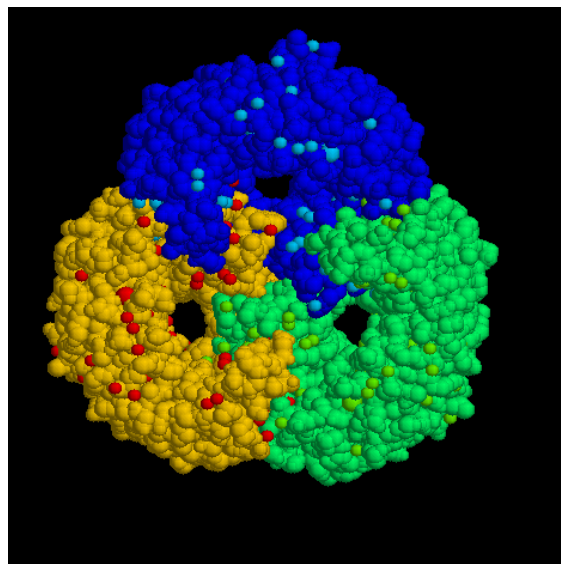


# Bioorganická chemie 2



Marek Procházka, FÚ UK

s použitím materiálů z:

D.L.Nelson, M.M.Cox: Lehninger Principles of Biochemistry, W. H. Freeman & Co.

# Bioorganická chemie



## Plán přednášky:

- I. Uhlovodíky
- II. Deriváty uhlovodíků

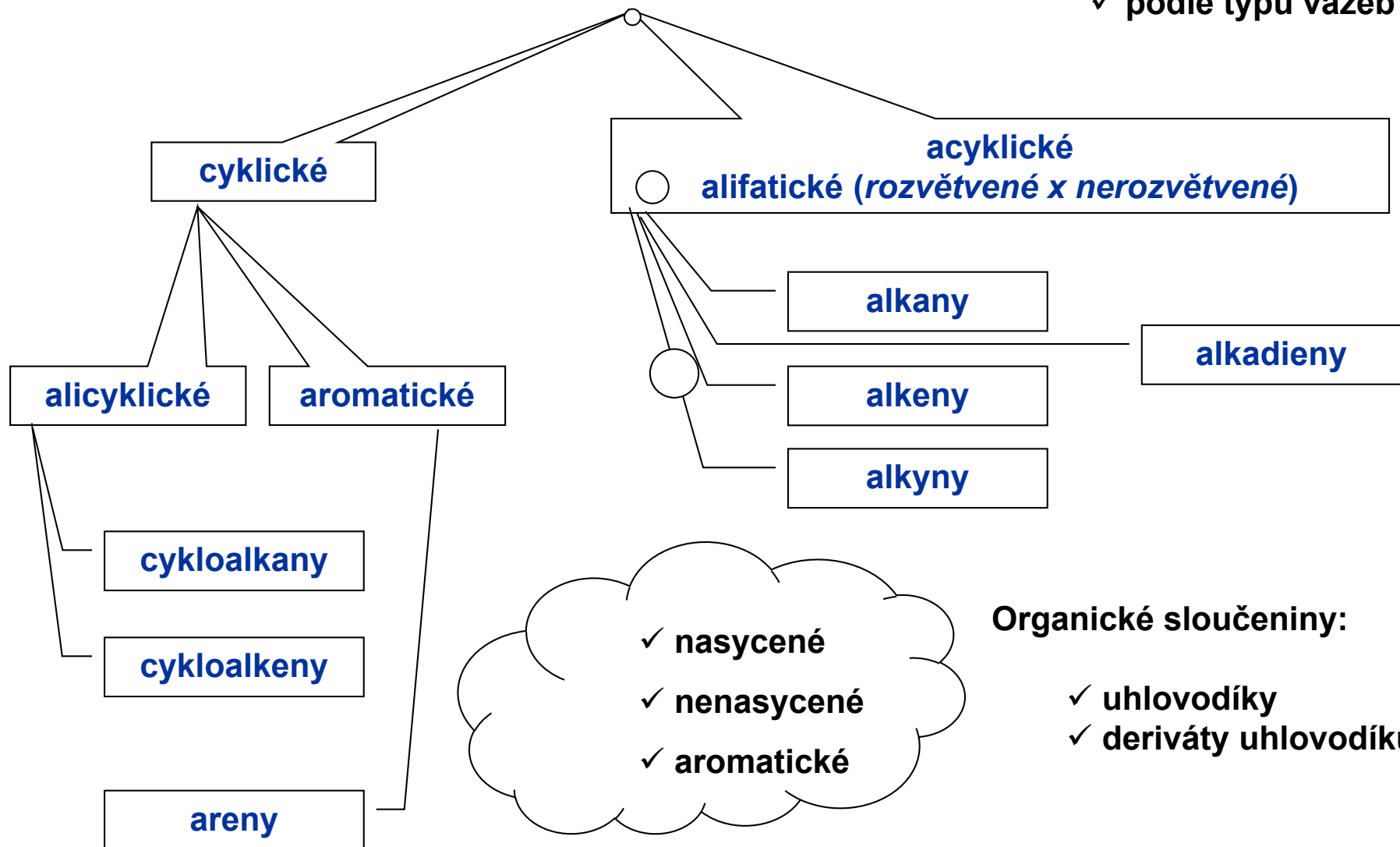
s použitím materiálů z:

D.L.Nelson, M.M.Cox: Lehninger Principles of Biochemistry, W. H. Freeman & Co.

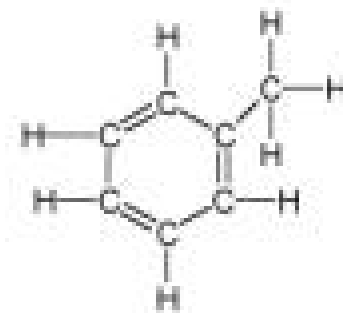
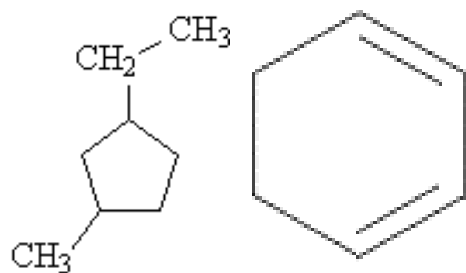
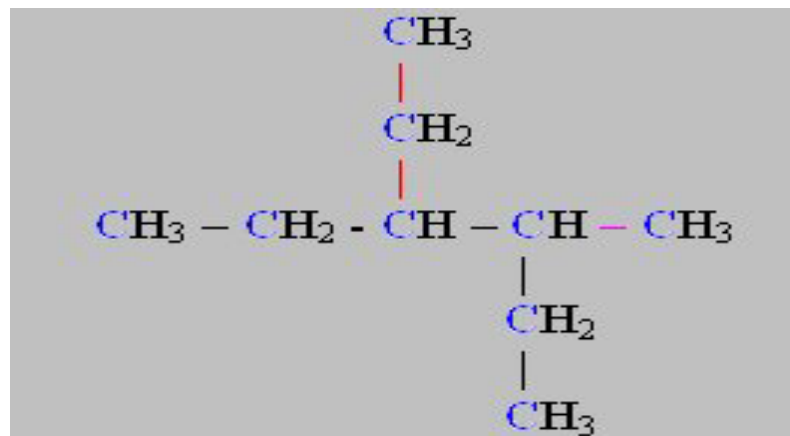
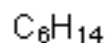
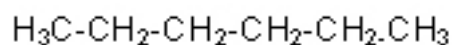
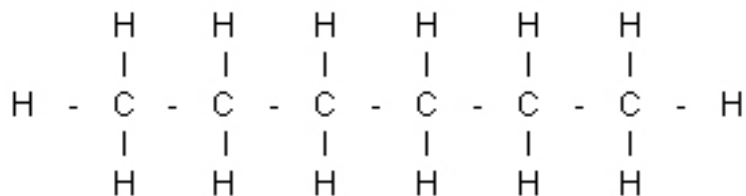
# Uhlovodíky

Rozdělení:

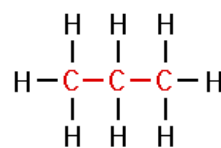
- ✓ dle druhu řetězce
- ✓ podle typu vazeb



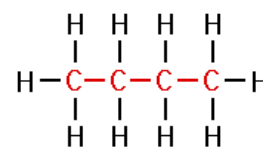
# Uhlovodíky – rozdělení



straight

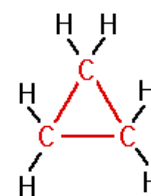


Propane



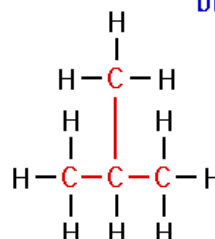
Butane

closed

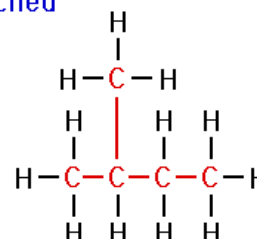


Cyclopropane

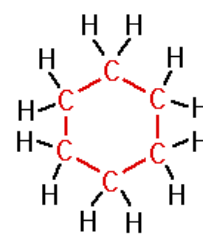
branched



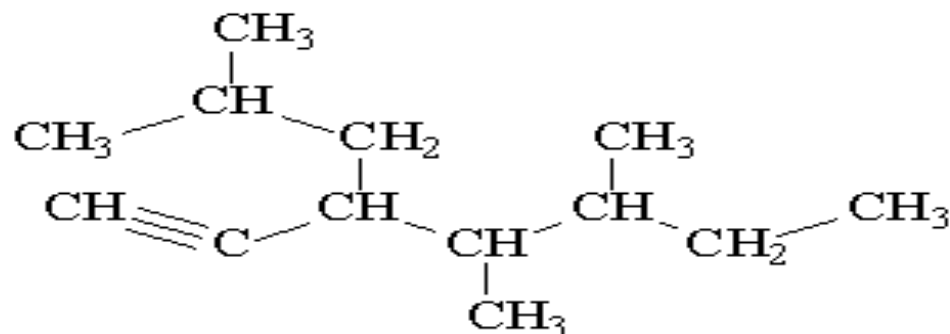
Isobutane



Isopentane



Cyclohexane



# Alkany ( $C_nH_{2n+2}$ / -an / -yl)

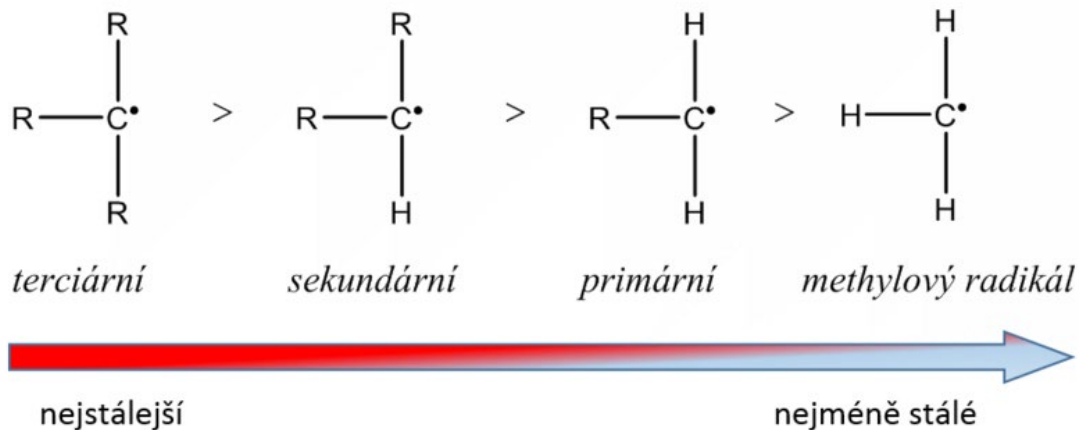
Alkany

➤ parafiny

➤ názvosloví – homologická řada

➤ názvosloví (iso-, neo-, prim., sek., terc., kvart.)

