SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

63. ročník, školský rok 2026/2027

Kategória B

Domáca príprava

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 63. ročník – školský rok 2026/2027

Domáca príprava

Mgr. Henrich Kabzan

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Maximálne 65 pomocných bodov (zodpovedá 30 bodom v súťažnom kole)

Čas riešenia: neobmedzený

Súťažné úlohy 63. ročníka CHO pre kategóriu B zo všeobecnej a anorganickej chémie budú zamerané na s^1-prvky (vodík a alkalické kovy). Spoločným znakom týchto prvkov je, že majú elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy ns^1. Vodík je bezfarebný plyn bez zápachu, ktorý predstavuje najjednoduchší prvok v periodickej tabuľke. Ide o najrozšírenejší prvok vo vesmíre a tretí najrozšírenejší prvok na Zemi (po kyslíku a kremíku). Molekulový vodík (H_2) sa priemyselne využíva na stužovanie tukov a hydrogenáciu v syntéze liečiv (L-DOPA – liek proti Parkinsonovej chorobe, *β*-laktámové antibiotiká), herbicídov (metolachlor) či iných spoločensky významných organických látok. Tekutý vodík našiel uplatnenie ako raketové palivo. V zlúčeninách sa vodík vyskytuje v oxidačnom stave I alebo -I. Ide o významný biogénny makroprvok, ktorý je súčasťou vody ako aj všetkých organických biomolekúl (sacharidy, lipidy, bielkoviny, nukleové kyseliny a pod.).

Alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) sú mäkké striebroleskłé látky (dajú sa krájať nožom) s pomerne nízkymi hustotami a teplotami topenia. Tieto kovy sú tiež typické svojou vysokou reaktivitou a redukčnými vlastnosťami. Vzhľadom na ich nízke elektronegativity v zlúčeninách vystupujú takmer výhradne v oxidačnom stave I. Sú to dobré vodiče elektrického prúdu. Lítium sa využíva predovšetkým v batériách a akumulátoroch. Sodík a draslík sú významné biogénne prvky, ktoré sú zodpovedné napríklad za prenos elektrických signálov v organizme – fungovanie nervového systému a svalových kontrakcii ako aj udržiavanie osmotického tlaku v bunkách. Rubídium nemá v súčasnosti veľké praktické využitie. Na druhej strane cézium našlo vďaka dobrým fotoelektrickým vlastnostiam uplatnenie vo fotočlánkoch. Francium je rádioaktívny prvok s malým polčasom rozpadu a v prírode sa vyskytuje len v stopových množstvách.

Úlohy budú zamerané na okruhy:

- Vlastnosti, reaktivita, výskyt, výroba a využitie s^1-prvkov a ich zlúčenín
- Názvoslovie zlúčenín s^1-prvkov vrátane bežných triviálnych a mineralogických názvov
- Elektrónové štruktúrne vzorce zlúčenín s^1-prvkov
- Stechiometrické výpočty (hmotnostné zlomky, výpočty stechiometrických (empirických) vzorcov, základné gravimetrické výpočty, ekvivalentné množstvá látok, výpočty z chemických rovníc)
- Výpočty zloženia roztokov vrátane roztokov hydrátov
- Kyseliny a zásady, výpočty pH
- Základy kryštalografie (základné pojmy, základná bunka, mriežkové parametre, kryštálografické sústavy)

Odporúčaná literatúra:

