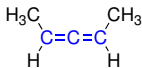
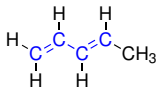


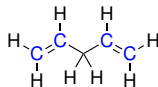
Konjugované π -systemy



kumulované
 π -vazby

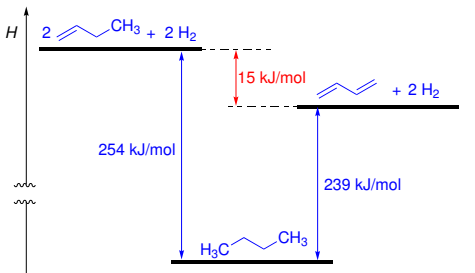


konjugované
 π -vazby



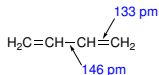
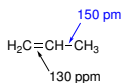
izolované
 π -vazby

Konjugace π vazeb vede ke stabilizaci molekuly.



Konjugované π -systemy

Vliv konjugace π vazeb na **délky vazeb**:



Molekulové orbitaly π -systemů:



— LUMO

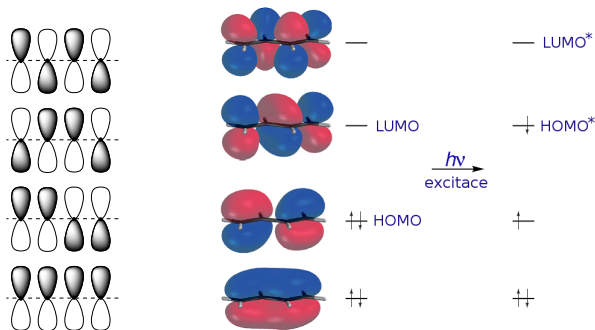


+ HOMO

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital; **LUMO** – Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

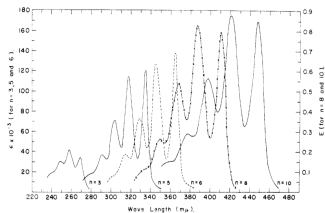
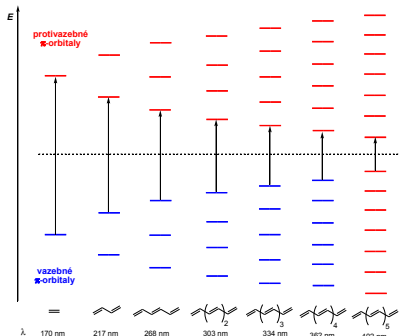
Konjugované π -systemy

Molekulové orbitály π -systémů:



S rostoucím počtem vazeb v konjugaci se **zmenšuje vzdálenost mezi HOMO a LUMO** \rightarrow **snižuje se energie fotonu** (roste vlnová délka) potřebná k excitaci.

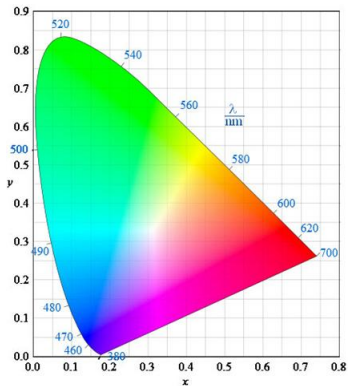
Konjugované π -systemy



Jakou barvu bude mít
tetradeka-1,3,5,7,9,11,13-heptaen?

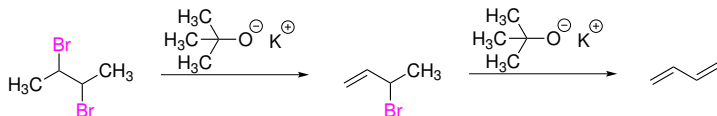


$\lambda = 402 \text{ nm}$

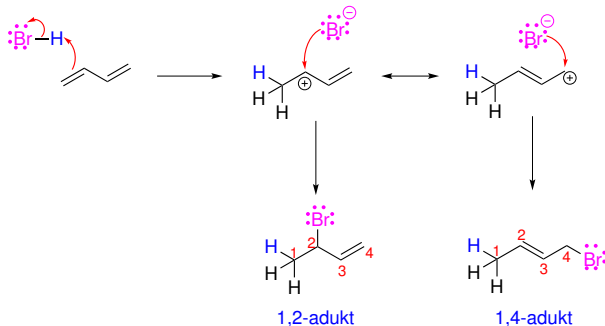


Reaktivita konjugovaných π -systémů

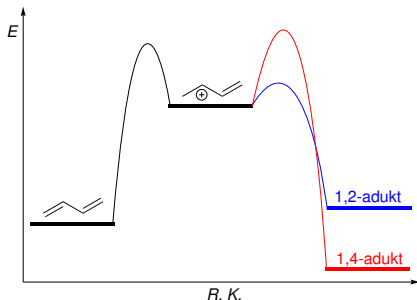
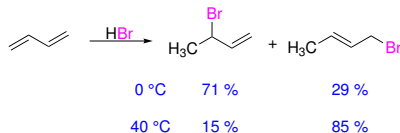
Příprava konjugovaných dienů



Elektrofilní adice

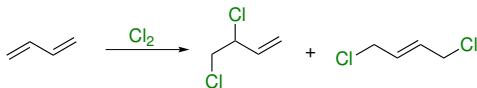


Reaktivita konjugovaných π -systémů

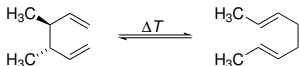


1,2-Adice – nižší teplota a krátký reakční čas (neustaví se rovnováha).

1,4-Adice – vyšší teplota a/nebo dlouhý reakční čas (ustaví se rovnováha).