[butyl, sek.butyl x isobutyl, terc.butyl]



1 – methan

2 – ethan

3 – propan

4 – butan

5 – pentan

6 – hexan

7 – heptan

8 – oktan

9 – nonan

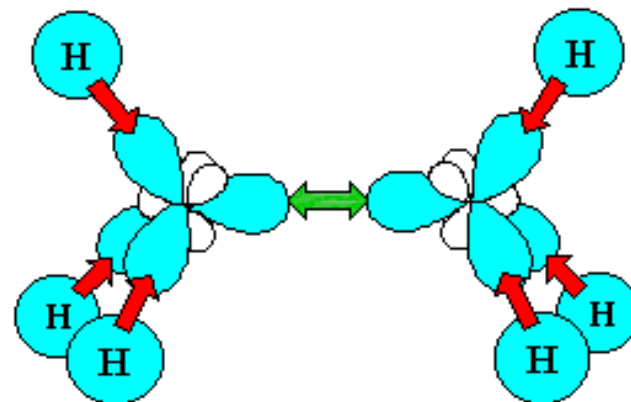
10 – dekan

Zbytky

- methyl
- ethyl ....
- propyl
- isopropyl

# Alkany

- vazby – hybridizace  $sp^3$
- izomerie
- konformace



**A**



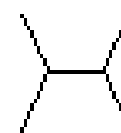
**B**



**C**



**D**



**E**

Izomery hexanu:

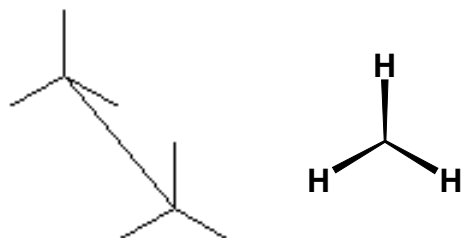
**B** 2-methylpentan

**C** 3-methylpentan

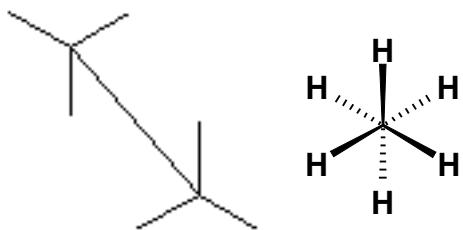
**D** 2,2-dimethylbutan

**E** 2,3-dimethylbutan

# Alkany

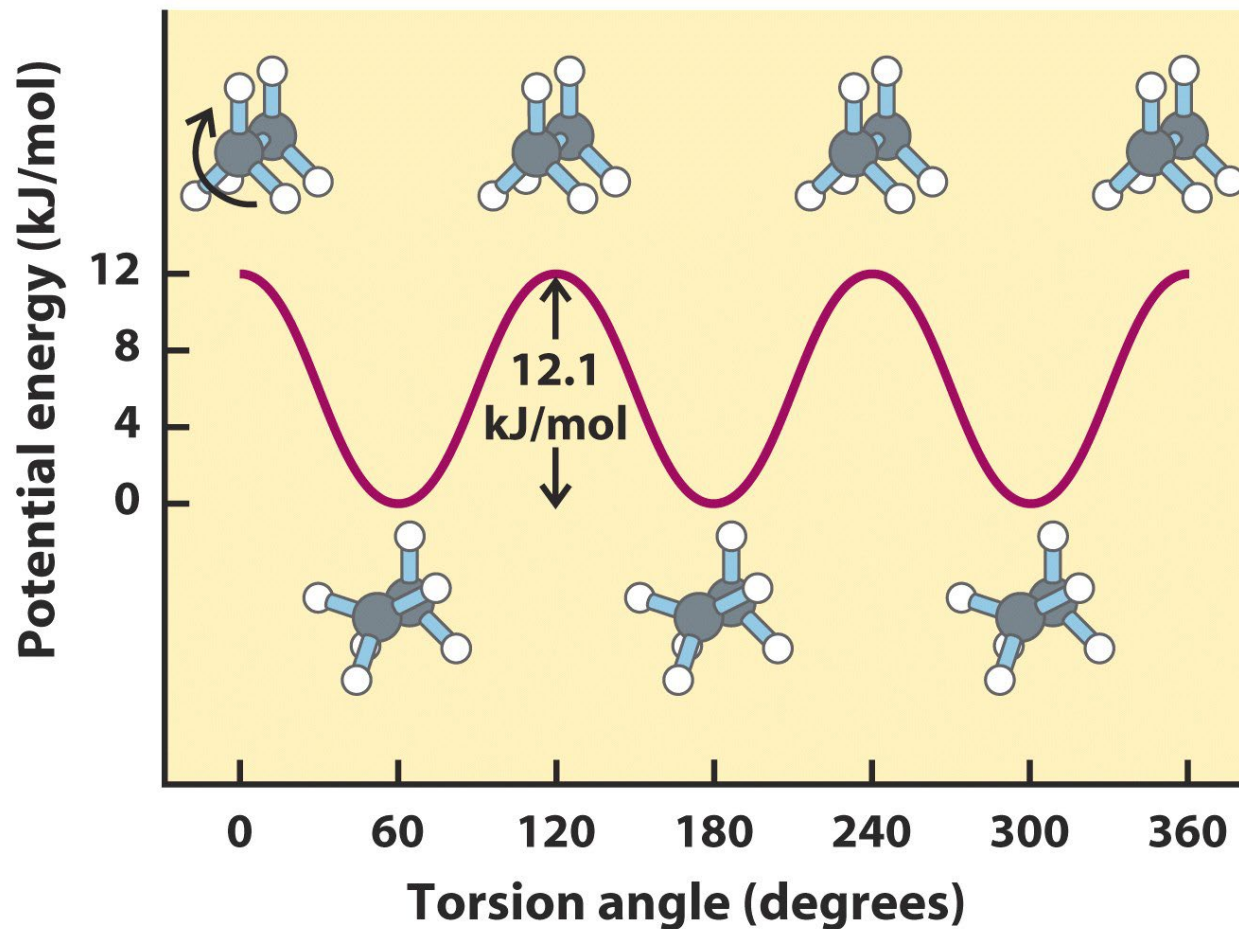


Zákrytová  
Syn-periplanární



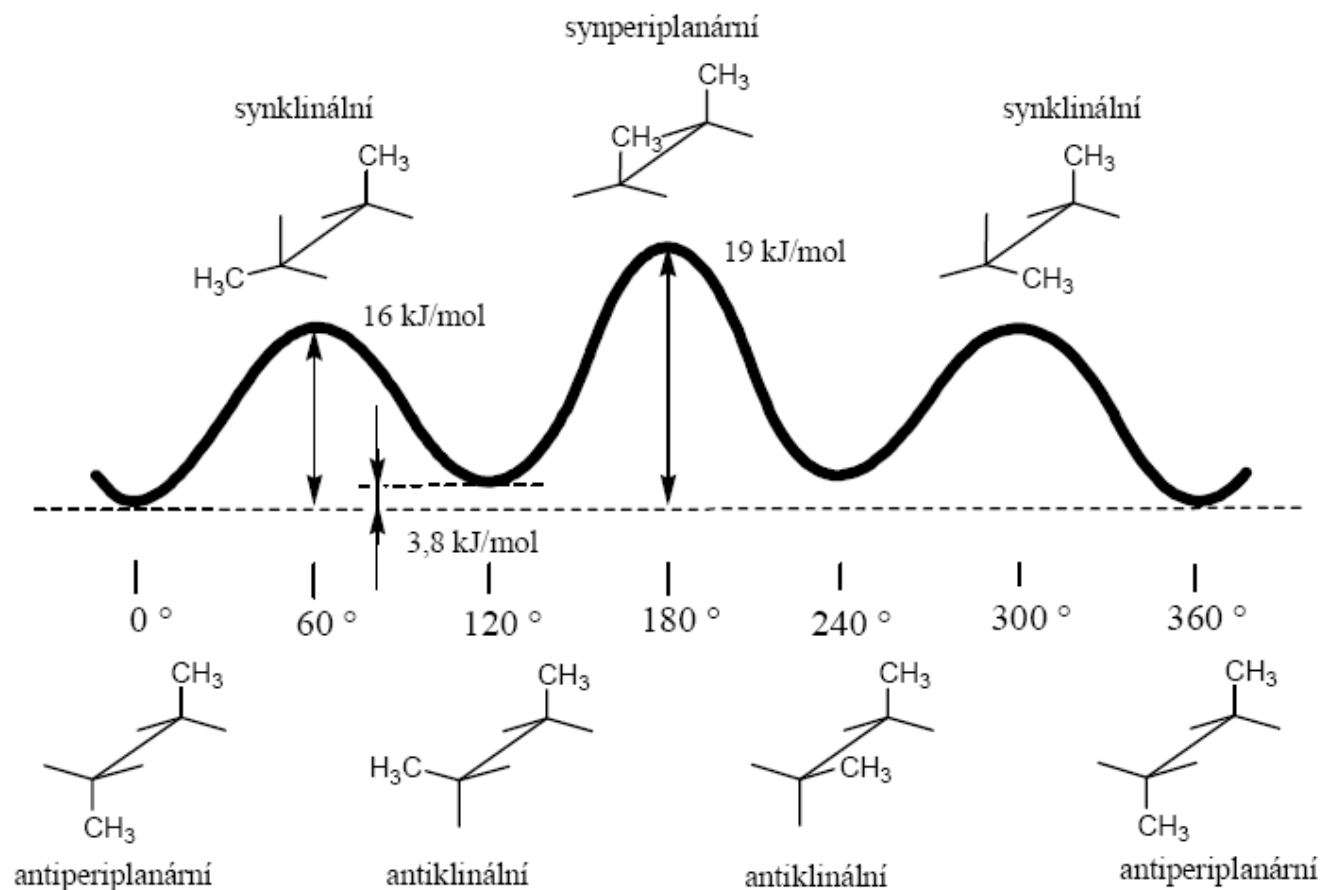
Nezákrytová  
Anti-periplanární

## Konformace ethanu

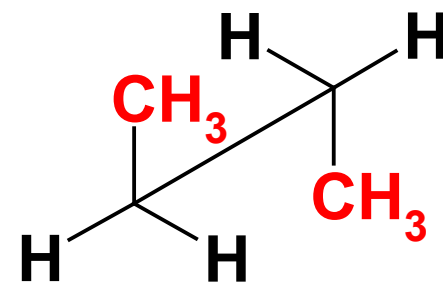


# Alkany

## Konformace butanu



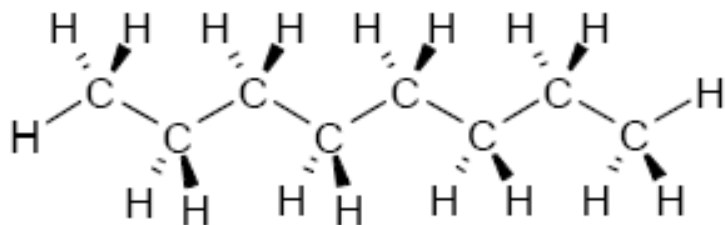
Nejstálější  
konformace  
butanu



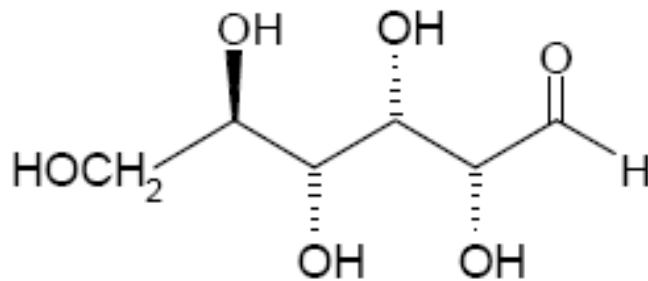


# Alkany

## Nejstálější konformace dlouhých řetězců



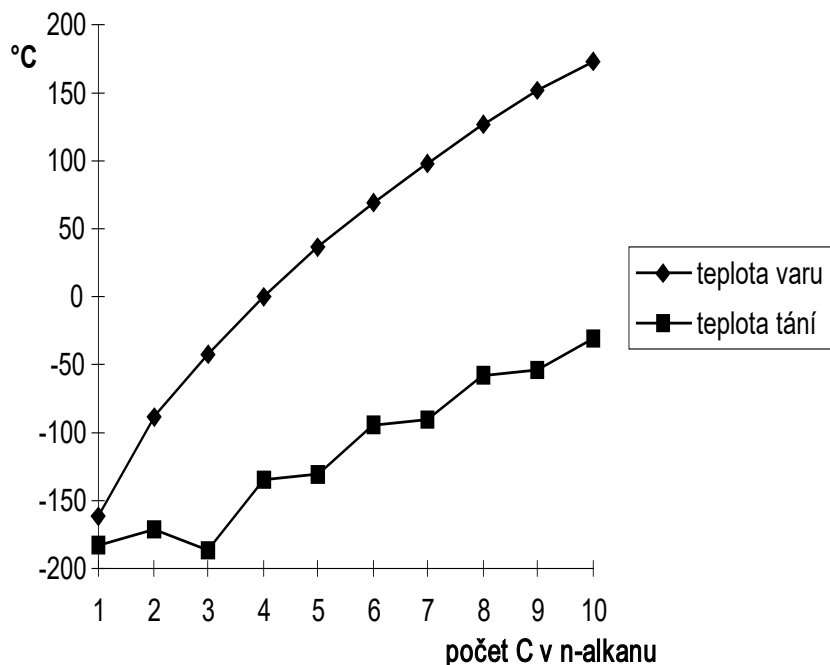
oktan, všechny vazby C-C jsou v *anti*-periplanárním uspořádání