1. J. Kmeťová, M. Skoršepa, P. Mäčko: *Chémia pre 2. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 6. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*, Bratislava, Expol Pedagogika, 2012.
2. J. Gažo a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, Alfa, Bratislava, 1981. (Kapitoly: VODÍK str. 235 – 249, ALKALICKÉ KOVY str. 500 – 511, Kyseliny a zásady str. 211, 212, 215 – 220)
3. J. Šima a kol.: *Anorganická chémia*, STU, Bratislava, 2009. (Kapitoly: Štruktúra kryštalických látok str. 68 – 73)
4. J. Tatiersky: *Základné chemické výpočty*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2021.
5. I. Potočnák: *Chemické výpočty vo všeobecnej a anorganickej chémii*, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice, 2017.
   Dostupné na webe: https://unibook.upjs.sk/img/cms/2017/pf/chem-vypocty-naweb.pdf
6. L. Krivodudský, M. Galamboš, J. Levická: *Stručný sprievodca názvoslovím anorganickej chémie*, Slovenská chemická spoločnosť, Bratislava, 2021.
   Dostupné na webe:https://www.researchgate.net/profile/Lukas-Krivosudsky/publication/349570183_STRUCNY_SPRIEVODCA_NAZVOSLOVIM_ANORGANICKEJ_CHEMIE/links/60367304299bf1cc26ebd632/STRUCNY-SPRIEVODCA-NAZVOSLOVIM-ANORGANICKEJ-CHEMIE.pdf
7. Iné učebnice/príručky názvoslovia anorganických látok

Úloha 1 (30 pb)

a) Vodík sa v prírode nachádza vo forme troch izotopov. Vysvetlite pojem izotop a uveďte názvy troch izotopov vodíka spolu s ich značkami (vrátane protónového a nukleónového čísla).

b) Poznáme viacero spôsobov výroby vodíka. Zatiaľ čo v súčasnosti sa vodík vyrába predovšetkým reformovaním zemného plynu, v minulosti sa na získavanie čistého vodíka využívala reakcia práškového železa s vodnou parou pri vysokej teplote. Ako vedľajší produkt vznikal *magnetit*. Napíšte rovnicu tejto reakcie v stavovom zápise.

c) Vypočítajte objem vodíka, ktorý je možné získať reakciou 60,250 ton práškového železa s vodnou parou. M(Fe) = 55,845 g/mol, M(O) = 15,999 g/mol M(H) = 1,0079 g/mol, objem 1 mólu ideálneho plynu za štandardných podmienok: V_m = 22,414 dm^3/mol. Do postupu píšte aj medzivýsledky, konečný výsledok uveďte v m^3 a zaokrúhlený na celé číslo.

Vodíková väzba (vodíkový mostík) predstavuje interakciu atómu vodíka viazaného na vysoko elektronegatívny atóm (donor vodíkovej väzby) s voľným elektrónovým párom iného elektronegatívneho atómu (akceptor vodíkovej väzby). Táto interakcia má elektrostatický aj čiastočne kovalentný charakter v závislosti od jej sily. Vodíkové väzby majú veľký vplyv na fyzikálno-chemické vlastnosti zlúčenín ako je teplota varu, rozpustnosť či kyslosť. Prostredníctvom vodíkových väzieb sa viažu dusíkaté bázy v DNA a sú tiež zodpovedné za sekundárnu štruktúru bielkovín.

d) Z uvedeného súboru častíc vypíšte tie, ktoré môžu vystupovať ako donory vodíkovej väzby: N_2H_4, C_2H_4, H_2F^+, Si_2H_6, BiH_3

e) Pomenujte všetky častice z úlohy 1d.

f) Napíšte elektrónové štruktúrne vzorce všetkých častíc z úlohy 1d.

Katión vodíka (hydrón) má centrálne postavenie v Brønstedovej-Lowryho teórii kyselín a zásad. Sila Brønstedovej kyseliny je kvantifikovaná disociačnou konštantou K_a, resp. jej záporným dekadickým logaritmom pK_a. Pri zásadách sa používa analogická konštanta K_b, resp. pK_b. Ak nepoznáme hodnoty týchto konštánt, môžeme na vzájomné porovnanie sily viacerých kyselín využiť empirické pravidlá zohľadňujúce ich zloženie a štruktúru.

g) Uvedené kyslíkaté kyseliny zoraďte od najslabšej po najsilnejšiu: HClO, H_2SO_4, H_2SO_3, $HClO_4$.

