

## O B S A H

	str.
1. <u>ÚVOD</u> (Ing. Jaroslav Majer, CSc)	3
1.1. Význam fotochemie a její perspektivy	3
1.2. Charakteristika světla jeho elektromagnetického záření	5
1.3. Absorpce zářivé energie	9
1.4. Základní fotochemické zákony	11
2. <u>ZÁKLADNÍ A EXCITOVANÝ VIBRONICKÝ STAV MOLEKULY A JEHO VLASTNOSTI</u> (Ing. Viktor Řehák, CSc)	16
2.1. Kvantový systém, jeho popis	16
2.2. Operátory kvantové mechaniky	21
2.3. Molekuly jako mnohočásticový problém	22
2.4. Interakce záření s molekulami	28
2.4.1. Pravděpodobnost přechodu, přechodový moment	28
2.4.2. Born-Oppenheimerova aproximace	30
2.4.3. Výběrová pravidla	31
2.5. Typy elektronových přechodů	34
2.5.1. Přechody $\pi \rightarrow \pi^*$	34
2.5.2. Přechody $n \rightarrow \pi^*$	35
2.5.3. Přechody $n \rightarrow \sigma^*$	37
2.5.4. Přechody s přenosem náboje (charge-transfer, CT)	37
2.6. Vlastnosti molekul v excitovaných stavech	38
2.6.1. Geometrie excitovaných molekul	39
2.6.2. Dipólmoment	39
2.6.3. Acido-bázické vlastnosti	40
2.6.4. Vlastnosti $\pi\pi^*$ a $n\pi^*$ stavů, singlet-tripletové rozštěpení	41
2.7. Desaktivace (relaxace) excitovaných stavů	43
2.7.1. Kinetika relaxačních procesů, kvantový výtěžek	44
2.7.2. Zářivé desaktivací procesy	46
2.7.2.1. Fluorescence	46
2.7.2.2. Fosforescence	47
2.7.2.3. Zpožděné fluorescence	49
2.7.2.4. Stimulovaná emise	49
2.7.3. Nezářivé relaxační procesy	50
2.7.4. Klasifikace organických sloučenin dle vzájemné polohy $\pi\pi^*$ a $n\pi^*$ stavů	53
2.7.5. Tlumení excitovaných stavů, přenos elektronové energie	53
2.7.5.1. Excimetry, exciplexy	56
2.7.5.2. Přenos elektronové energie	57
Literatura a kontrolní otázky	61
3. <u>EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA FOTOCHEMIE</u> (Ing. Viktor Řehák, CSc)	63
3.1. Zdroje záření v UV a viditelné oblasti	63
3.1.1. Žárovky	64

3.1.2.	Výbojkové zdroje záření	65
3.1.3.	Lasery	67
3.2.	Filtry a monochromátory	70
3.3.	Detektory záření	72
3.3.1.	Termální detektory	73
3.3.2.	Fotoelektrické detektory	73
3.4.	Fotochemické reaktory	77
3.5.	Měření kinetiky a kvantových výtěžků fotochemických reakcí	80
3.6.	Spektrofotometry v UV, viditelné a blízké IČ oblasti	83
3.6.1.	Polarizační spektra	85
3.7.	Měření luminescencí a jejich kvantových výtěžků	86
3.7.1.	Spektrofluorimetr a spektrofosforimetr	86
3.7.2.	Polarizace luminescence	88
3.7.3.	Měření kvantového výtěžku luminescence	89
3.8.	Pulsní metody při výzkumu excitovaných stavů s primárních fotochemických procesů	90
3.8.1.	Úvod	90
3.8.2.	Měření dob vyhasínání fluorescence	91
3.8.3.	Metody zábleskové fotolýzy	93
3.8.3.1.	Úvod	93
3.8.3.2.	Mikrosekundová záblesková fotolýza	95
3.8.3.3.	Nanosekundová záblesková fotolýza	98
3.8.3.4.	Pikosekundová záblesková fotolýza	100
	Literatura a kontrolní otázky	102
4.	<u>METODY STUDIA FOTOCEMICKÝCH REAKCÍ</u> (Ing. Jaroslav Majer, CSc)	103
4.1.	Spektrální metody	104
4.1.1.	Elektronová absorpční spektrometrie	104
4.1.1.1.	Význam a využití izosbestického bodu	105
4.1.1.2.	A-, AD- a ADQ-diagramy	106
4.1.1.3.	Stanovení disociačních konstant kyselin v excitovaném stavu	107
4.1.2.	Fotolýza zábleskovým osvětlením	109
4.1.3.	Fotoreakce při snížené teplotě	109
4.1.4.	Fotoemisní spektroskopie	109
4.1.4.1.	Fluorescenční spektra	109
4.1.4.2.	Fosforenční spektra	111
4.1.4.3.	Fosforescenční mikrovltná zdvojená rezonance	111
4.1.5.	Infračervená spektroskopie	111
4.1.6.	Magnetická rezonanční spektroskopie	113
4.1.6.1.	Nukleární magnetická rezonance	114
4.1.6.2.	Elektronová paramagnetická rezonance	116
4.1.6.3.	Chemicky indukovaná magnetická polarizace	118
4.1.7.	Hmotnostní spektrometrie	126
4.1.8.	Fotoelektronová spektrometrie	126
4.2.	Kinetika fotochemických reakcí	128
4.2.1.	Kvantový výtěžek	128
4.2.2.	Fyzikální aktinometry	132
4.2.3.	Chemické aktinometry	133
4.2.4.	Formální kinetika fotochemických reakcí	137
4.2.4.1.	Odvození kvantového výtěžku u základních fotochemických reakcí	137