D - glukosa

# Alkany

- bod varu  $T_B = a + bn$  (butan  $T_B = 0^\circ\text{C}$ , heptan  $T_B = 100^\circ\text{C}$ ), na  $\text{CH}_2$   $33,3^\circ\text{C}$ , na  $=\text{CH}$  odečíst  $10^\circ\text{C}$
- bod tání  $T_M$  ( $n \uparrow$  symetrie  $\uparrow \Rightarrow T_M \uparrow$  rozvětvené nižší)
- homolog. řada – plyn ( $\text{C}_4$ ), kapalina ( $\text{C}_{15}$ ), více - pevná látka **BEZBARVÉ**
- rozpustnost – nepolární charakter, plavou na vodě



## Methan

- ✓ 60-99% zemní plyn, 25-30% svítiplyn
- ✓ důležitá surovina pro přípravu chem. sloučenin

## Ethan, propan, butan, isobutan (zemní plyn)

- ✓ ropa, zemní plyn

## Pentany a hexany

- ✓ petrolether – laboratorní rozpouštědlo

## Benzin

- ✓ směs uhlovodíků –  $\text{C}_6$  až  $\text{C}_9$

# Alkany

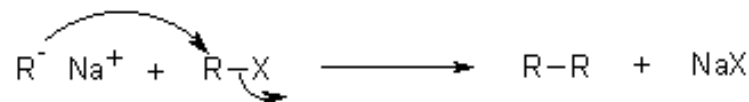
## Příprava:

➤ katalytická hydrogenace alkenů ( $A_R$ )

➤ redukce kyslíkatých látek ( $S_N$ )

➤ Grignardova reakce  $R-MgX + R'-X \longrightarrow R-R' + MgX_2$

➤ Wurtzova reakce



## Chemické reakce (typicky radikálově, $O_2$ , $Cl_2$ )

➤ chlorace, sulfochlorace ( $S_R$ )



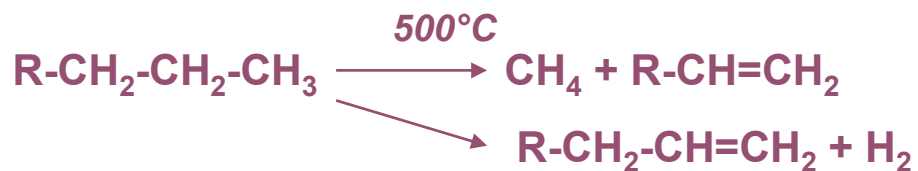
➤ oxidace



➤ katalytická oxidace



➤ krakování ( $E_R$ , výroba benzinu)



# Cykloalkany ( $C_nH_{2n}$ )

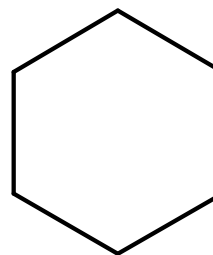
## ➤ cyklopropan (rovinný)

- plyn částečně rozpustný ve vodě
- výbušný
- narkotické účinky



## ➤ cyklohexan

- zdroj: ropa, hydrogenace benzenu
- hořlavá kapalina  $T_B=181^\circ\text{C}$



- rozpouštědlo, surovina pro výrobu cyklohexanolu, cyklohexanonu a cyklohexylaminu

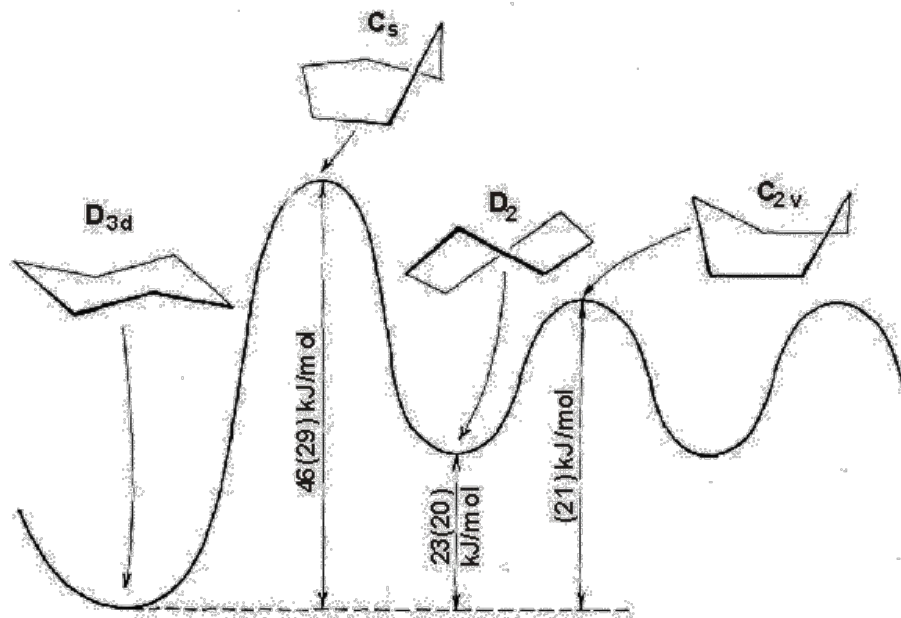
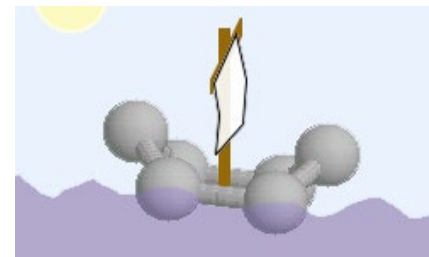
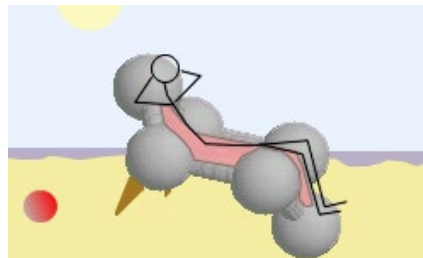
# Cykloalkany

## CYKLOHEXAN

konformace –

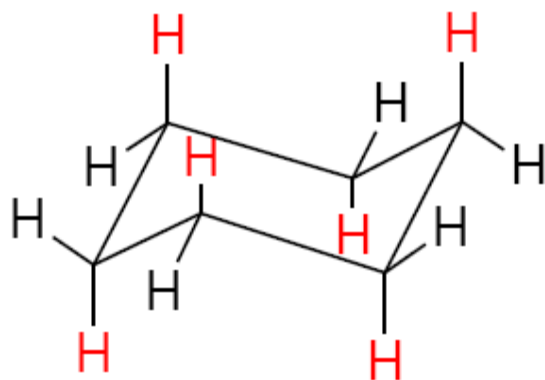
Židličková

Vaničková

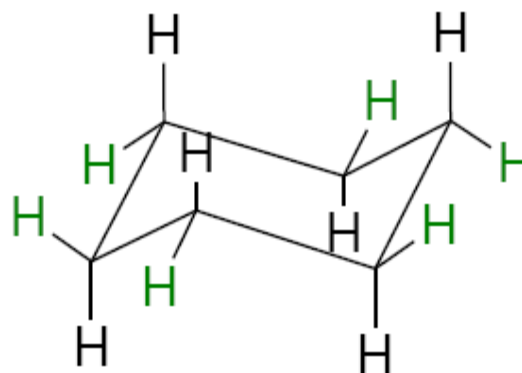


# Cykloalkany

- Axiální vazby jsou kolmé k rovinám tvořeným uhlíky



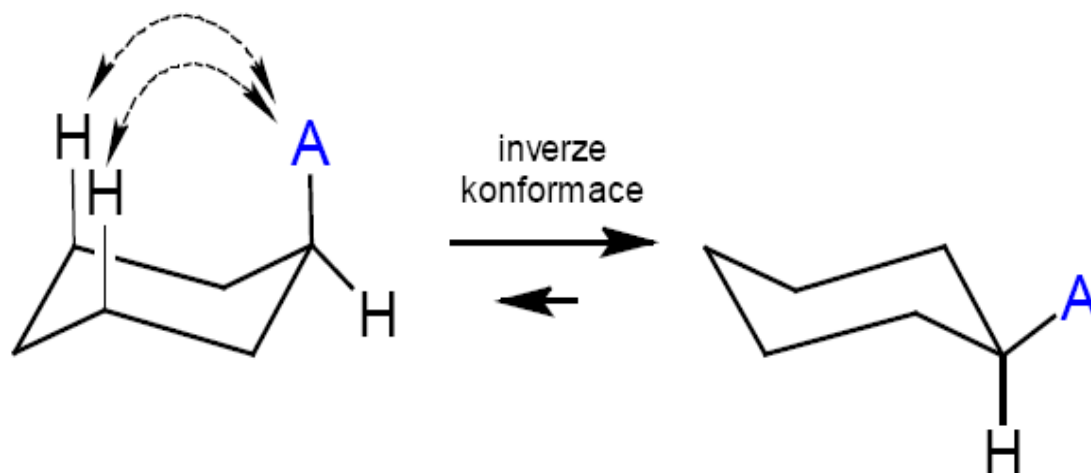
- Ekvatoriální vazby jsou ca 20% nad/pod rovinou tvořenou uhlíky



# Cykloalkany

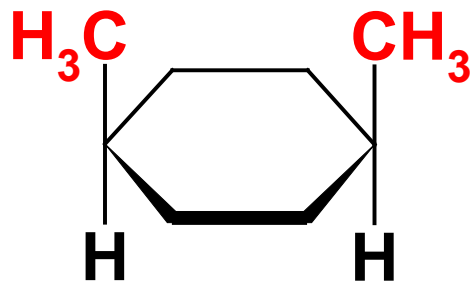
**konformace – židličková, 1 substituent (methyl), vždy v ekvatoriální poloze**

Ve většině případů je **nejstabilnější konformace** ta, ve které se substituent vyskytuje v **ekvatoriální** poloze ( protože nevytváří 1,3-diaxiální interakce s vodíky).

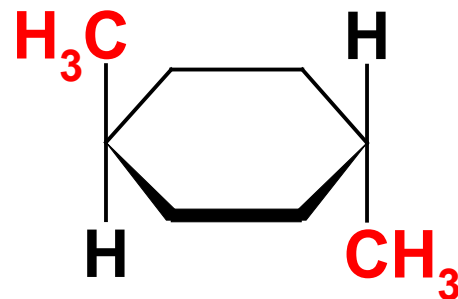


# Cykloalkany

*cis-trans* izomerie na kruhu



***cis*-1,4-dimethylcyklohexan**



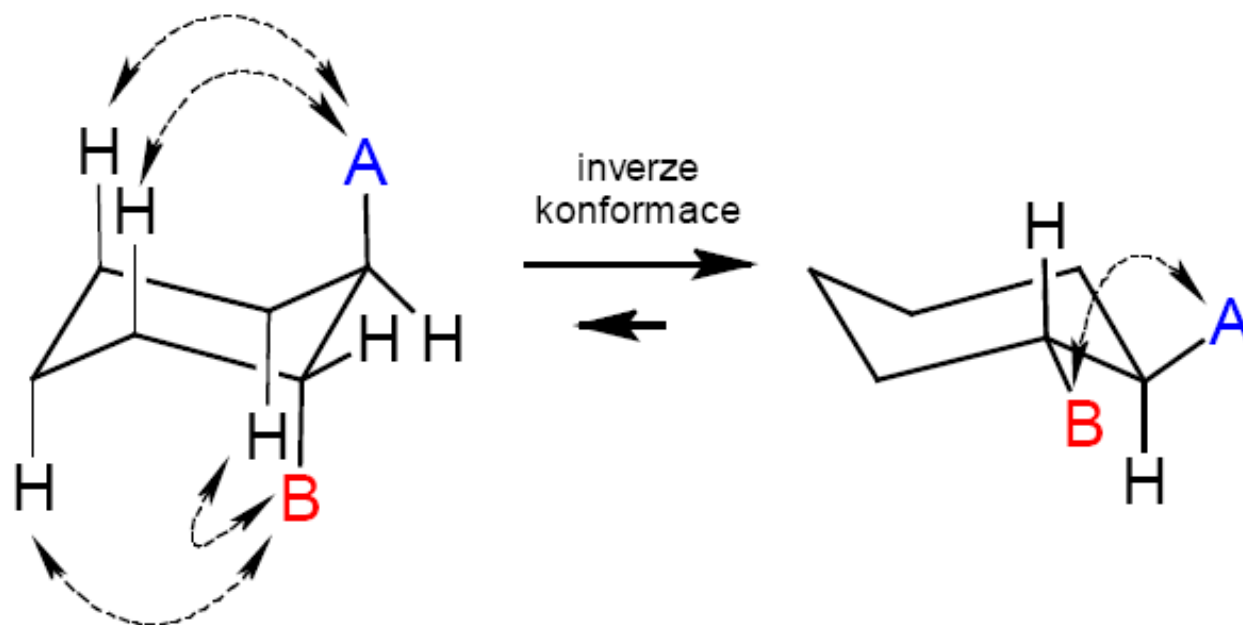
***trans*-1,4-dimethylcyklohexan**



# Cykloalkany

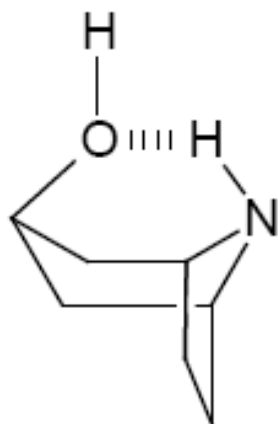
**Nejstálější konformace – židličková, izomerie trans  
2 substituenty vždy v ekvatoriální poloze**