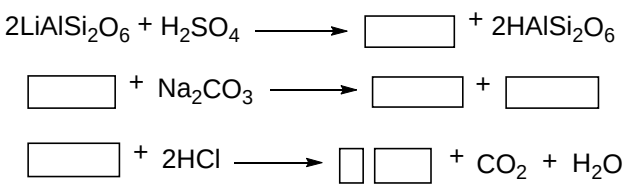
h) Vypočítajte pH vodného roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou látkového množstva 0,0135 mol/dm^3. Roztok kyseliny sa správa ideálne. Výsledok uveďte zaokrúhlený na dve desatinné miesta.

Úloha 2 (35 pb)

Alkalické kovy sa v prírode vyskytujú ako súčasť viacerých kremičitanových minerálov. Zatiaľ čo sodík a draslík sú pomerne bežné, lítium sa nachádza len v zopár mineráloch. Hlavnou rudou lítia je *pyroxénový* minerál nazývaný *spodumen* ($LiAlSi_2O_6$) (Obr. 1). Na výrobu technického lítia sa ročne vyťaží približne 80 000 ton *spodumenu*.
Najväčšie ložiská sú v Austrálii, Číne, Rusku či v USA. *Spodumen* sfarbený doružova prímesou mangánu sa nazýva *kunzit* a používa sa ako drahokam v šperkárstve.
(*https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spodumene-sd305c.jpg*).

a) Prvým krokom pri výrobe lítia zo *spodumenu* je zahrievanie prírodného *α-spodumenu* na 1100 °C, čím vzniká menej hustý a drobivejší *β-spodumen*. Pre základnú bunku *α-spodumenu* platí, že dĺžky jej hrán sú vo vzájomnom vzťahu $a \neq b \neq c$, pričom uhly, ktoré zvierajú sú α = γ = 90°, β > 90°. Mriežkové parametre základnej bunky *β-spodumenu* sú $a = b \neq c$, pričom všetky vnútorné uhly, ktoré hrany bunky zvierajú sú pravé. V akej kryštalografickej sústave kryštalizujú *α-spodumen* a *β-spodumen*?

b) V ďalšom kroku sa β-spodumen premyje kyselinou sírovou pri zvýšenej teplote a vzniknutý produkt reaguje s uhličitanom sodným. Tento produkt poskytuje reakciou s kyselinou chlorovodíkovou binárnu lítnu soľ. Elektrolýzou taveniny binárnej soli sa získa lítium. V schéme výroby lítia z *β-spodumenu* doplňte vzorce zlúčenín a stechiometrické koeficienty. Napíšte polreakcie redoxných procesov, ktoré prebiehajú na katóde a anóde pri elektrolýze uvedenej binárnej soli lítia.



Katóda:

Anóda:

c) Vypočítajte hmotnosť *α-spodumenu*, potrebnú na získanie 10,00 ton lítia. M(Li) = 6,9410 g/mol, M(Al) = 26,982 g/mol, M(Si) = 28,086 g/mol, M(O) = 15,999 g/mol. Do postupu píšte aj medzivýsledky a konečný výsledok v tonách zaokrúhlite na jedno desatinné miesto.

d) *Do textu doplňte jednoslovné odpovede.* Lítium sa svojimi vlastnosťami viac podobá na ..... než na ostatné alkalické kovy. Vzhľadom na postavenie týchto dvoch prvkov v periodickej tabuľke sa ich podobnosť zvykne označovať ako diagonálna. Táto podobnosť sa prejavuje napríklad v preferencii tvorby ..... väzieb, čím sa lítium výrazne odlišuje od ostatných alkalických kovov, ktoré tvoria v zlúčeninách najmä ..... väzby. Uplatňuje sa to v ochote lítia vytvárať organokovové zlúčeniny, ktoré majú široké využitie v organickej syntéze.

