

Substituenty na benzénovom jadre

Ak je na benzénovom kruhu viazaný nejaký substituent, tento má vplyv na ďalšiu reaktivitu a polohu ďalšieho naväzovaného substituenta.

Rozlišujeme substituenty I. a II. rádu.

Substituenty I. rádu – orientujú vstup ďalšieho substituentu do polohy **orto** alebo **para**.

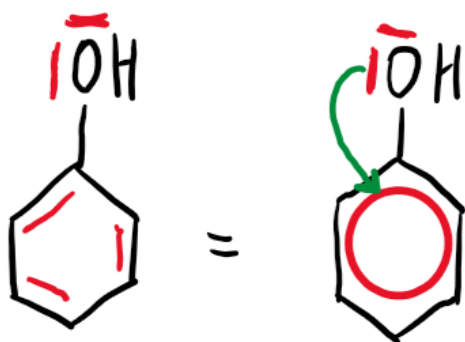
Sú to skupiny pôsobiace **prevládajúcim +M efektom a +I efektom**:
alkyly –R, halogény –X (sú výnimka, majú prevládajúci -I efekt nad +M), a tiež skupiny s voľným elektrónovým párom –OH, –NH₂, –OR
- zvyšujú elektrónovú hustotu aromatického systému v polohách **orto a para**,
- nazývajú sa **aktivujúce**

Substituenty II. rádu – orientujú vstup ďalšieho substituentu do polohy **meta**.

Sú to skupiny pôsobiace **-M efektom alebo -I efektom, priťahujúce** - „odčerpávajúce“ π -elektróny z benzénového kruhu:
–NO₂, –SO₃H, –CN, –CHO, –COOH, –COOR, >C=O, –COR
- znižujú elektrónovú hustotu aromatického systému v polohách **orto a para** (na uhlíku 2 a 4 bude preto δ^+), preto sa ďalší substituent naviaže sa do polohy 3 - meta (elektrofilná častica sa do polohy orto a para so zníženou el. hustotou na C s δ^+ nenaviaže)
- nazývajú sa aj **deaktivujúce** (býva uvádzaný aj pojem dezaktivujúce)

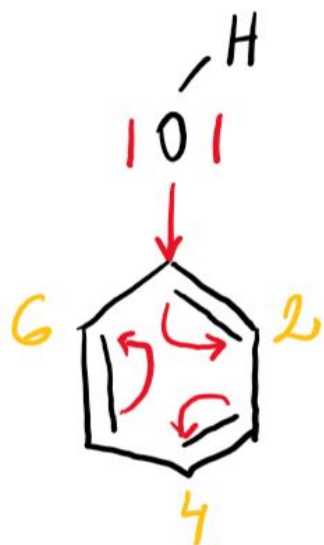
Príklady:

Aktivujúce substituenty I. rádu:

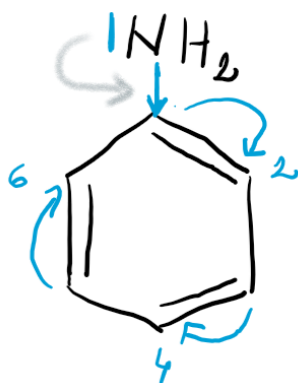


„SILNEJŠÍ BERIE“ – systém π -elektrónov v benzénovom jadre fenolu je tu posilnený elektrónovým párom z kyslíka. Zvýši sa elektrónová hustota aromatického systému v benzénovom kruhu, najviac v blízkosti uhlíka susediaceho s atómom C, na ktorom je naviazaný kyslík.

Nákresy na ľahšie zapamätanie a orientáciu:

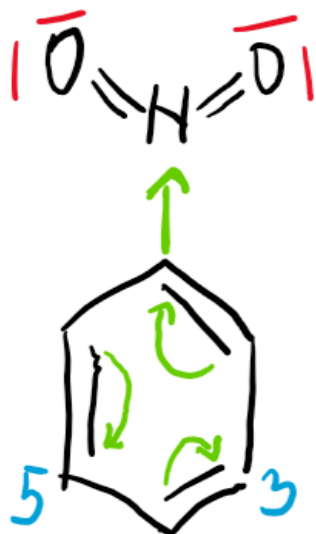


pomôcka:
šípky smerujú
do polohy
orto a para



alkyl R- má len indukčný efekt

De(z)aktivujúci substituent II. rádu:



pomôcka:
šípky smerujú
do polohy
meta

(nitrobenzén má viac rezonančných štruktúr, toto je znázornenie pre jednoduchosť)

tab.:

Prehľad vplyvu substituentov na elektrofilné substitúcie na benzénovom jadre

Substituent	Reaktivita - účinnok	Orientácia ďalšieho substituentu prednostne do polohy:	Indukčný efekt	Mezomérený efekt
-R (alkyly)	aktivujúci	orto, para	slabý donorný +I , zvyšuje el. hustotu konjugovaného systému benzénového jadra	žiadny
-OH, -NH ₂ , -SH, -OR	aktivujúci	orto, para	slabý akceptórny -I	silný donorný +M prevláda
- halogény X: F, -Cl, -Br, -I	deaktivujúci, spôsobujú pomalšie reakcie	orto, viac para	silný akceptórny -I prevláda	slabý donorný +M
- N ⁺ (R) ₃	deaktivujúci	meta	silný akceptórny -I	žiadny
- NO ₂ , - COOH, - COOR, - COR, - CHO, - CN, - SO ₃ H	deaktivujúci	meta	silný akceptórny -I	silný akceptórny -M prevláda, znižuje el. hustotu konjugovaného systému benzénového jadra