**dva rozdílné substituenty v poloze 1,2-*trans***

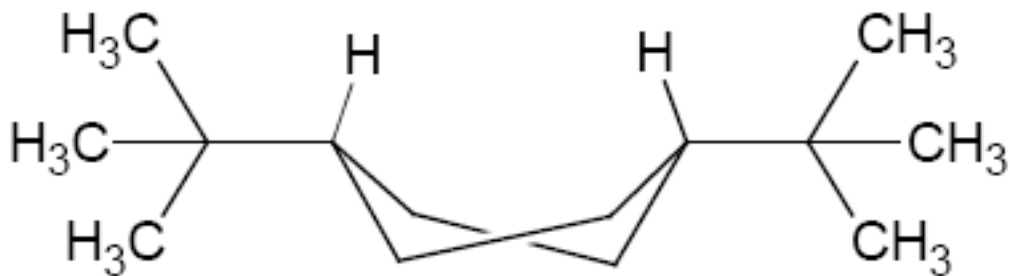


# Cykloalkany

Nejstálější konformace – nežidličkové



pseudonortropin



*cis*-1,4-ditert-butylcyklohexan

# Alkeny ( $C_nH_{2n}$ / -en / -enyl, yliden)

Alkeny

➤ olefiny

➤ názvosloví – homologická řada

➤ názvosloví

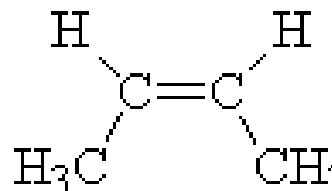
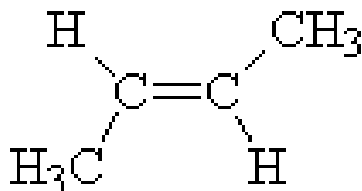
- ✓ vinyl (ethenyl)  $CH_2=CH-$
- ✓ allyl (2-propenyl)  $CH_2=CH-CH_2-$
- ✓ ethenyliden  $CH_2=C=$
- ✓ ethyliden  $CH_3-CH=$
- ✓ ethylen  $-CH_2-CH_2-$  vinylen  $-CH=CH-$

➤ vazby – hybridizace  $sp^2$

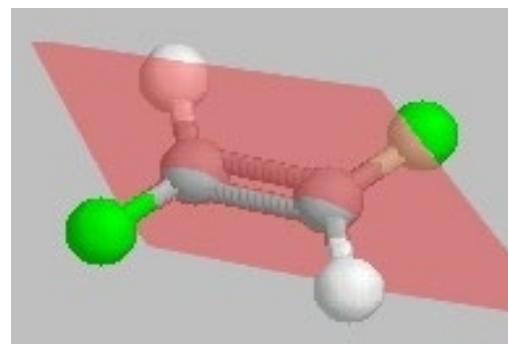
➤ dvojná vazba = 1x  $\sigma$ -vazba + 1x  $\pi$ -vazba

➤ izomerie

*trans*-buten

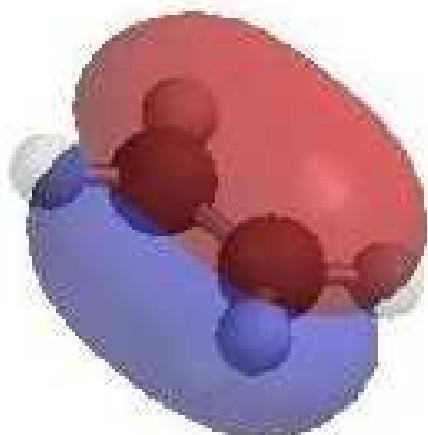


*cis*-buten



# Alkeny

- bod varu  $T_B < T_B(\text{alkanů})$  (na = odečíst asi  $10^\circ\text{C}$ )
- z hlediska fyzikálních vlastností velmi podobné alkanům
- homolog. řada – plyn, kapalina, pevná látka
- rozpustnost podobná jako u alkanů



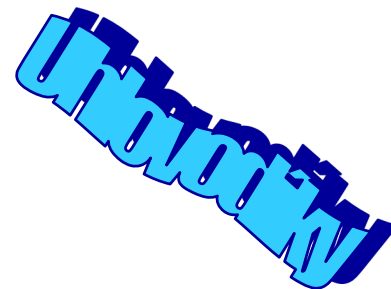
## Ethen (ethylen)

- ✓ bezbarvý plyn
- ✓ vznik – krakování (pyrolýza) ropy
- ✓ levná chemická surovina k výrobě plastů, ethanolu, atd.
- ✓ polyethylen

## Propen (propylen)

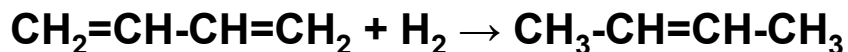
- ✓ podobně jako ethylen
- ✓ polypropylen

# Polyeny



**dvojné vazby:**

- kumulované (1,2-...)  $\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ,  $T_B=45^\circ\text{C}$
- konjugované (1,3-...)  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$ ,  $T_B=43^\circ\text{C}$
- izolované (1,4-...)  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ,  $T_B=26^\circ\text{C}$
- 1-4 adice (delokalizace  $\pi$  elektronů – rezonanční struktury)

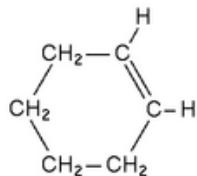
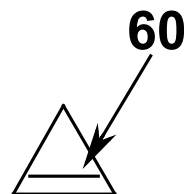


- delokalizací obecně rozumíme souvislé rozložení pohyblivých elektronů  $\pi$  (nikoli elektronů  $\sigma$ ) a nevazebných elektronových párů. Tyto elektrony se mohou po řetězci volně pohybovat. Vysoká stabilita.
- rezonanční struktury: popis struktury dvěma nebo více vzorci, ale žádný nevystihuje skutečnou strukturu.
- důležité sloučeniny:
  - ✓ 1,3-butadien (→ polymeruje se na syntetický kaučuk)
  - ✓ 2-methyl-1,3-butadien (isopren → polyisopren – přírodní kaučuk)
  - ✓ terpenoidy – vitamin A

# Cykloalkeny ( $C_nH_{2n-2}$ )

## ➤ cyklopropen

- nestálý plyn („=“ & „cyklus“)
- výbušný za pokojové teploty
- narkotické účinky



## ➤ cyklohexen

- nejběžnější cykloalken

Alkyny *alias* alkiny ( $C_nH_{2n-2}$  / -yn / -ynyl)

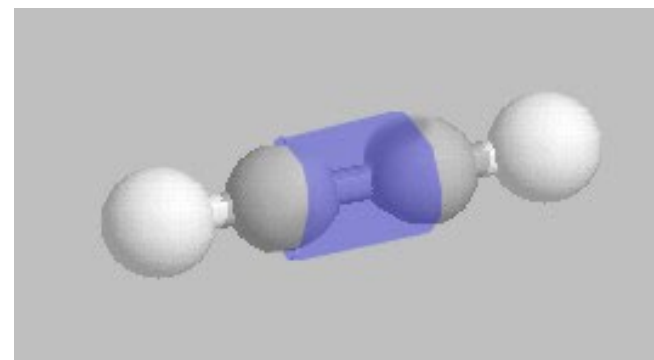
➤ acetyleny

➤ názvosloví – homologická řada

➤ názvosloví

✓ acetylen (ethyn)

✓ ethynyl



➤ vazby – hybridizace sp

➤ trojná vazba = 1x  $\sigma$ -vazba + 2x  $\pi$ -vazba

➤ izomerie ne

# Alkyny

- bod varu:  $T_B(-yn) \geq T_B(-an) > T_B(-en)$
- kyselost:  $CH \equiv CH > CH_2=CH_2 > CH_3-CH_3$
- homolog. řada – plyn, kapalina, pevná látka
- rozpustnost větší jako u alkanů a alkenů
- důkaz přítomnosti nenasycené vazby:
  - ✓ reakce s HBr (odbarvování červenohnědého roztoku během reakce)
  - ✓  $KMnO_4$  (odbarvování hnědofialového roztoku – redukce na bezbarvé  $Mn^{2+}$ , vznik R-OH, R-CHO, R-COOH ...)
- Ethyn (acetylen)
  - ✓ bezbarvý plyn, explozivní směs se vzduchem či stlačením za norm.teploty
  - ✓ tvoří výbušné acetylidy- Acetylid měďný v roznětkách
  - ✓ výroba – tavení koksu – karbid (acetylid vápenatý) – rozklad vodou
  - ✓ výroba – pyrolýza methanu
  - ✓ surovina pro výrobu: chlorovaných uhlovodíků, vinylchloridu, vinylacetátu, 1,3-butadienu, kyseliny akrylové a jejích derivátů



# Alkyny

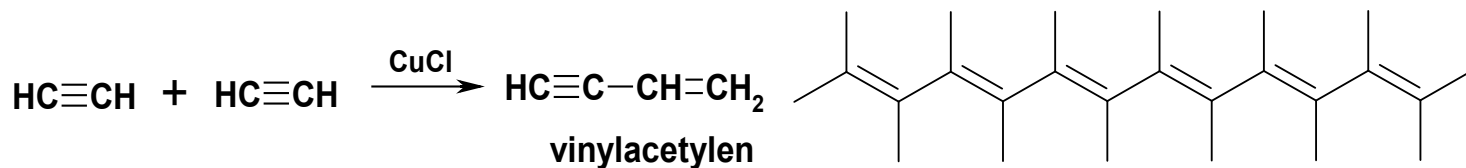
## Příprava (eliminace):

- z karbidu vápníku  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- z acetylidů kovů  $\text{NaCCH} + \text{RBr}$
- dehalogenace  $\text{RCHBr-CHBrR} + 2\text{KOH}$

Chemické reakce ( $\text{A}_\text{R}$ ,  $\text{A}_\text{E}$ ,  $\text{A}_\text{N}$  – obnažení C-jádra díky přítomnosti „≡“):

- hydrohalogenace ( $\text{A}_\text{E}$ )
- hydrogenace ( $\text{Pt}$ ,  $\text{A}_\text{R}$ )
- hydratace ( $\text{A}_\text{N}$ )

## ➤ polymerace:



+  $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow$  benzen

Elektricky vodivé polymery

+  $\text{HCl} \rightarrow$  chloropren  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2 \rightarrow$  chloroprenový kaučuk