Medzi významné zlúčeniny sodíka patrí *Glauberova soľ*. Ide o látku používanú ako preháňadlo na uvoľnenie zápchy a prečistenie čriev pred operačnými zákrokmi. V prírode sa vyskytuje ako minerál *mirabilit*, ktorý vzniká kryštalizáciou pri odparovaní vody zo slaných vnútrozemských jazier a je dobre rozpustný vo vode.

e) Napíšte vzorec a chemický názov *Glauberovej soli* (*mirabilitu*).

f) Vypočítajte hmotnosť *Glauberovej soli*, potrebnej na prípravu 0,050 litra vodného roztoku s hodnotou $w(Na_2SO_4)$ = 16,00 %. M(Na) = 22,999 g/mol, M(S) = 32,065 g/mol, M(O) = 15,999 g/mol, M(H) = 1,0079 g/mol, ρ(R) = 1,1586 g/cm^3. Do postupu píšte aj medzivýsledky a konečný výsledok v gramoch zaokrúhlite na dve desatinné miesta.

g) Je tento roztok *Glauberovej soli* kyslý, zásaditý alebo neutrálny? Odpoveď zdôvodnite.

Turmalíny predstavujú skupinu zložitých borokremičitanových minerálov, často obsahujúcich katióny Li^+, Na^+ alebo K^+. Niektoré minerály tejto skupiny sú vďaka svojej jedinečnej farebnej rôznorodosti a vysokej tvrdosti používané v šperkárstve. Tyrkysovo modrá odroda Li-bohatého *turmalínu* z Brazílie, sfarbená prímesou medi, patrí medzi najvzácnejšie a najvyhľadávanejšie drahokamy na svete. Na Slovensku sa dá nájsť čierny *turmalín*, nazývaný *skoryl* (Obr. 2). Tento minerál obsahuje 2,18 % sodíka, 15,90 % železa, 15,40 % hliníka, 3,08 % bóru, 16,00 % kremíka, 0,38 % vodíka a zvyšok je kyslík.

h) Na základe prvkového zastúpenia vypočítajte stechiometrický (empirický) vzorec skorylu. M(Na) = 22,999 g/mol, M(Fe) = 55,845 g/mol, M(Al) = 26,982 g/mol, M(B) = 10,811 g/mol, M(Si) = 28,086 g/mol, M(O) = 15,999 g/mol, M(H) = 1,0079 g/mol.

i) Určte funkčný (racionálny) vzorec *skorylu*, ak viete, že obsahuje tri druhy aniónov: viacjadrový kremičitanový anión s pomerom Si:O 1:3, jednojadrové boritanové anióny s pomerom B:O 1:3 a všetky atómy vodíka viazané vo forme hydroxidových aniónov. Počet atómov v hľadanom racionálnom vzorci je totožný s počtom atómov v empiric-kom vzorci.



Obr.1 Spodumen (var. Kunzit)



Obr. 2 Skoryl v pegmatite (foto: H. Kabzan)

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 63. ročník – školský rok 2026 / 2027

Domáce kolo

Mgr. Petra Pufflerová,[1] Mgr. Martin Puffler,[1] Ing. Juraj Malinčík, PhD.[2]

[1]Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

[2]Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Praha

Maximálne 112 pomocných bodov (zodpovedá 30 bodom v súťažnom kole)
Doba riešenia: neobmedzená

Súťažné úlohy v tomto školskom roku budú zamerané na základné reakcie a vlastnosti aromatických uhľovodíkov a ich derivátov. Menovite sa môžete stretnúť s nasledujúcimi témami: elektrofilné aromatické substitučné reakcie (halogenácie, nitrácie, sulfonácie, Friedelove-Craftsove alkylácie a acylácie), Hückelove podmienky aromaticity, indukčný, mezomérny a stérický efekt substituentov na aromatických systémoch a ich vplyv na rýchlosť a regioselektivitu daných reakcií. Pre úspešné riešenie úloh sa vyžaduje aj znalosť názvoslovia organických zlúčenín (základných typov derivátov).

Literatúra:

1. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN, Bratislava, 2004.
2. P. Zahradník, V. Lisá: *Organická chémia I (učebnica pre gymnáziá)*, SPN, Bratislava, 2006.
3. P. Zahradník, M. Kollárová: *Prehľad chémie 2*, SPN, Bratislava, 1996.
4. M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: Názvoslovie organických zlúčenín - Študijný materiál: stručné princípy a riešené príklady, PriF UK Bratislava, 2015. odkaz
5. P. Záhradník, M. Mečiarová, P. Magdolen: *Organická chémia*, PriF UK Bratislava, 2019.
6. J. McMurry: *Organická chemie*, VŠCHT Praha, Praha, 2015.

