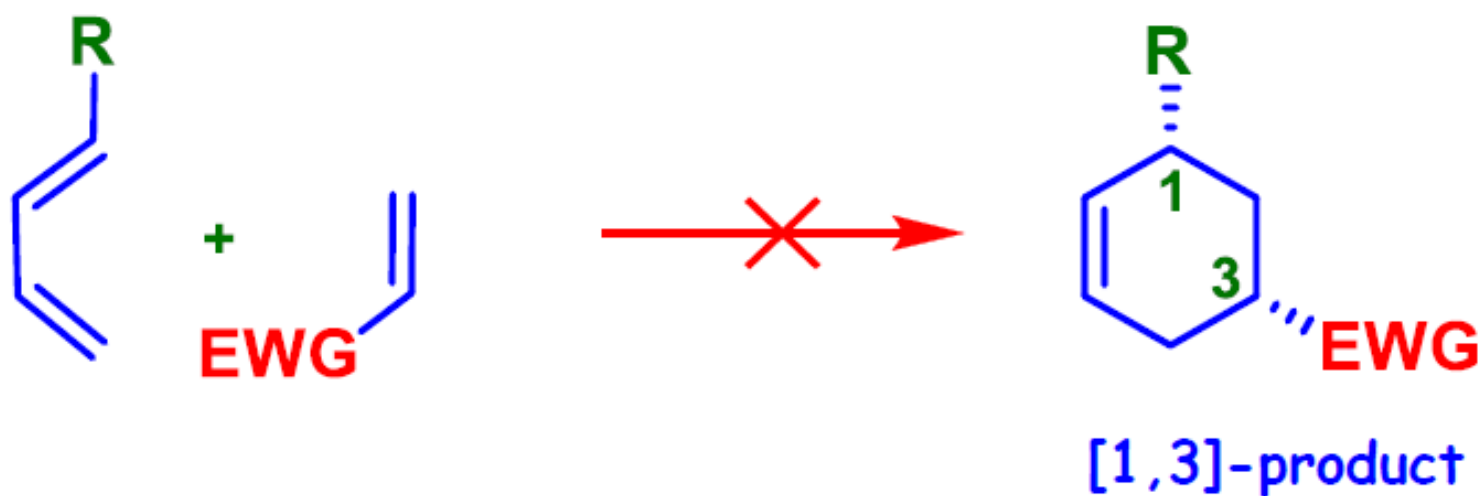
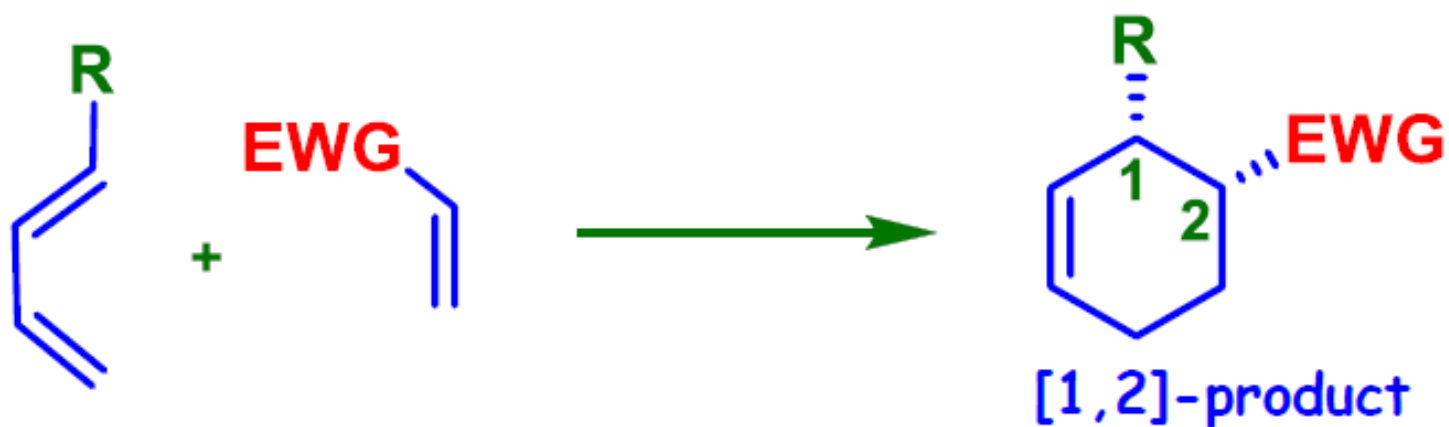
Cykloadičné reakce – regioselektivita



