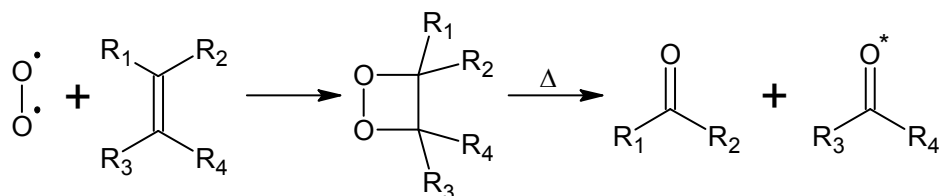
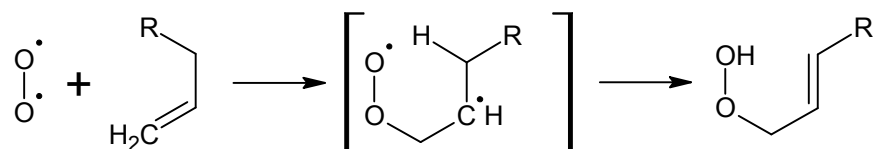


Reakcie singletového kyslíka (Reactions of singlet oxygen)

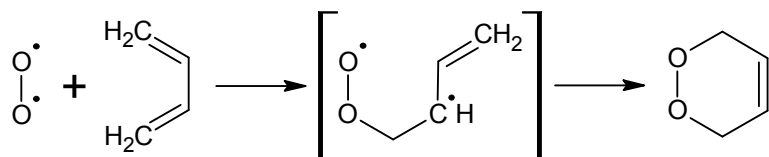
Energeticky bohatá forma molekulárneho kyslíka, singletový kyslík, bol objavený v roku 1924. Od polovice 20. storočia sú intenzívne študované jeho chemické, fyzikálne a biologické vlastnosti. Diskutované je jeho využitie vo fotochemických oxidáciach a fotodynamickéj terapii pri liečbe rakoviny, ako aj jeho nežiaduce účinky na DNA. Existuje niekoľko metód ako singletový kyslík pripraviť (viď Príprava singletového kyslíka). Reakcie singletového kyslíka zahŕňajú reakcie s alkénmi a s 1,3-diéni.



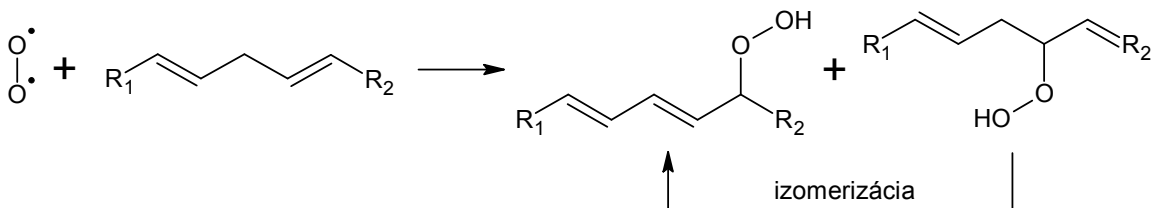
Singletový kyslík môže reagovať s alkénmi 1,2-cykloadičnou reakciou za vzniku 1,2-dioxetánu. Táto reakcia sa uskutočňuje na alkénoch, ktoré neobsahujú allylový vodíkový atóm, alebo je tento vodík stéricky neprístupný. Vzniknutý energeticky bohatý dioxetán sa často termicky rozkladá na dve karbonylové zlúčeniny, z ktorých sa jedna nachádza v elektrónovo excitovanom stave. Nadbytočná energia je najčastejšie vyžiarená v podobe chemiluminiscencie.