Úloha 1 (28 pb)

Organická chémia sa tiež nazýva chémia uhlíka. Atómy uhlíka sú schopné sa rôzne reťaziť, čím vytvárajú malé a jednoduché, ale aj veľké a komplikované molekuly. V súčasnosti sú známe milióny organických molekúl a neustále pribúdajú ďalšie. Medzinárodná organizácia IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) stanovuje jednotné pravidlá vytvárania názvov chemických látok. Zásady vytvárania slovenských názvov organických látok sú voľne dostupné na internete (viď. vyššie).

V tomto ročníku chemickej olympiády sú úlohy z organickej chémie venované **aromatickým zlúčeninám**. Aby sme mohli o nejakej organickej molekule povedať, že je aromatická, musí spĺňať tzv. **Hückelove podmienky aromaticity**:

1) Molekula je cyklická.
2) Molekula má planárnu (rovinnú) štruktúru.

3) Na každom atóme cyklu sa nachádza *p*-orbitál zapájajúci sa do konjugácie (konjugácia = striedanie jednoduchých a dvojitých väzieb prekryvom susedných *p*-orbitálov).
4) Počet konjugovaných π-elektrónov v cykle spĺňa Hückelovu podmienku: $4n + 2$, kde n je 0 alebo kladné celé číslo.

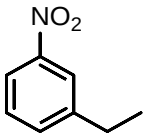
Základným predstaviteľom aromatických zlúčenín je benzén C_6H_6, ktorý obsahuje cyklus pozostávajúci zo šiestich sp^2-hybridizovaných atómov uhlíka ležiacich v jednej rovine. Na každom uhlíku sa nachádza *p*-orbitál orientovaný kolmo na rovinu kruhu, čo umožňuje dokonalú konjugáciu, ktorej dôsledkom je rovnaká dĺžka väzieb, čiže zanikajú rozdiely medzi jednoduchými a dvojitými väzbami. Benzén so svojimi 6 π-elektrónmi zároveň spĺňa Hückelovu podmienku počtu elektrónov ($4n + 2 = 6$, pričom $n = 1$).

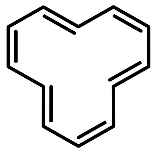
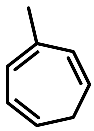
Aromatické zlúčeniny môžu vo svojej štruktúre obsahovať aj iné atómy ako uhlík, napr. dusík, kyslík alebo síru. Pokiaľ niektorý z týchto atómov nahradí uhlík priamo v cyklickom konjugovanom reťazci, hovoríme o aromatických **heterocyklických zlúčeninách**.

Konštitučná (štruktúrna) **izoméria** je jav, pri ktorom majú dve alebo viaceré organické molekuly rovnaký sumárny vzorec, ale líšia sa spôsobom alebo poradím usporiadania jednotlivých atómov vo svojej štruktúre (nesúvisí s priestorovým usporiadaním atómov). Konštitučné izoméry ďalej delíme na polohové (líšia sa polohou substituenta alebo násobnej väzby), reťazové (líšia sa spôsobom usporiadania uhlíkového reťazca - rôzne vetvené molekuly) a skupinové (preskupenie atómov vytvára iné funkčné skupiny).

Doplňte nasledujúcu tabuľku podľa pokynov:

a) Uveďte názov, resp. štruktúrny vzorec jednotlivých zlúčenín.
b) Spočítajte π-elektróny zapojené do konjugácie v rámci cyklu každej molekule.
c) Rozhodnite, či je alebo nie je zlúčenina aromatická. V prípade odpovede NIE JE, svoje tvrdenie podložte v stĺpci označenom **Zdôvodnenie** (pomôžu vám podmienky aromaticity uvedené vyššie).