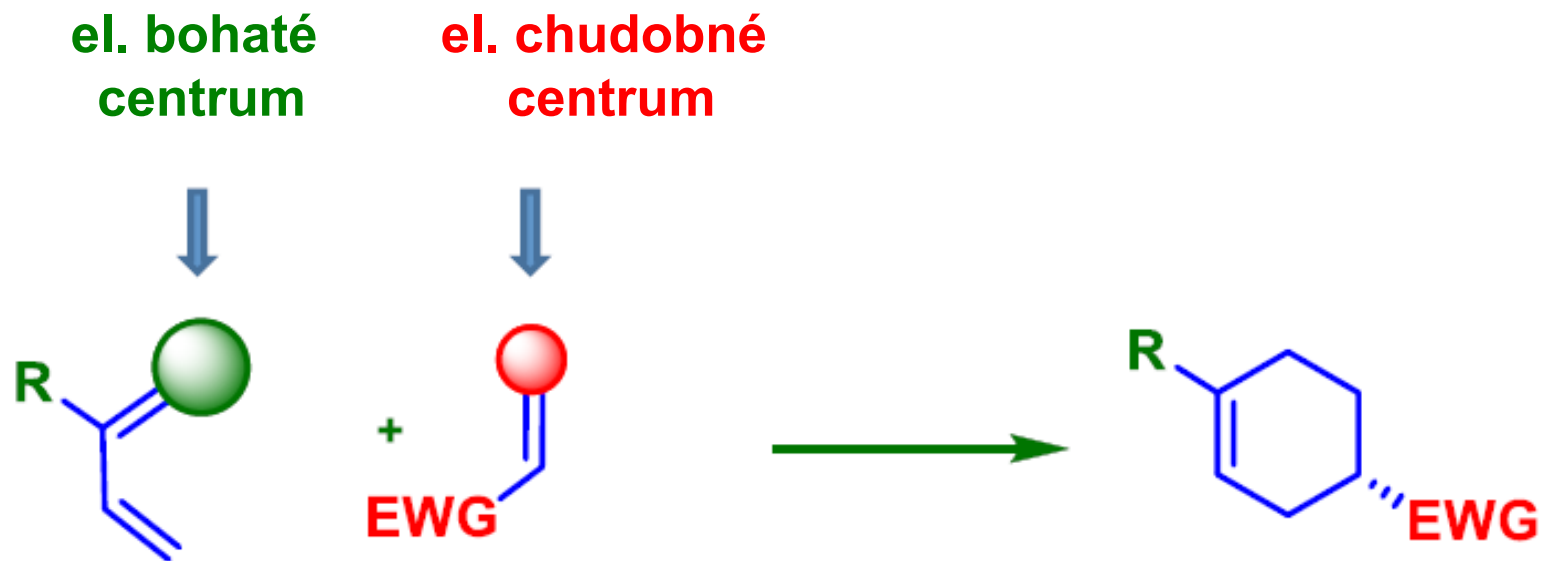
Cykloadičné reakce – regioselektivita



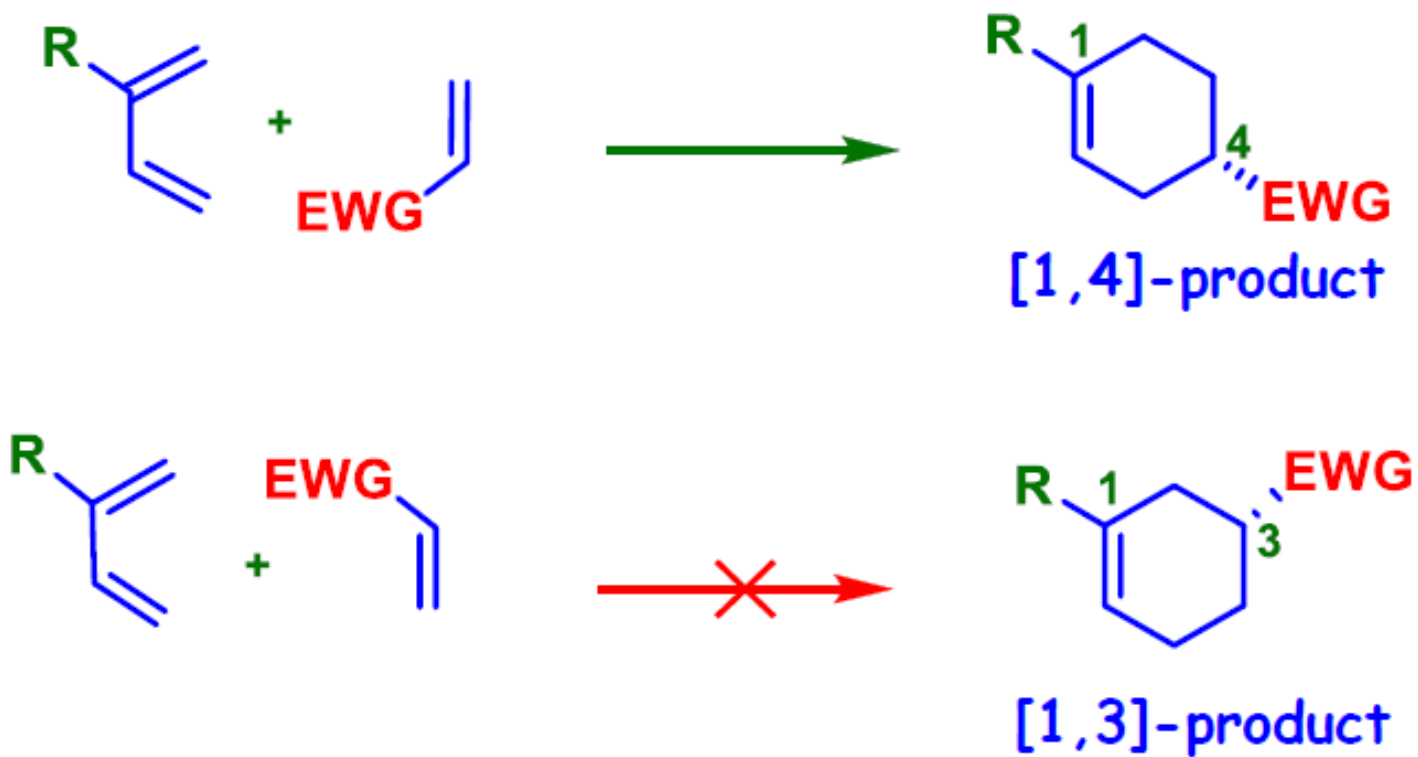
Cykloadičné reakce – regioselektivita



Cykloadičné reakce – regioselektivita

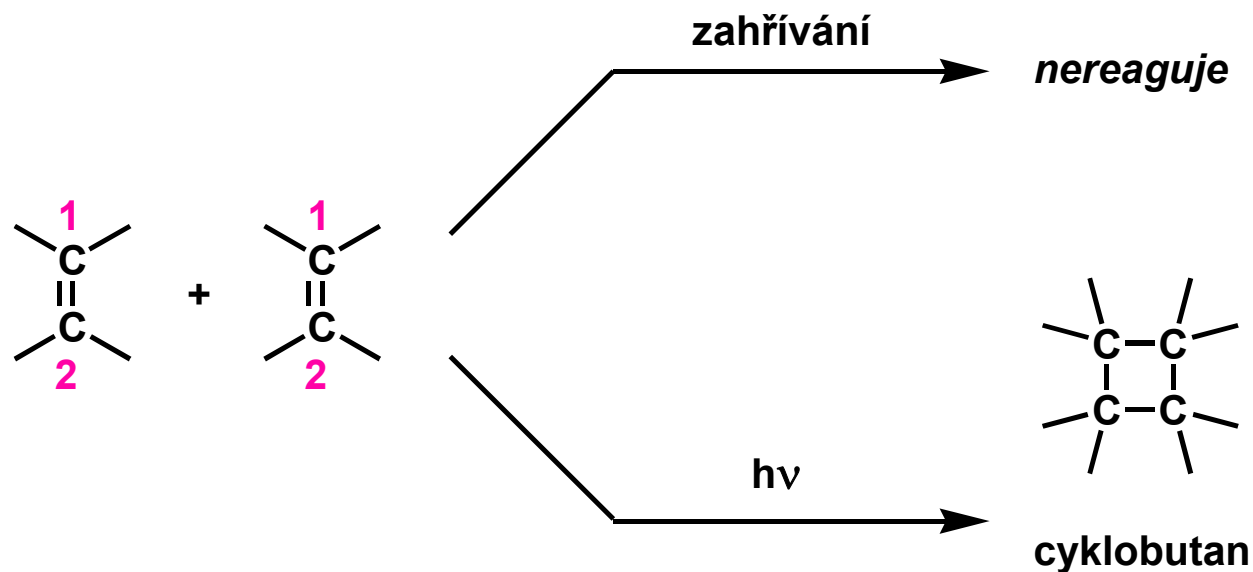


