

# Obsah

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.   | ÚVOD . . . . .                             | 11 |
| 1.1  | Termická energie . . . . .                 | 11 |
| 1.2  | Aktivační energie . . . . .                | 13 |
| 1.3  | Fotochemická energie . . . . .             | 15 |
| 1.4  | Souhrn . . . . .                           | 17 |
| 1.5  | Úlohy . . . . .                            | 18 |
| 2.   | TERMICKÉ PŘESMYKY A ELIMINACE. . . . .     | 19 |
| 2.1  | Úvod . . . . .                             | 19 |
| 2.2  | Copeho přesmyk . . . . .                   | 20 |
| 2.3  | Divinylcyklopropany . . . . .              | 21 |
| 2.4  | Degenerované Copeho přesmyky . . . . .     | 23 |
| 2.5  | Stereochemie . . . . .                     | 25 |
| 2.6  | Claisenův přesmyk . . . . .                | 27 |
| 2.7  | <i>para</i> -Claisenův přesmyk . . . . .   | 28 |
| 2.8  | Jiné obměny Copeho přesmyku . . . . .      | 31 |
| 2.9  | Cyklické eliminační reakce . . . . .       | 32 |
| 2.10 | Pyrolýza esterů . . . . .                  | 32 |
| 2.11 | „Enová“ reakce . . . . .                   | 34 |
| 2.12 | Pyrolýza homoallylalkoholů . . . . .       | 36 |
| 2.13 | Keton-enoetherové rovnováhy . . . . .      | 37 |
| 2.14 | „Enová“ reakce se sírou a dusíkem. . . . . | 39 |
| 2.15 | Jiné pyrolytické eliminace . . . . .       | 40 |
| 2.16 | Pyrolýza halogenidů. . . . .               | 40 |
| 2.17 | Úlohy . . . . .                            | 41 |
|      | <i>Literatura</i>                          |    |
| 3.   | FOTOCHEMICKÁ EXCITACE. . . . .             | 45 |
| 3.1  | Úvod . . . . .                             | 45 |
| 3.2  | Absorpce světla . . . . .                  | 45 |
| 3.3  | Experimentální techniky . . . . .          | 47 |
| 3.4  | Elektronové přechody . . . . .             | 49 |
| 3.5  | Jabloňského diagramy . . . . .             | 50 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.6  | Mezisytemový prechod . . . . .   | 53  |
| 3.7  | Prenos energie . . . . .   | 54  |
| 3.8  | Excitace z hlediska molekulových orbitalu . . . . .  | 56  |
| 3.9  | Geometrie excitovanych stavu . . . . .   | 61  |
| 3.10 | Ulohy . . . . .  | 62  |
|      | <i>Literatura</i>  |     |
| 4.   | UVOD DO STUDIA FOTOCHEMICKYCH REAKCI . . . . .   | 64  |
| 4.1  | Uvod . . . . .   | 64  |
| 4.2  | Reaktivita elektronove excitovanych ketonu . . . . .   | 64  |
| 4.3  | Znazorneni excitovanych stavu ketonu . . . . .   | 65  |
| 4.4  | Stepeni $\alpha$ . . . . .   | 66  |
| 4.5  | Prenos vodiku $\gamma$ . . . . .   | 68  |
| 4.6  | Fotoredukce . . . . .  | 70  |
| 4.7  | Paternova-Buchiho reakce . . . . .   | 71  |
| 4.8  | Reaktivita ketonu v excitovanem stavu $\pi\pi^*$ . . . . .                                     | 74  |
| 4.9  | Fotochemie $\alpha,\beta$ -nenasycenych ketonu . . . . .                                       | 75  |
| 4.10 | Fotochemie olefinu . . . . .   | 78  |
| 4.11 | Konjugovane olefiny . . . . .  | 81  |
| 4.12 | Fotochemie aromatickych sloucenin . . . . .  | 87  |
| 4.13 | Ulohy . . . . .  | 91  |
|      | <i>Literatura</i>  |     |
| 5.   | STUDIUM MECHANISMU FOTOCHEMICKYCH REAKCI . . . . .   | 93  |
| 5.1  | Uvod . . . . .   | 93  |
| 5.2  | Detekce meziproduktu . . . . .   | 94  |
| 5.3  | Fotochemie pri nizkych teplotach . . . . .   | 98  |
| 5.4  | Kvantovy vutzelek . . . . .  | 100 |
| 5.5  | Senzibilace . . . . .  | 101 |
| 5.6  | Zhaseni . . . . .  | 103 |
| 5.7  | Emisni spektroskopie . . . . .   | 107 |
| 5.8  | Ulohy . . . . .  | 109 |
|      | <i>Literatura</i>  |     |
| 6.   | SYMETRIE MOLEKULOVYCH ORBITALU A STEREOCHEMIE<br>SOUČINNÝCH MONOMOLEKULÁRNÍCH REAKCI . . . . . | 111 |
| 6.1  | Uvod . . . . .   | 111 |
| 6.2  | Elektrocyclicke reakce . . . . .   | 111 |
| 6.3  | Stereochemie elektrocyclickych reakci . . . . .  | 113 |
| 6.4  | Symetricke vlastnosti molekulovych orbitalu . . . . .  | 116 |
| 6.5  | Symetricky rizené elektrocyclicke reakce . . . . .   | 120 |
| 6.6  | Sigmatropni reakce . . . . .   | 131 |
| 6.7  | Priklady stereochemie sigmatropnich reakci . . . . .   | 136 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 6.8  | Jiný přístup vycházející z vlastností molekulových orbitalů . . . . . | 140 |
| 6.9  | Úlohy . . . . .   | 144 |
|      | <i>Literatura</i>   |     |
| 7.   | <b>CYKLOADICE</b> . . . . .   | 146 |
| 7.1  | Úvod . . . . .  | 146 |
| 7.2  | Klasifikace cykloadičních procesů . . . . .                           | 146 |
| 7.3  | Orbitalová symetrie a cykloadice . . . . .                            | 151 |
| 7.4  | Porovnání součinné a nesoučinné cykloadice . . . . .                  | 157 |
| 7.5  | Cykloadice typu $\pi_2 + \pi_2$ . . . . .                             | 159 |
| 7.6  | Cykloadice typu $\pi_2 + \pi_4$ . . . . .                             | 167 |
| 7.7  | Dienová komponenta Dielsovy–Alderovy reakce. . . . .                  | 168 |
| 7.8  | Dienofilní reaktivita . . . . .                                       | 170 |
| 7.9  | Orientační efekty při Dielsových–Alderových reakcích . . . . .        | 172 |
| 7.10 | Katalýza Dielsových–Alderových reakcí . . . . .                       | 172 |
| 7.11 | Zpětná Dielsova–Alderova reakce . . . . .                             | 173 |
| 7.12 | Stereochemie Dielsovy–Alderovy reakce . . . . .                       | 175 |
| 7.13 | 1,3-Dipolární adice . . . . .   | 178 |
| 7.14 | Úlohy . . . . .   | 182 |
|      | <i>Literatura</i>   |     |
|      | <i>Rejstřík</i> . . . . .   | 185 |