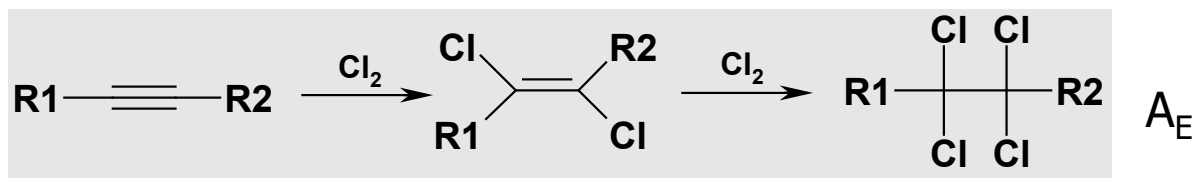
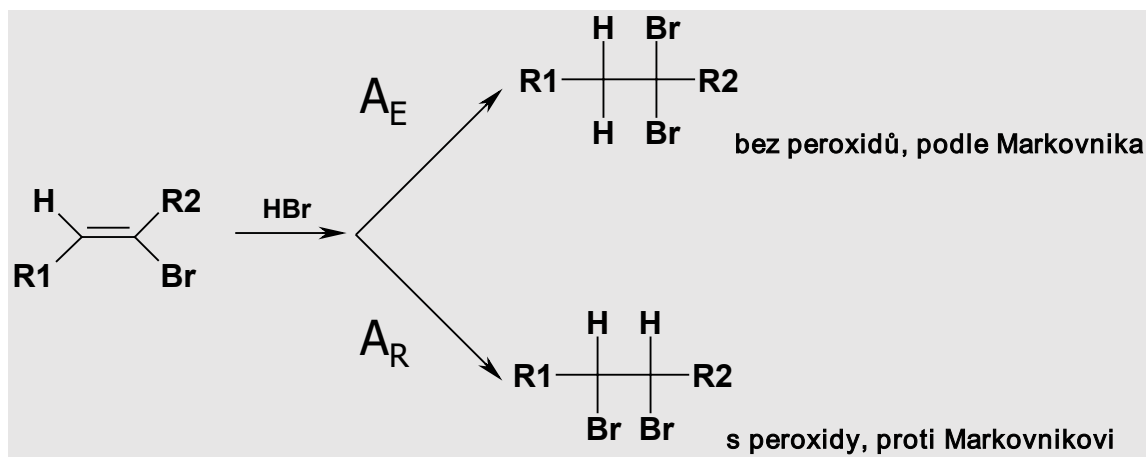
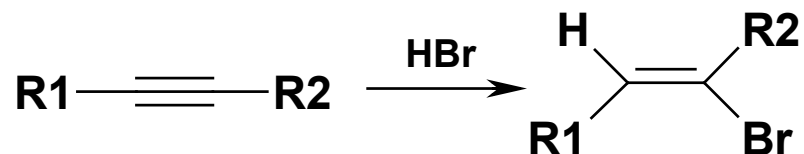
$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow$  vinylchlorid  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} \rightarrow -[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl}]-$  (PVC)

- kyselost (+vznik acetylidů) reakcí se silnými zásadami ( $\text{NaOH}$ )

$\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CNa}$  (nerozpustné, třaskavé)

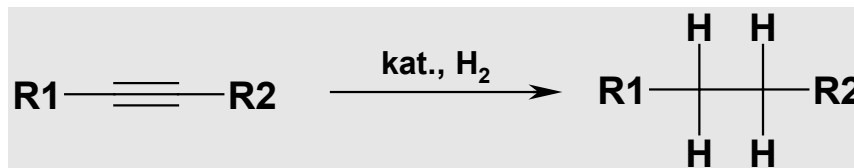
## Hydrohalogenace ( $A_E$ )

$H^+$



## Hydrogenace ( $A_R$ )

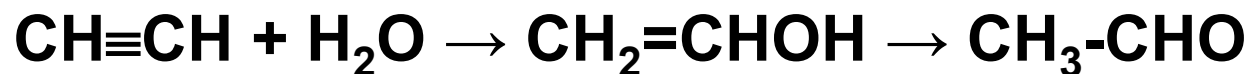
$H^\cdot$



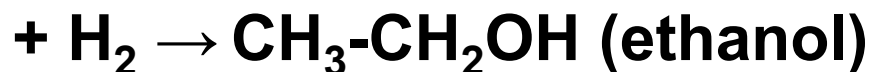
**použitím vhodného katalyzátoru lze reakci zastavit ve fázi alkenů  
lze tak připravit cis-alkeny (cis-adice)**

Hydratace ( $A_N$ )

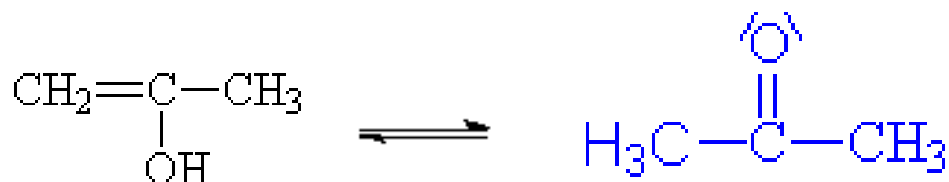
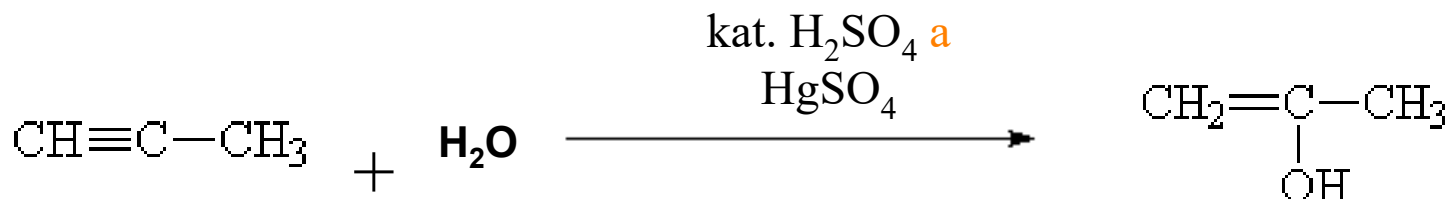
přesmyk



(průmyslová výroba)

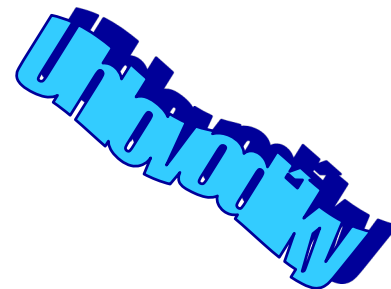


u nesymetrických platí Markovnikovo pravidlo



stálejší keto sloučenina (aceton)

# Názvosloví



<https://och.vscht.cz/>

<http://organika.gfxs.cz>

1. Určí se hlavní řetězec, u nasycených uhlovodíků je nejdelší a u nenasycených obsahuje maximum násobných vazeb
2. Očíslují se uhlíkové atomy tak, aby 1/násobné vazby a 2/rozvětvení měly co nejmenší čísla
3. Určí se názvy uhlovodíkových zbytků, přiřadí násobící předpony a seřadí se podle abecedy před název hlavního řetězce
4. Mezi číslo a slovo se dává pomlčka, mezi čísla čárka, poslední zbytek se neodděluje pomlčkou

### *Číslování řetězců*

násobné vazby mají co nejmenší číslo  
poloha násobné vazby před koncovkou

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$       pentan

$\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$       pent-1-en

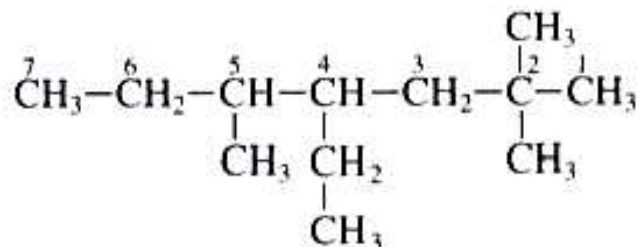
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$       pent-2-en

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$       pent-2-yn

dvojná menší číslo než trojná

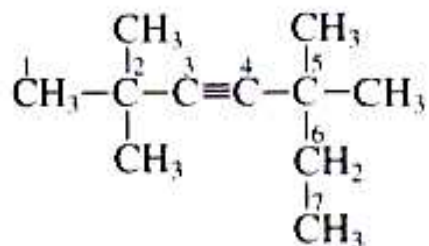
$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH=CH}_2$       pent-1-en-4-yn

a)

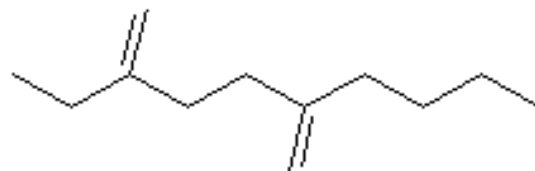


1. V hlavním řetězci je 7 atomů uhlíku a pouze jednoduché vazby → heptan.
2.  $-\text{CH}_3$ , methyl (celkem tři, dva na druhém a jeden na pátém atomu uhlíku).  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , ethyl (jeden na čtvrtém atomu uhlíku).
3. **4-ethyl-2,2,5-trimethylheptan**

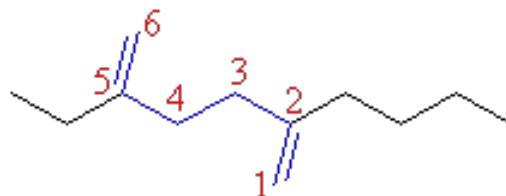
b)



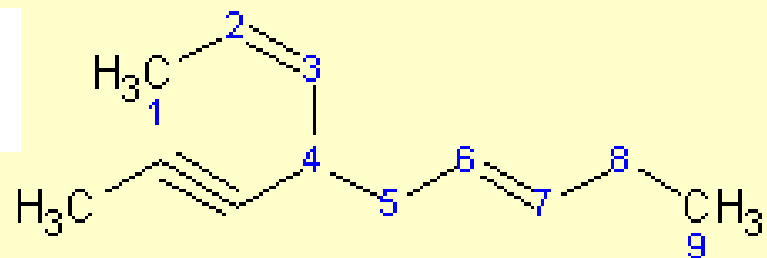
1. V hlavním řetězci je 7 atomů uhlíku a jedna trojná vazba vycházející z třetího atomu uhlíku, ostatní vazby jsou jednoduché → hepta-3-yn.
2.  $-\text{CH}_3$ , methyl (celkem čtyři, dva na druhém a dva na pátém atomu uhlíku).
3. **2,2,5,5-tetramethylhept-3-yn**



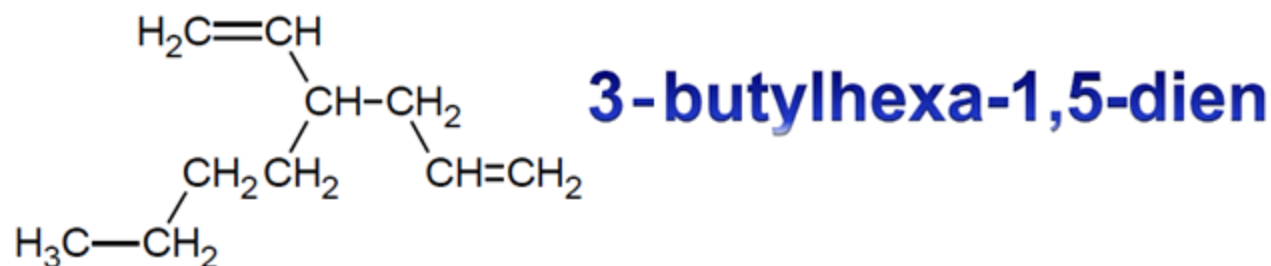
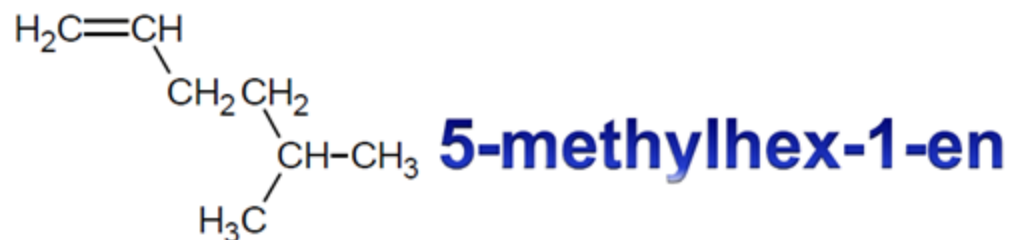
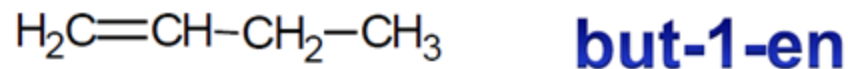
2-butyl-5-ethylhexa-1,5-dien



V případě, že se dvojná nebo trojná vazba vyskytuje v postranním řetězci, uvádíme samozřejmě tuto skutečnost do názvu substituentu, který vhodným způsobem uzavřeme do závorky. Jedničku má uhlík spojený s hlavním řetězcem, název substituentu ukončíme příponou –yl).