Cykloadičné reakce – regioselektivita



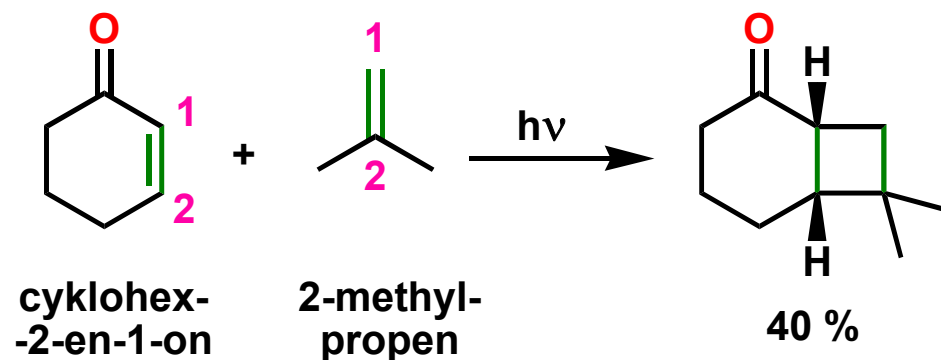
Cykloadičné reakce

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



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

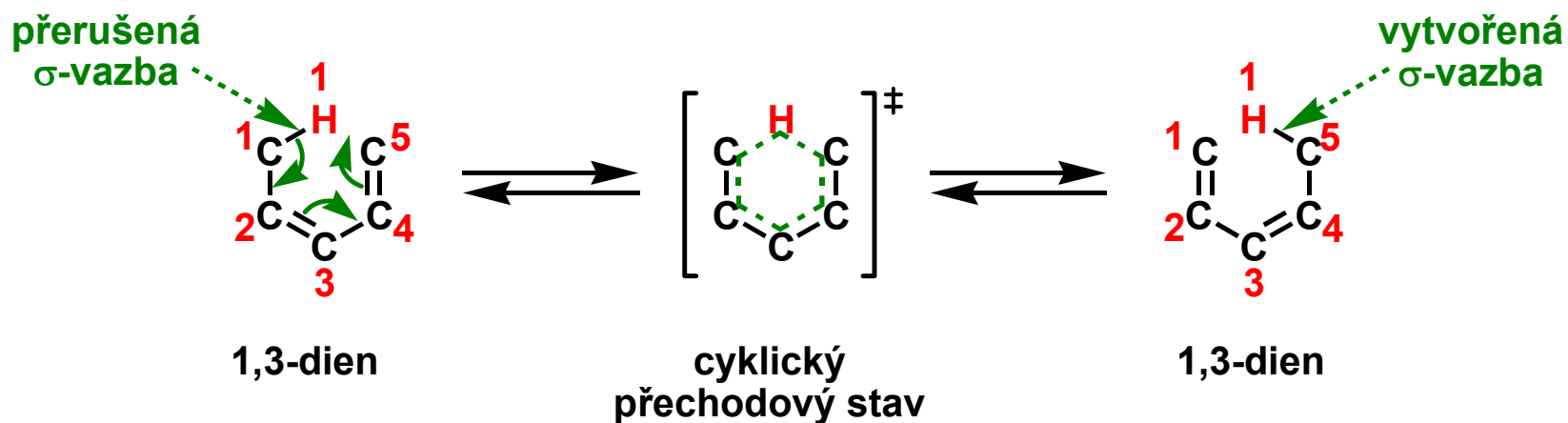