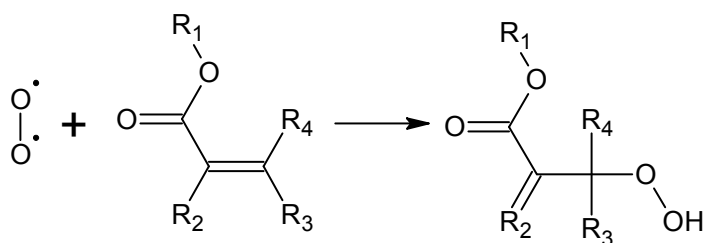
Pri 1,3-cykloadičnej reakcii (énová reakcia) vzniká v prvom kroku po adícii singletového kyslíka na π -väzbu biradikál. Z uhlíka v tretej polohe je následne odtrhnutý allylový atóm vodíka peroxylovým radikálom, za súčasného vzniku novej π -väzby. V prípade dostupnosti viacerých allylových vodíkov môže vznikáť zmes produktov.



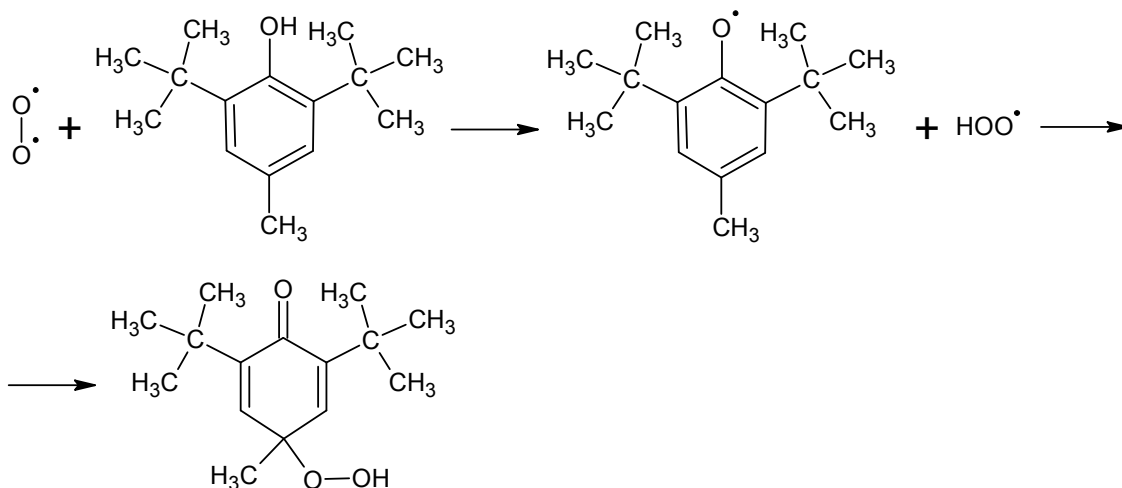
1,4-cykloadičná reakcia prebieha na alifatických, izocyklických alebo heterocyklických 1,3-diénoch, prípadne na aromatických uhľovodíkoch. Vznikajú tak cyklické alebo bicyklické endoperoxidy. V prípade polyaromatických zlúčenín vznikajú stabilné endoperoxidy, z ktorých možno termickým rozkladom získať späť singletový kyslík.



V prípade polyénov s rôznym usporiadaním π -väzieb dochádza k érovej reakcii, pričom ak je to možné vzniká prednostne konjugovaný systém π -elektrónov.



Študované sú aj reakcie singletového kyslíka s nenasýtenými kyselinami. Tu môže dochádzať k adícii singletového kyslíka érovou reakciou, kedy dochádza k poškodeniu lipidických membrán buniek a k možnému vzniku nekrózy.



Oxidačnému poškodeniu singletovým kyslíkom možno zabrániť antioxidantnými prísadami. Antioxidant 2,6-ditercetyl-p-krezol reaguje so singletovým kyslíkom za vzniku odpovedajúceho fenoxylového radikálu a hydroperoxidového radikálu. V ďalšom kroku dochádza k vzniku ich aduktu, čím je reakcia zhasená.

DeRosa M.C., Crutchley R.J.: *Photosensitized singlet oxygen and its applications.*
Coordin Chem Rev, 233-234, 2002, s. 351-371.

Prousek J.: *Chémia atmosféry. 1.vyd. SCHK, Bratislava, 2013, s. 54-56.*
 ISBN 978-80-89597-15-4.