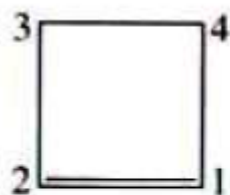
4-(prop-2-ynyl)nona-2,6-dien



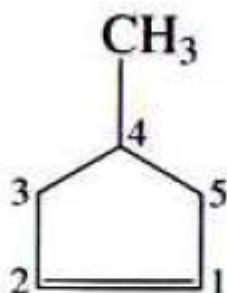


hlavní řetězec je řetězec cyklu  
předpona cyklo-  
násobné vazby co nejnižší čísla  
rozvětvení co nejnižší čísla

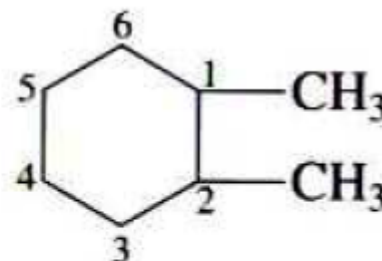
Příklady:



cyklobuten



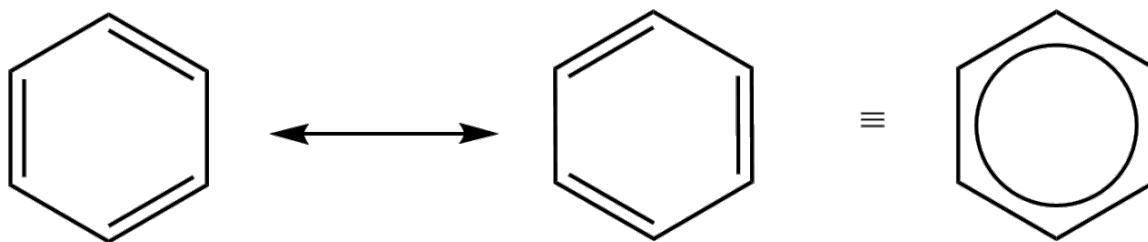
4-methylcyklopenten



1,2- dimethylcyklohexan

# Areny (aryly)

- cyklické sloučeniny s konjugovaným systémem dvojných vazeb
- benzenoidy (benzen x 1,3,5-cyklohexatrien)
- aromatický charakter (Hückelova podmínka)
  - ✓ planární kruh (všechny atomy  $sp^2$ ),
  - ✓  $4n+2$   $\pi$ -elektronů ( $n=0, 1, 2, 3 \dots$ )
  - ✓ konjugovaný systém  $\pi$ -elektronů

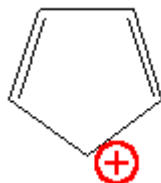


*rezonanční struktury  
benzenu*

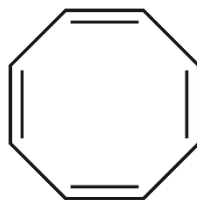
*skutečný stav*

BENZEN  
6  $\pi$  elektronů,  
je planární  
je aromatický

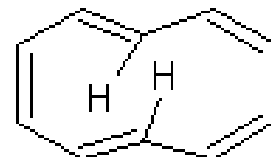
# Areny



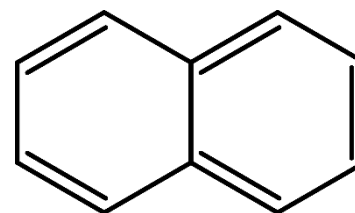
4  $\pi$  elektrony  
není aromatický



8  $\pi$  elektronů  
není aromatický



10  $\pi$  elektronů,  
není planární  
není aromatický

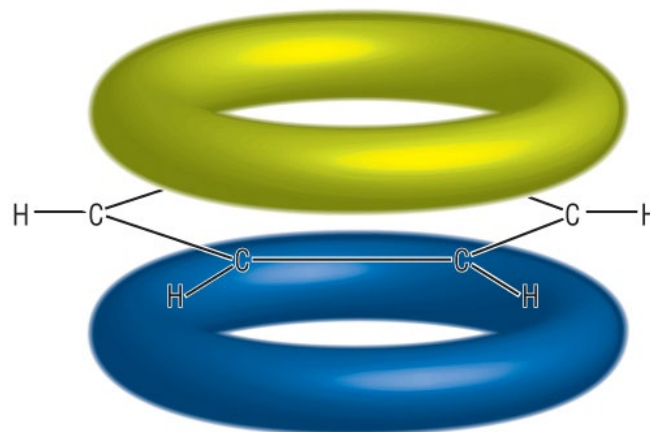
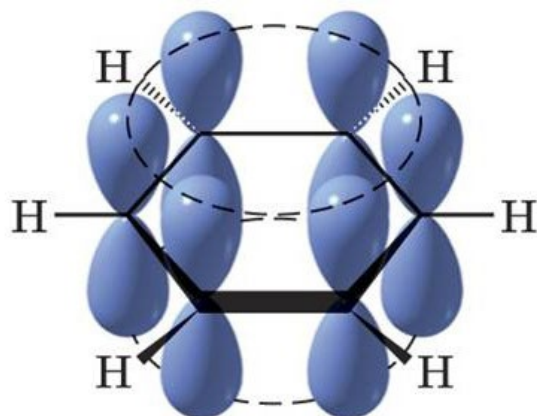


10  $\pi$  elektronů,  
je planární  
je aromatický

# Benzen



- ✓ Izoloval Faraday (1825)
- ✓ popsal (Loschmidt 1861, Kekulé 1865)
- ✓ všechny vazby C–C a C–H (12  $\sigma$ –vazeb) leží v rovině a svírají úhel  $120^\circ$ . Jeden elektron je umístěn v nehybridizovaném 2p orbitalu kolmém na rovinu kruhu. Překryvem těchto 6 nehybridizovaných orbitalů p vzniká  $\pi$ –vazba, která je rovnoměrně sdílena s oběma sousedními rovnocennými 2p orbitaly:  $\pi$ –elektrony jsou delokalizovány nad a pod rovinou kruhu ( $\sigma$ –vazeb) po celé molekule.
- ✓ Delokalizační energie benzenu je 151 kJ/mol.



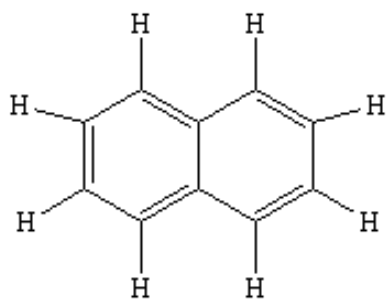
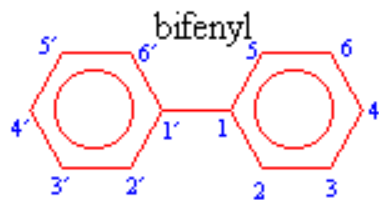
# Areny

➤ názvosloví – triviální:

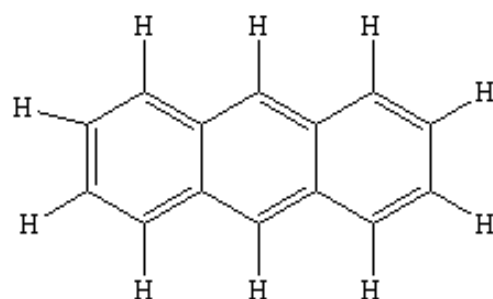
✓ benzen

✓ naftalen

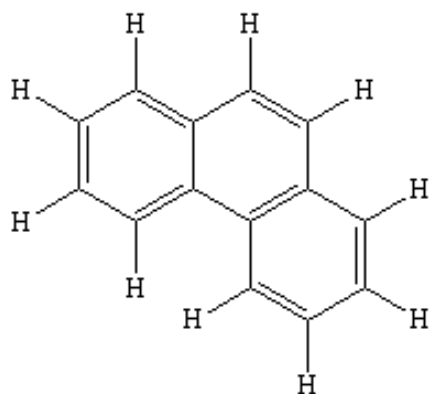
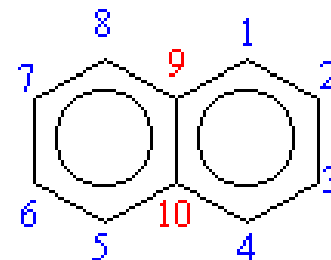
✓ fenanthren & anthracen



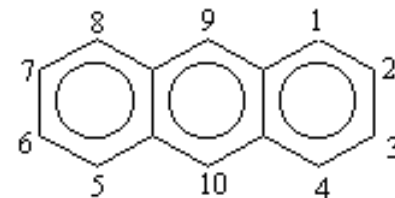
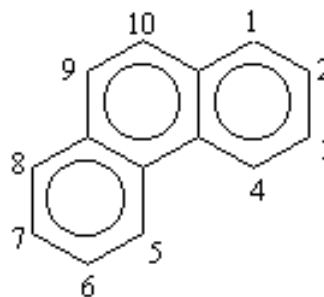
*Napthalene* ( $C_{10}H_8$ )



*Anthracene* ( $C_{14}H_{10}$ )



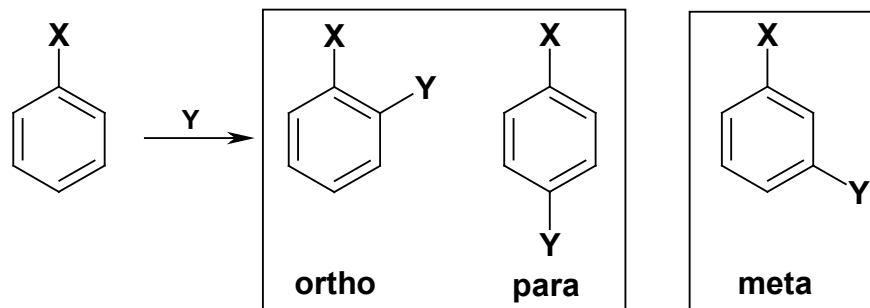
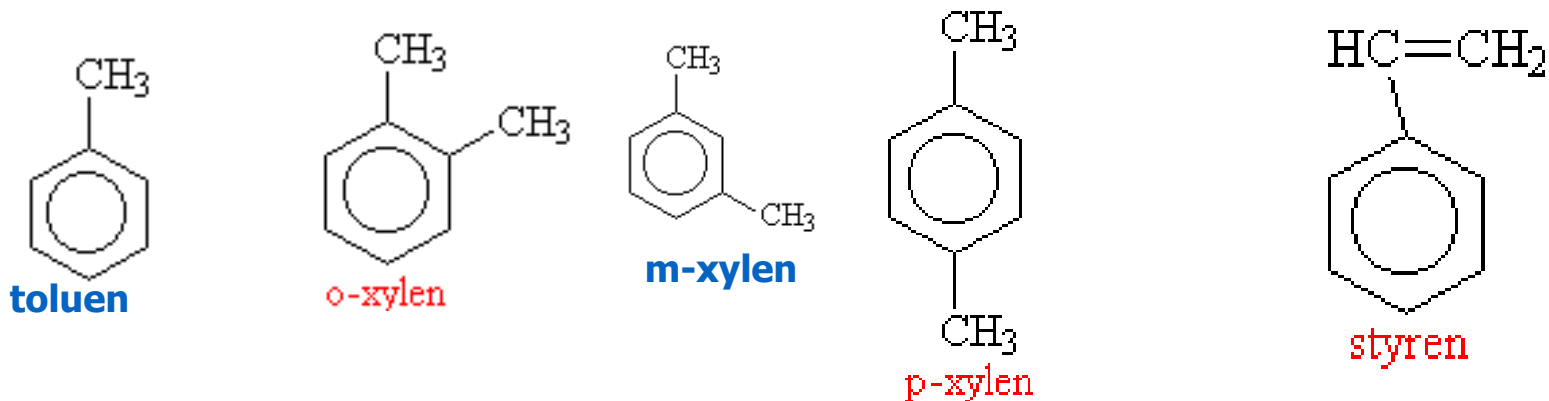
*Phenanthrene* ( $C_{14}H_{10}$ )



# Areny

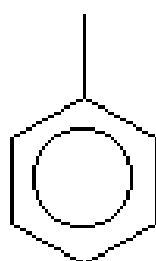
➤ názvosloví – triviální:

- ✓ **toluen**
- ✓ **o-, m-, p-xylen**
- ✓ **styren (vinylbenzen)**
- ✓ **naftalen**