Sigmatropní přesmyky

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

přesmyk [1,5]



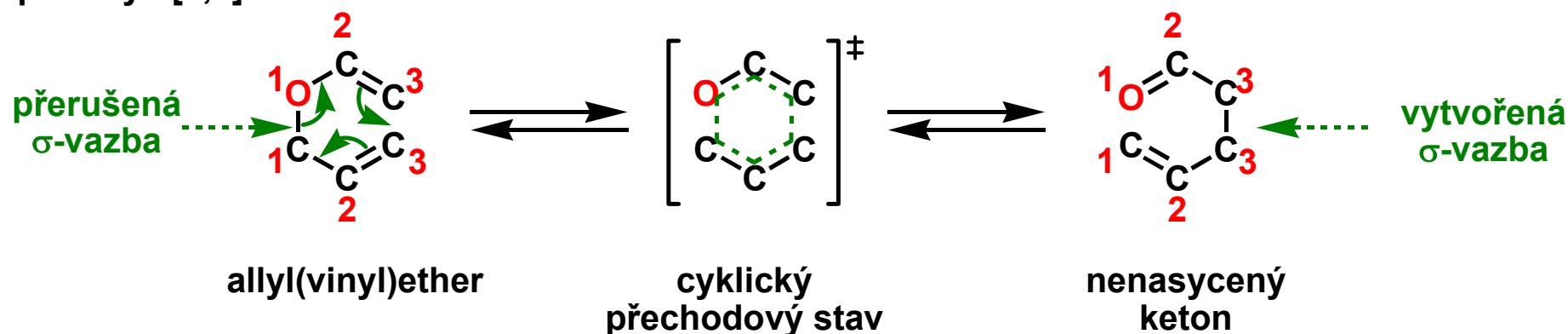
Sigmatropní přesmyky

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

přesmyk [3,3]



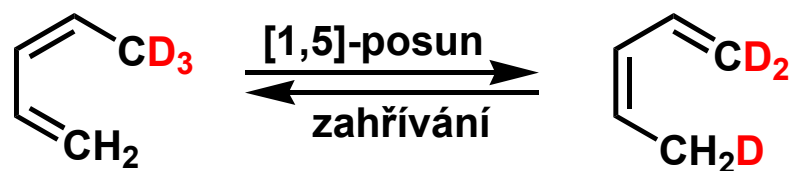