Názov	Štruktúra	**Počet π-elektrónov v cykle**	JE/NIE JE aromatická	Zdôvodnenie
				
etylbenzén				

Názov	Štruktúra	**Počet π-**elektrónov v cykle	JE/NIE JE aromatická	Zdôvodnenie
				
1-metoxy-2-metylbenzén				
				
2-vinylcyklohexa-2,4-dién-1-ol				

d) Zo zlúčenín uvedených v tabuľke vyberte a nakreslite štruktúry dvojíc, ktoré sú navzájom konštitučnými izomérmi. Spresnite, o aký typ konštitučnej izomérie sa jedná.

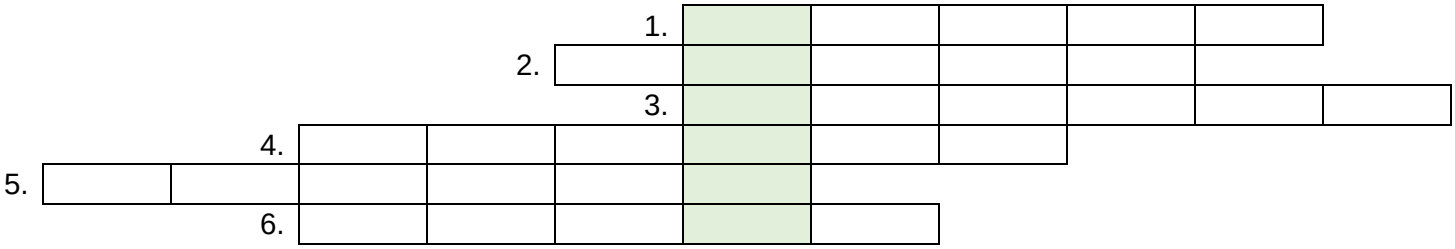
Úloha 2 (14 pb)

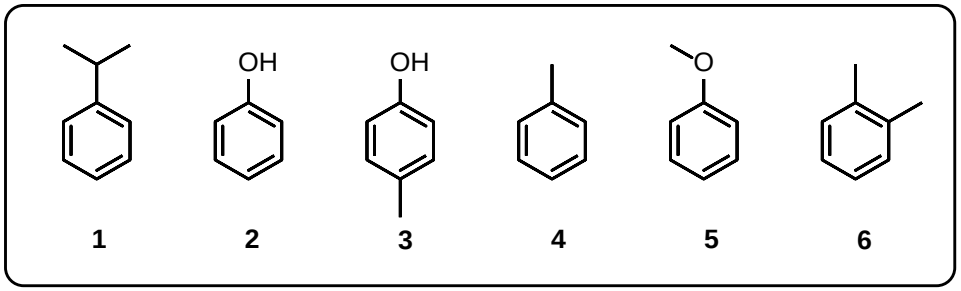
Okrem systémového názvoslovia organických látok odporúčaného medzinárodnou organizáciou IUPAC sa často, najmä v laboratórnej praxi, používajú názvy **triviálne**. Jedná sa o názvy, ktoré neodrážajú presnú štruktúru molekúl, ale vychádzajú z historického kontextu alebo z vlastností daných látok.

Doplňte triviálne názvy uvedených štruktúr aromatických zlúčenín (obrázok 1) do tajničky. Každá molekula je označená číslom, ktoré prináleží riadku v tajničke, do ktorého je potrebné doplniť správny názov.

Pozn.: Čiastkové body sa udeľujú za každý správne doplnený triviálny názov ako aj za samotné správne vyriešenie tajničky. Predpony označujúce vzájomnú polohu substituentov na aromatickom jadre sa v tajničke neuvádzajú.

Znenie tajničky: Friedrich August ..... von Stradonitz (1829 – 1896) bol nemecký organický chemik. S jeho menom sú spojené objavy štvorväzbovosti uhlíka a štruktúry benzénu, ktorú navrhol po tom, ako sa mu údajne prisnil sen o mýtickom hadovi Ouroborovi požierajúcom svoj vlastný chvost.





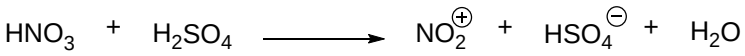
Obrázok 1: Štruktúry aromatických zlúčenín z tajničky.