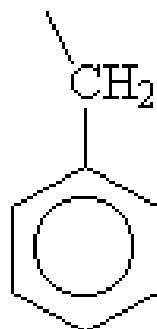


# Areny

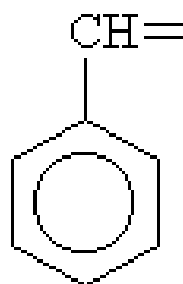
## ➤ názvosloví – triviální



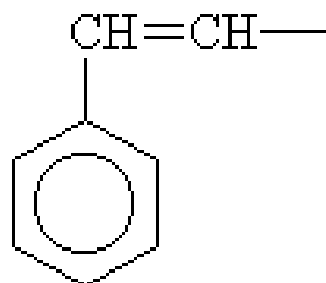
fenyl



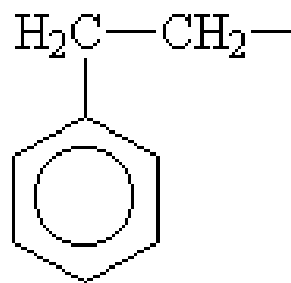
benzyl



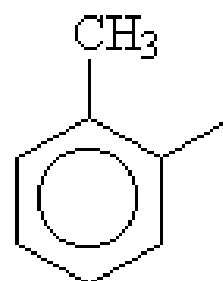
benzyliden



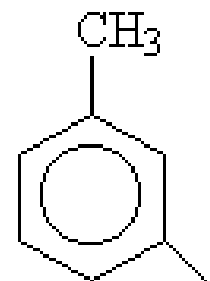
styryl



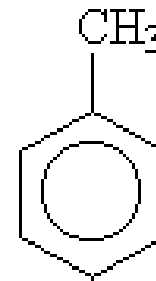
fenethyl  
2-fenylethyl



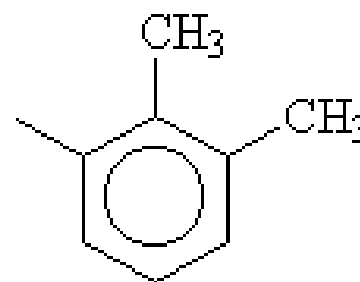
2-tolyl



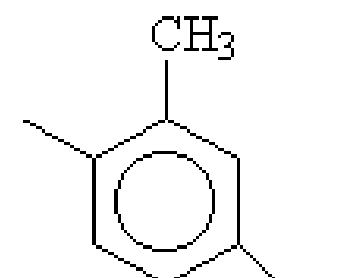
3-tolyl



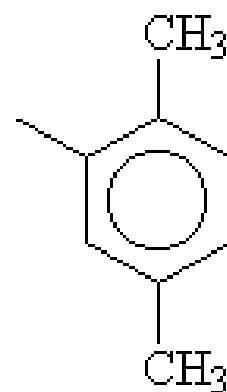
4-tolyl



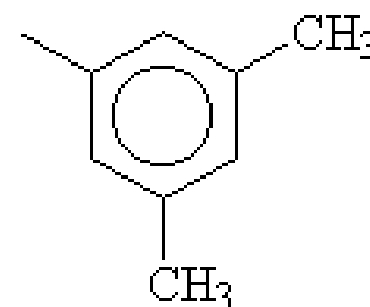
2,3-xyllyl



2,4-xyllyl



2,5-xyllyl



3,5-xyllyl

# Areny

- ropa, uhlí
- kapalné, tuhé
- nerozpustné ve vodě, jen v org.rozpouštědlech
- užívají se jako běžná lab. rozpouštědla
- **karcinogenní, mutagenní účinky !**

## Benzen

- ✓ jedovatá kapalina ( $T_B=80^{\circ}\text{C}$ )
- ✓ rozpouštědlo, surovina pro výrobu léčiv, barviv atd.
- ✓ karcinogen
- ✓ získává se karbonizací uhlí či dehydrogenací cyklohexanu

## Toluen

- ✓ podobné vlastnosti jako benzen
- ✓ výrazně méně karcinogenní
- ✓ rozpouštědlo, významná surovina pro výrobu kys. benzoové, benzaldehydu a TNT atd.
- ✓ získává se karbonizací uhlí

## Xyleny

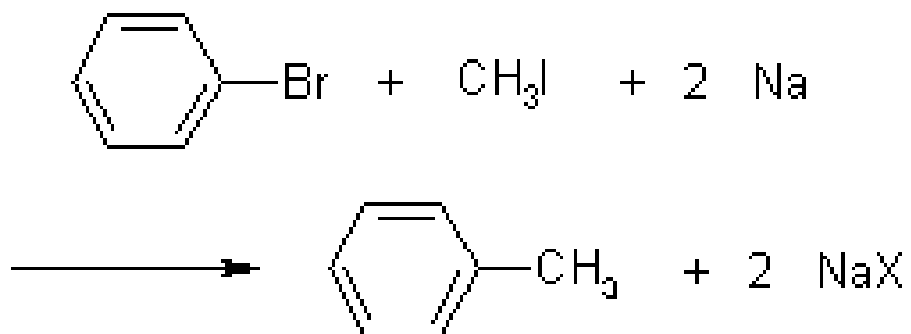
- ✓ výroba plastů



# Areny

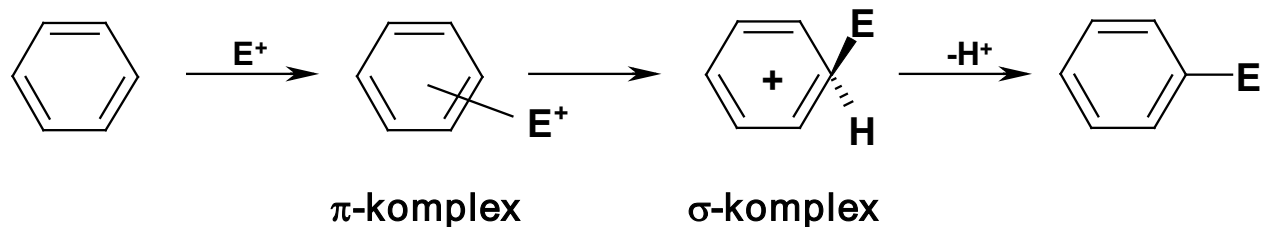
## Příprava:

- dehydrogenace cyklohexanu
- Wurtz-Fittig (alkylace)



- Friedel-Crafts (S<sub>E</sub> – alkylace, reakce s ClCH<sub>3</sub>)

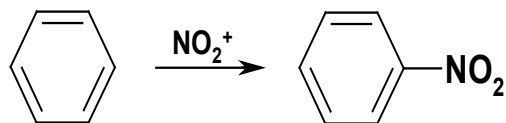
# Areny



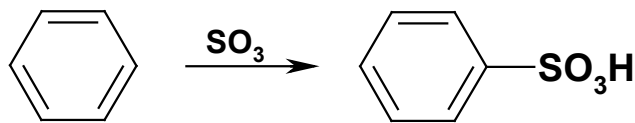
## Chemické reakce ( $S_E$ ):

- nitrace
- sulfonace
- halogenace

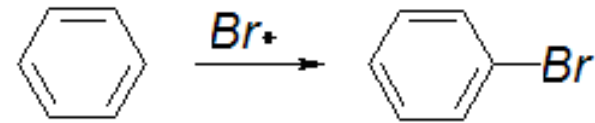
- vznik elektrofilního činidla heterolytickým štěpením
- napojení činidla na aren přes tzv.  $\pi$ -komplex
- vznik  $\sigma$ -komplexu – arom. jádro přestává existovat
- obnovení aromatického jádra
- odštěpený  $H^+$  se napojuje na elektrofilní činidlo



nitrobenzen



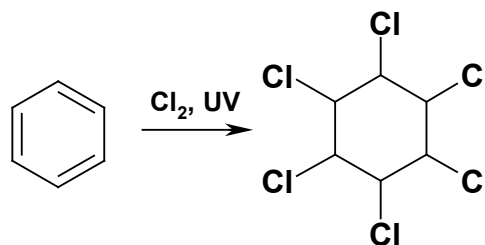
benzensufonová kys.



brombenzen

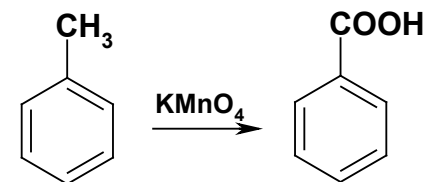
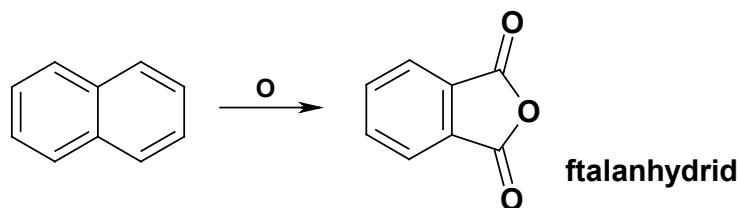
## $A_R$ :

- benzen na cyklohexan ( $H_2$ , Pd)



## Oxidace (E):

- naftalen na anhydrid kys. ftalove
- toluen na kyselinu benzoovou

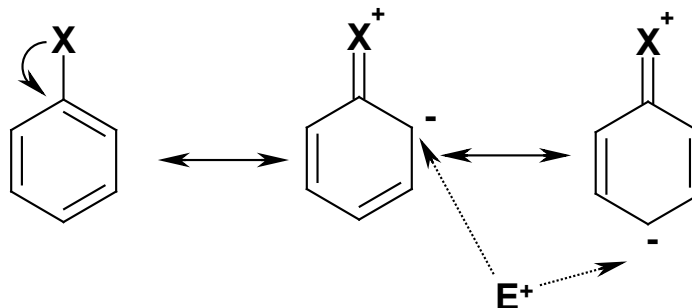


**Substituenty I. třídy** odpuzují od sebe elektrony do jádra a zvyšují tak elektronovou hustotu jádra jako celku - tím usnadňují další substituci celkově - a zvyšují elektronovou hustotu v poloze ortho a para, kam orientují další substituci (i když ne zpravidla ze 100 %).  
**Substituenty I. třídy** - podmíněno *+I* nebo *+M* efektem.

**Síla působení substituentů I. třídy dle velikosti:**  
 $\text{NR}_2 > \text{NHR} > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{alkyl}$  (z nich nejméně methy)  $> \text{halogeny}$  ( $\text{fluor} > \text{chlor} > \text{brom} > \text{jod}$ )  $> \text{NO}$

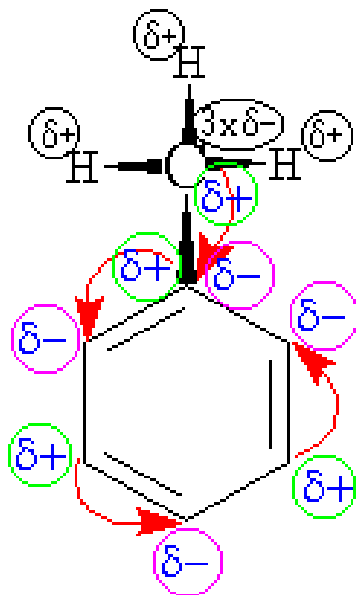
**+I efekt** - substituent přenáší elektronovou hustotu do jádra za pomoci  $\sigma$  vazby  
 Příklady: obecně, alkylbenzen, toluen

**+M efekt** - substituent obsahuje **volné elektronové páry** a ty se zapojují částečně do konjugace v jádře a tak zvyšují jeho elektronovou hustotu Příklady: N,N-dialkylanilin, N-alkylanilin, anilin, fenol, thiofenol, chlorbenzen, brombenzen



**zhuštění elektronů v polohách o- a p-, tyto polohy přitahují elektrofilní činidlo, další substituce probíhá snadněji než u benzenu (více záporných nábojů)**

## Substituenty I. třídy - toluen

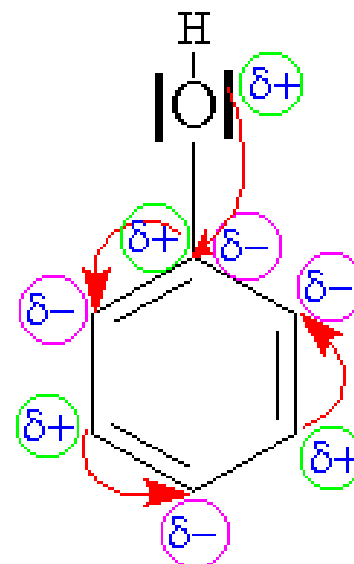


### ***+I efekt***

Substituent odpuzuje elektrony od sebe do jádra a ***zvyšuje tak elektronovou hustotu jádra jako celku***

+ I efekt př.: toluen

## Substituenty I. třídy - fenol



### ***+M efekt***

Substituent odpuzuje volné elektronové páry od sebe do jádra a ***zvyšuje tak elektronovou hustotu jádra jako celku.***

Vzhledem k tomu, že má kyslík větší elektronegativitu než uhlík, působí zde proti + M efektu -I efekt. Je však slabší a pouze zeslabuje účinek + M efektu

**Substituenty II. třídy** přitahují k sobě elektrony z jádra a snižují tak elektronovou hustotu jádra jako celku - tím znesnadňují další substituci celkově - ale přitom zvyšují elektronovou hustotu v poloze meta, kam orientují další substituci (i když ne zpravidla ze 100 %).