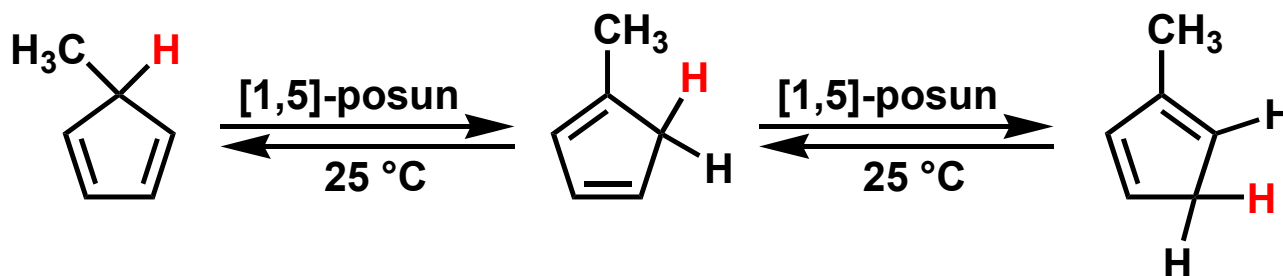
Řízeny orbitalovou symetrií – dva způsoby:

- migrací skupiny po stejné straně π -systému – **suprafaciální přesmyk**,
- migrací skupiny z jedné strany π -systému na opačnou – **antarafaciální přesmyk**.