4.2.4.2.	Kinetika a rovnováha reversibilního systému	144
4.2.4.3.	Kinetika fotochemických reakcí v tuhé fázi	148
4.2.4.4.	Kinetika fotochemické reakce za přítomnosti těžkého atomu	153
5.	<u>PŘEHLED ZÁKLADNÍCH FOTOHEMICKÝCH REAKCÍ</u> (Ing. Jaroslav Majer, CSc)	155
5.1.	Klasifikace fotochemických reakcí	155
5.1.1.	Analýza průběhu bitopické fotochemické reakce	157
5.1.2.	Fotochemické reakce se třemi a více radikálovými centry	161
5.1.3.	Přehled topicity fotochemických reakcí	163
5.2.	Izomerizační reakce a přesmyky	165
5.2.1.	Cis-trans izomerizace	166
5.2.1.1.	Nesenzibilizovaná cis-trans izomerizace	167
5.2.1.2.	Senzibilizovaná cis-trans izomerizace	170
5.2.1.3.	Fotokatalytická cis-trans izomerizace	175
5.2.1.4.	Izomerizace butenů, dienů a polyenů	175
5.2.1.5.	Cis-trans izomerizace aromatických azosloučenin	177
5.2.1.6.	Cis-trans izomerizace alifatických azosloučenin	178
5.2.1.7.	Technický význam izomerizačních reakcí	179
5.2.2.	Izomerizace založená na přemístění dvojně vazby	180
5.2.3.	Valenční izomerizace	183
5.2.3.1.	Princip zachování orbitalové symetrie	185
5.2.4.	Fototautomerie	197
5.2.4.1.	Tautomerie typu $C-H \rightleftharpoons O-H$	197
5.2.4.2.	Tautomerie typu $O-H \rightleftharpoons N-H$	199
5.2.4.3.	Tautomerie typu $N-H \rightleftharpoons N-H$	199
5.2.4.4.	Technický význam fototautomerních reakcí	200
5.2.5.	Přesmyky	200
5.2.5.1.	Přesmyky $\alpha, \beta$ -nenasycených ketonů	200
5.2.5.2.	Přesmyky epoxyketonů	203
5.2.5.3.	Přesmyky heterocyklů	204
5.2.5.4.	Přesun atomu kyslíku	205
5.2.5.5.	Friesův přesmyk	206
5.2.5.6.	Technický význam přesmyků	207
5.3.	Fotoadiční reakce	212
5.3.1.	Adice typu $\pi + \sigma$	213
5.3.1.1.	Adice halogenů, halogenvodíků a polyhalogenalkanů	213
5.3.1.2.	Adice sirných sloučenin	214
5.3.1.3.	Adice alkoholů, aldehydů a aminů	215
5.3.2.	Adice typu $\pi + \pi$ (cykloadice)	216
5.3.2.1.	Klasifikace fotochemických cykloadičních reakcí	216
5.3.2.2.	Porovnání součinné a nesoučinné cykloadice	220
5.3.2.3.	Přehled cykloadičních reakcí	222
5.4.	Fotochemické redox reakce	242
5.4.1.	Fotoredukce	244
5.4.1.1.	Redukce sloučenin s dvojnou vazbou	244
5.4.1.2.	Redukce karboxylových sloučenin	246
5.4.1.3.	Redukce chinonů	255
5.4.1.4.	Redukce sloučenin obsahujících vazbu $C=N$	261
5.4.1.5.	Redukce nitrosloučenin	262

5.4.1.6.	Redukce aromátů a heteroaromátů	267
5.4.1.7.	Redukce N=N vazby	268
5.4.1.8.	Redukce azinových a xanthenových barviv	270
5.4.2.	Fotooxidace	272
5.4.2.1.	Senzibilizovaná oxidace s interakcí senzibilizátor - substrát	275
5.4.2.2.	Senzibilizovaná oxidace singletovým kyslíkem	277
5.4.2.3.	Význam fotoredukčních a fotooxidačních reakcí	294
5.5.	Fotosubstituční reakce	296
5.5.1.	Radikálové a řetězové reakce	297
5.5.2.	Substituce aromatických sloučenin	302
5.5.3.	Technický význam fotosubstitučních reakcí	307
5.6.	Fotodisociace	308
5.6.1.	Disociace halogenů a halogensloučenin	309
5.6.2.	Štěpení ketonů a aldehydů	310
5.6.3.	Štěpení azosloučenin	312
5.6.4.	Fotolýza aromatických diazoniových solí	313
5.6.5.	Fotolýza diazosloučenin	314
5.6.6.	Fotochemie azidů	314
6.	<u>TECHNICKY VÝZNAMNÉ FOTOPROCESY</u>	316
	(Ing. Jaroslav Majer, CSc)	
6.1.	Přírodní fotochemické procesy	316
6.1.1.	Fotosyntéza	316
6.1.2.	Fotochemie zrakového vjemu	318
6.1.3.	Fotochemické reakce v atmosféře	319
6.2.	Akumulace sluneční energie a výroba vodíku	321
6.2.1.	Přeměna sluneční energie na elektrickou energii	321
6.2.2.	Přeměna sluneční energie na chemickou energii	322
6.2.2.1.	Akumulace sluneční energie endothermní fotoreakcí	322
6.2.2.2.	Fotochemický rozklad vody	323
6.3.	Fotochemické průmyslové syntézy	325
6.4.	Fotodestrukce polymerů	328