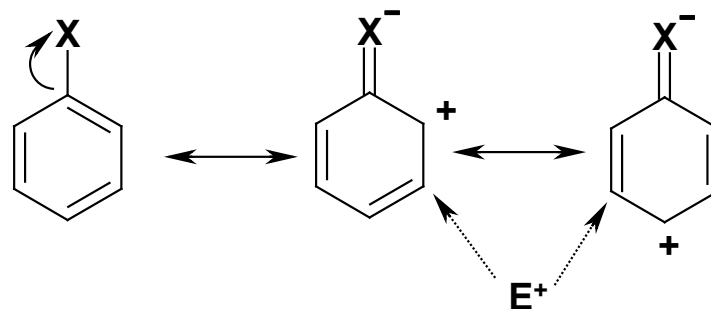
**Substituenty II. třídy** způsobují buďto *-I* nebo *-M* efekt.

**Síla působení substituentů II. třídy dle velikosti:**  
 $R_3H + (NH_3 +) > R_2H + > NO_2 > CN > COH > COR > SO_2CH_3 > SO_3R > SO_3H > COOH > COOR > CONH_2$

**-I efekt** - substituent vytahuje elektronovou hustotu z jádra.

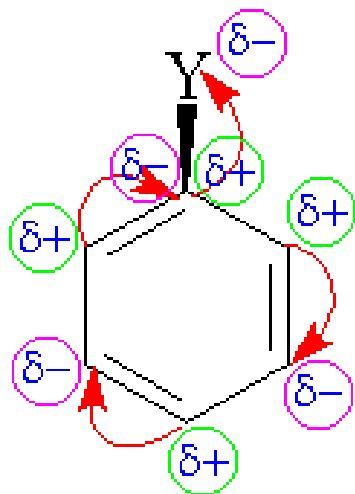
Příklady: [fenylamonium](#), [trialkylfenylamonium](#), [dialkylfenylsulfonium](#)

**-M efekt** - na atom substituentu vázajícího se na jádro je napojen další atom (zpravidla kyslík) s větší elektronegativitou a napojením přes násobnou vazbu. Vazba  $\pi$  se přenáší k sousednímu atomu a odčerpává tak elektronovou hustotu z atomu vázaného na jádro. Ten si tuto ztrátu "kompenzuje" přitahováním elektronové hustoty z jádra. Příklady: [nitrobenzen](#), [benzonitril](#), [benzaldehyd](#), [benzensulfonová kyselina](#), [kyselina benzoová](#), [kyselina benzoová](#), [benzamid](#)



**žředění elektronů v polohách o- a p-, tyto polohy odpuzují elektrofilní činidlo, proto se váže do polohy m-, další substituce probíhá obtížněji než u benzenu (méně záporných nábojů)**

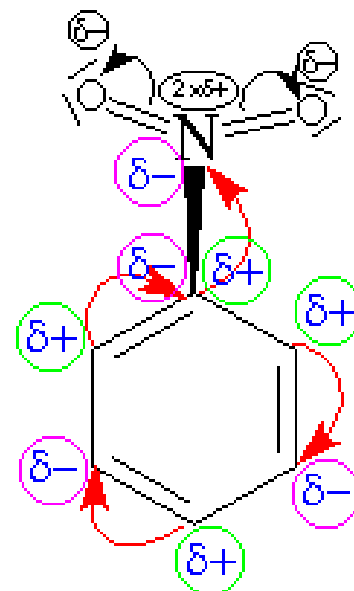
## Substituenty II. třídy - obecně



### ***-I efekt***

Substituent přitahuje k sobě elektrony z jádra a ***snižuje tak elektronovou hustotu jádra jako celku***

## Substituenty II. třídy - nitrobenzen



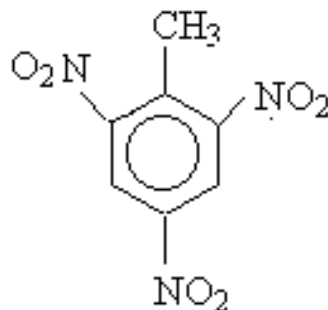
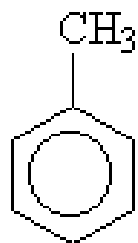
### ***-M efekt***

(záporný mezomerní  
neboli konjugační -K) ***efekt***.

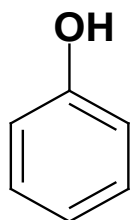
Substituent přitahuje k sobě elektrony z jádra a ***snižuje tak elektronovou hustotu jádra jako celku***

# Areny

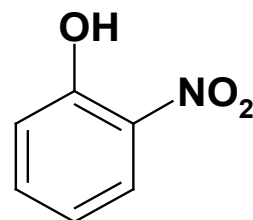
## Substituenty I. třídy



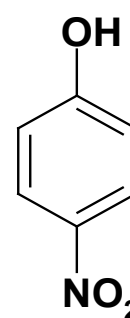
2,4,6-trinitrotoluen (TNT)



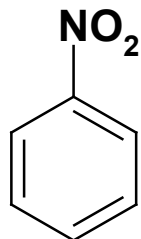
20%  $\text{HNO}_3$



+

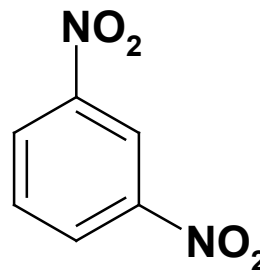


## Substituenty II. třídy

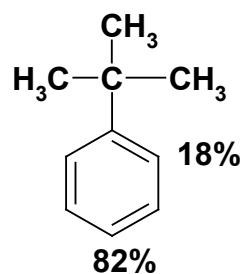
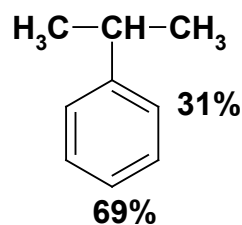
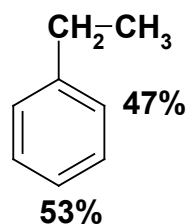
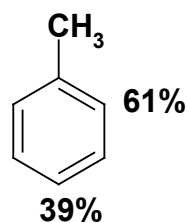


dým.  $\text{HNO}_3$ , konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

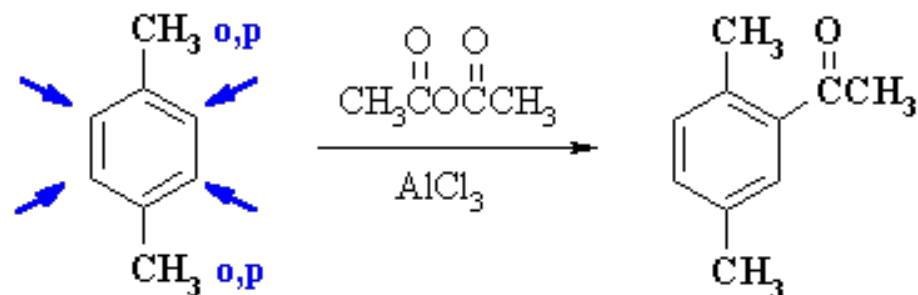
90°C



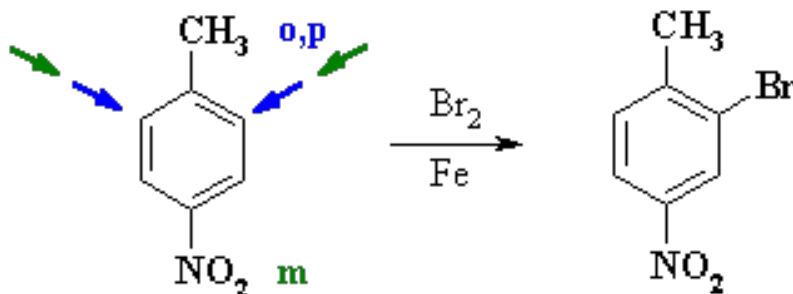
# Areny



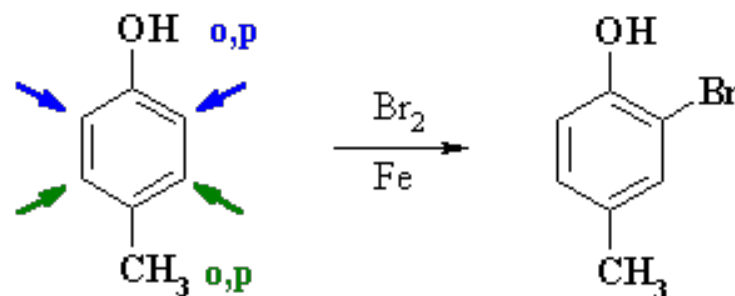
all positions equal



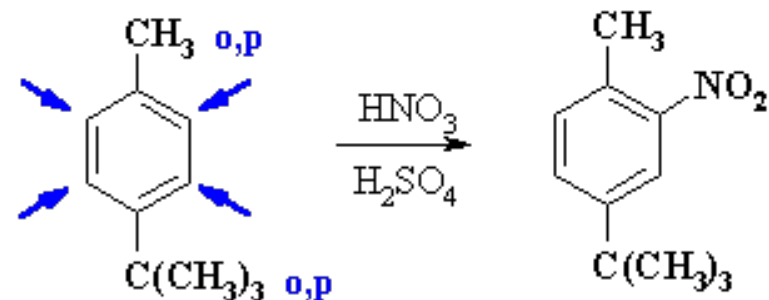
substituents reinforce each other



strongest activator controls

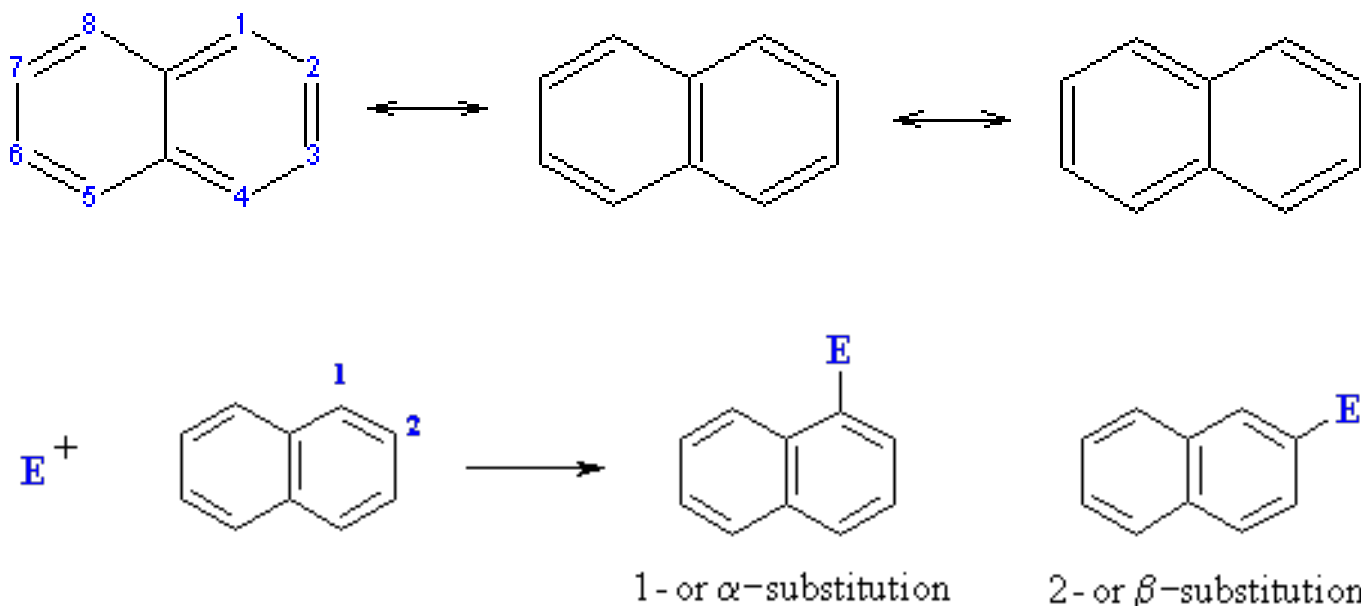


activating effects similar, but steric effects favour ortho to the smaller methyl group





# Areny - naftalen



Naftalen má tři rezonanční struktury a dva druhy rovnocenných vodíků. Typ *alfa* se nachází v polohách 1, 4, 5 a 8, typ *beta* v polohách 2, 3, 6 a 7. Na rozdíl od benzenu nejsou vazby mezi jednotlivými uhlíky stejně dlouhé. Vazba mezi C1–C2, C3–C4, C5–C6 a C7–C8 měří 1,36 Å, vazby mezi ostatními uhlíky jsou dlouhé 1,42 Å.