Příklady termických sigmatropních přesmyků

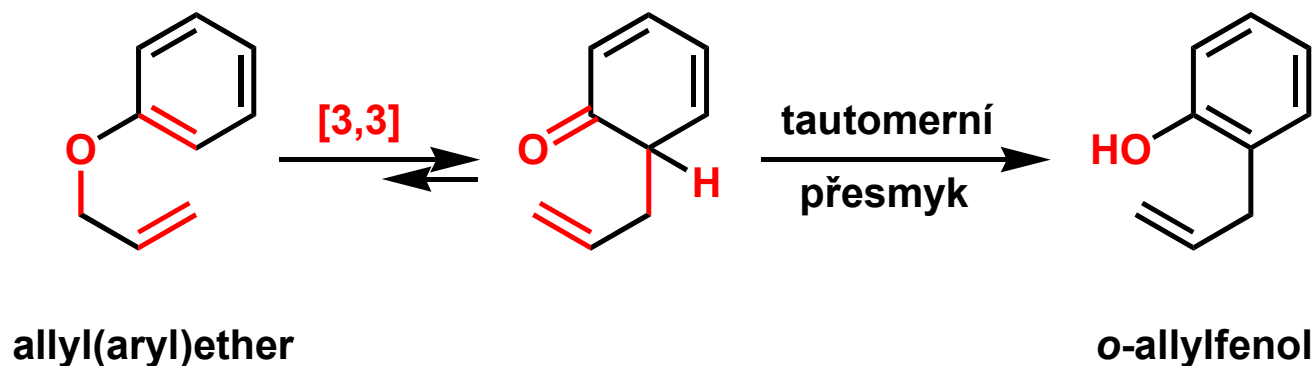
Sigmatropní přesmyk [1,5] – přemístění – 3 elektronové páry (2 π -vazby a 1 σ -vazba) – suprafaciální přesmyk



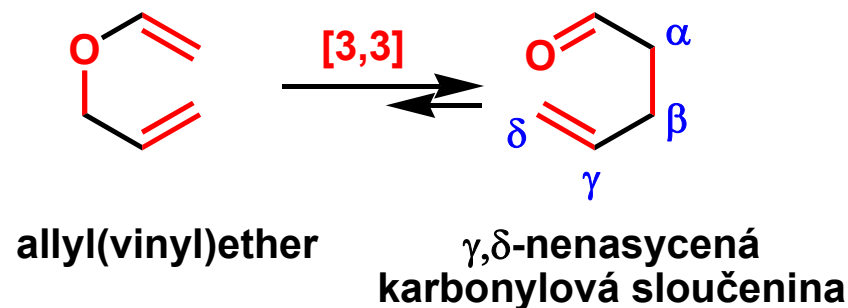
Příklady termických sigmatropních přesmyků

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

Claisenův přesmyk

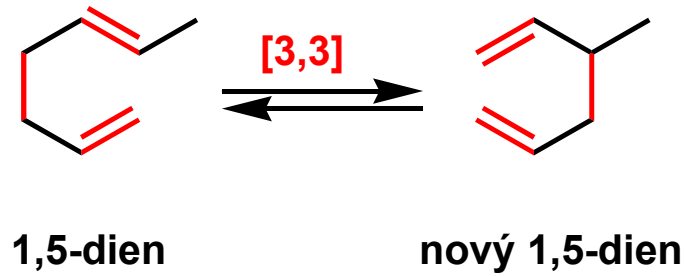


Claisenův přesmyk



Příklady termických sigmatropních přesmyků

Copeho přesmyk



Příklady termických sigmatropních přesmyků