Pericyklické reakce



- Cykloadiční reakce
- Elektrocyklizační reakce
- Sigmatropní přesmyky
- Cheletropické reakce
- Enové reakce

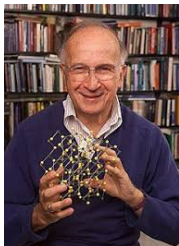
Společné rysy reakcí:

- Reakce nemají meziprodukty – **jeden tranzitní stav**.
- Dochází k **součinnému** zániku a vzniku vazeb.
- Reakce probíhají přes **cyklický tranzitní stav**.
- Průběh reakce lze předpovědět na základě **pravidel**.

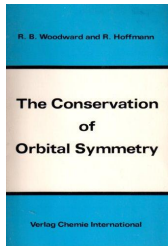
- **Woodwardovy-Hoffmannovy pravidla** – zachování orbitalové symetrie, korelace MO reaktantů a produktů na základě symetrie tranzitního stavu.



Robert Burns Woodward



Roald Hoffmann



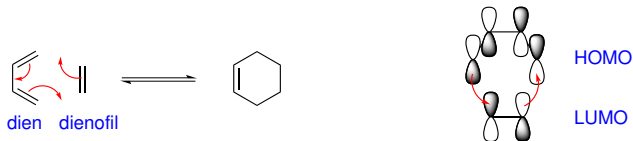
- **Interakce hraničních molekulových orbitalů** HOMO-LUMO (Kenichi Fukui).
- **Aromaticita a antiaromaticita tranzitního stavu** (Howard E. Zimmerman).

Cykloadice

Reagují dva π systémy, na úkor dvou π vazeb vznikají dvě σ vazby a vzniká nový cyklus.

Dielsova-Alderova reakce

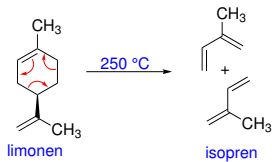
Cykloadice [4+2] probíhající v základním stavu.



Nižší teplota – cykloadice:



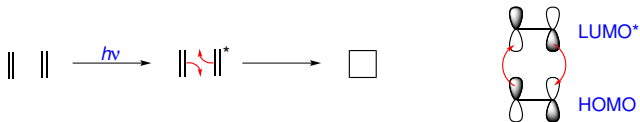
Vyšší teplota – cykloreverze (eliminace):



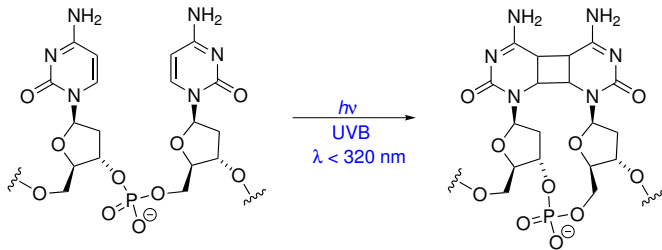
Cykloadice

Fotochemická [2+2] cykloadice

Jedna z reagujících komponent musí být v **excitovaném stavu**.



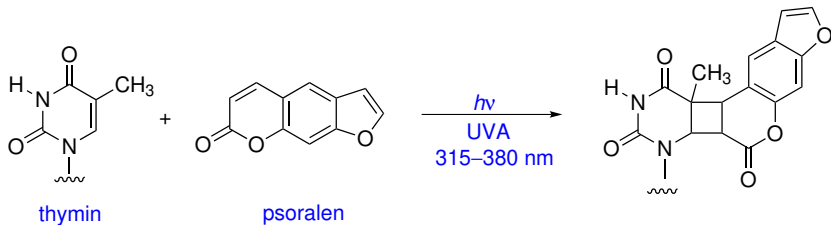
Příkladem může být např. **fotodimerace cytosinu** v DNA:



Oprava např. fotolyasa aktivovaná světlem ($\lambda = 300\text{--}600 \text{ nm}$).

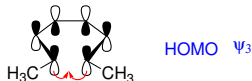
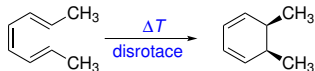
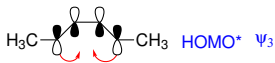
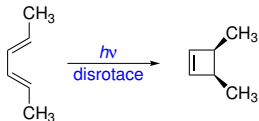
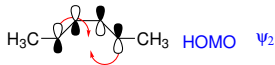
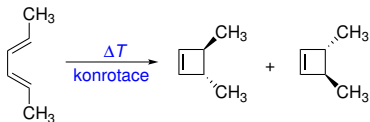


Léčba lupenky pomocí psoralenu:



Elektrocyclizace

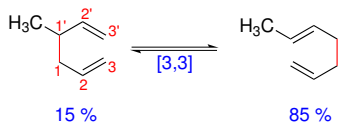
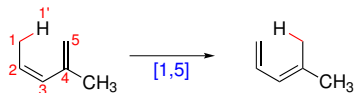
Reaguje konjugovaný π -systém, na úkor jedné π -vazby vznikne σ -vazba a dojde k uzavření cyklu.



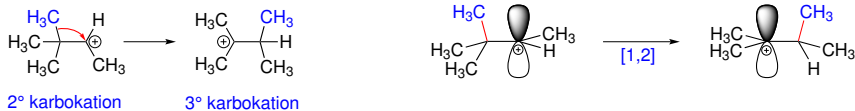
Počet elektronů	Způsob cyklizace	
	ΔT	$h\nu$
$4n$	konrotace	disrotace
$4n + 2$	disrotace	konrotace

Sigmatropní přesmyky

Přesun σ -vazby v allylové pozici a posun π -systému.



Přesmyky karbokationtů lze považovat za [1,2] sigmatropní přesmyky.



Pericyklické reakce

Biosyntéza vitamínu D₂ (ergokalciferolu):