Úloha 3 (20 pb)

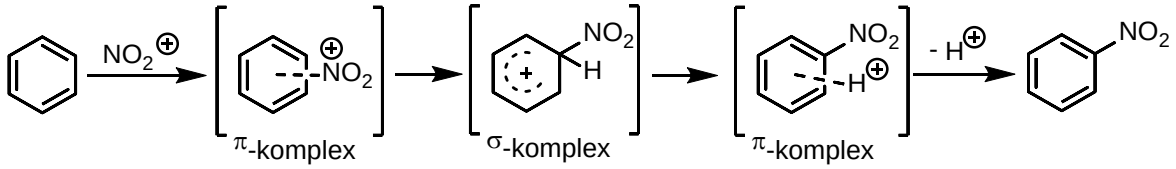
Základnými reakciami aromatických zlúčenín sú **elektrofilné aromatické substitúcie**. Jedná sa o nahradenie atómu vodíka elektrofilnou časticou (častica s celým, alebo parciálnym kladným nábojom). Keďže s aromaticitou je spojená výrazná stabilita zlúčenín, aromatické zlúčeniny len veľmi zriedka poskytujú adičné reakcie typické pre alkény a alkíny. Pri elektrofilných substitučných reakciách je aromatický charakter obnovený a molekuly ostávajú stabilné. Podľa elektrofilu, s ktorým aromatická zlúčenina reaguje, potom rozlišujeme konkrétne typy elektrofilných aromatických substitúcií. Ak nie je elektrofilné činidlo dostatočne polárne, možno na vytvorenie elektrofilnej častice použiť katalyzátor (najčastejšie Brønstedovu alebo Lewisovu kyselinu).

Mechanizmus elektrofilnej aromatickej substitúcie možno uviesť na príklade nitrácie benzénu:

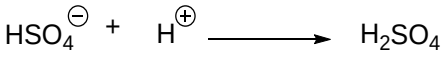
1. Vytvorenie elektrofilnej častice reakciou elektrofilného činidla (HNO_3) s katalyzátorom (H_2SO_4).



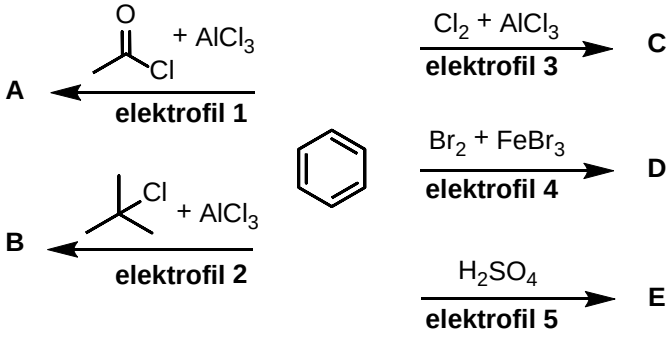
2. Elektrofil NO_2^+ interaguje s π-elektrónmi benzénu za vzniku tzv. π-komplexu. Ďalším krokom je vytvorenie σ-väzby elektrofilu s jedným z uhlíkov benzénu. V tomto kroku dochádza ku dočasnej strate aromaticity a kladný náboj je delokalizovaný na zvyšných atómoch uhlíka benzénového jadra. Následne dochádza k odštiepeniu H^+ cez π-komplex a obnove aromatického charakteru.



3. Obnovenie katalyzátora



Do nižšie uvedenej schémy doplňte produkty reakcií **A-E** a elektrofily **1-5**, ktoré sa vytvoria z činidiel uvedených nad šípkou.

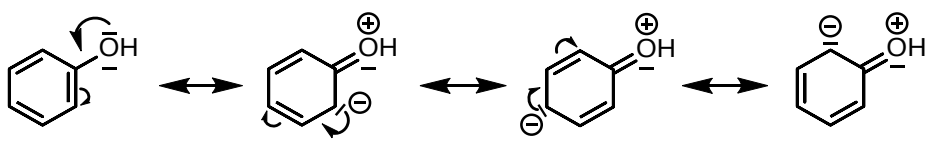


Úloha 4 (32 pb)

Prítomné substituenty na aromatickom jadre ovplyvňujú rýchlosť a smer priebehu ďalšej elektrofilnej substitučnej reakcie. Hrajú tu rolu 2 základné faktory – **elektrónový** a **stérický** efekt. Pod elektrónovým efektom rozumieme to, ako daný substituent ovplyvňuje elektrónovú hustotu v rôznych častiach molekuly. Pod stérickým efektom rozumieme schopnosť substituenta brániť prístupu elektrofilnej častice ku niektorým atómom v molekule na základe svojej veľkosti a s tým spojeným odpudzovaním častíc.

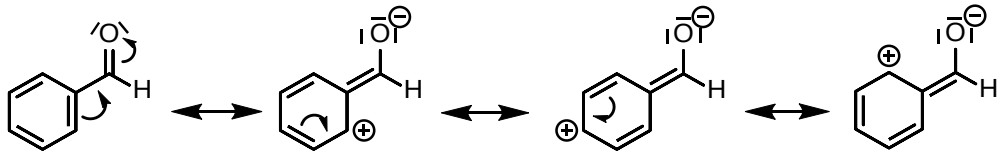
Podľa elektrónového efektu rozdeľujeme substituenty na aktivujúce a deaktivujúce. Elektrónový efekt sa ďalej delí na základe jeho charakteru na **indukčný** a **mezomérny** (viď. nižšie), pričom obidva môžu byť buď kladný (+I, +M) alebo záporný (–I, –M) v závislosti od toho, či elektrónovú hustotu na aromatickom jadre zvyšujú alebo znižujú.

Substituenty, ktoré majú elektrónovo donorný charakter (a teda +I alebo +M efekt), aromatické jadro **aktivujú** zvýšením elektrónovej hustoty. Pod pojmom aktivácia aromatického jadra rozumieme zvýšenie rýchlosti jeho reakcie v porovnaní s nesubstituovaným benzénom. Spomedzi substituentov s +I efektom ide najmä o alkylové skupiny, skupiny nesúce záporný náboj ($-O^-$, $-S^-$) alebo elektropozitívne substituenty (-Li, -MgBr). Substituenty s +M efektom sú také, ktoré majú atóm s voľným(i) elektrónovým(i) párom(mi), naviazaným bezprostredne na aromatické jadro, napr. $-NH_2$, $-NR_2$, -OH, -OR, -SH, -SR. Tieto substituenty môžu mať aj –I efekt, avšak +M efekt preváži. Na príklade rezonančných štruktúr fenolu môžeme vidieť, ako substituenty s +M efektom zvyšujú elektrónovú hustotu v polohách *orto*/*para:*



Špecifickú skupinu substituentov predstavujú halogény -F, -Cl, -Br a -I. V tomto prípade je +M efekt slabší a v dôsledku prevažujúceho vplyvu –I efektu je aromatické jadro deaktivované. Vďaka +M efektu však stále tieto substituenty orientujú elektrofil do polôh *orto*/*para*.

Substituenty, ktoré majú elektrónovo akceptorný charakter (a teda –I alebo –M efekt), aromatické jadro **deaktivujú** znížením elektrónovej hustoty. Takéto substituenty sa na benzénové jadro viažu atómom, ktorý neobsahuje voľné elektrónové páry a viaže sa násobnou väzbou s atómom s vyššou elektronegativitou. Príkladmi sú -CHO, -COOR, -COOH, -COR, $-SO_3H$, -CN, $-NO_2$, prípadne skupiny nesúce kladný náboj $-NR_3^+$. Tieto substituenty odčerpávajú elektrónovú hustotu z benzénového jadra, no najviac z polôh *orto*/*para*. Najmenej je odčerpávaná hustota z *meta*-polohy, a preto sú tieto substituenty *meta*-orientujúce. Odčerpávanie elektrónovej hustoty z polôh *orto*/*para* je ilustrované na rezonančných štruktúrach molekuly benzaldehydu:

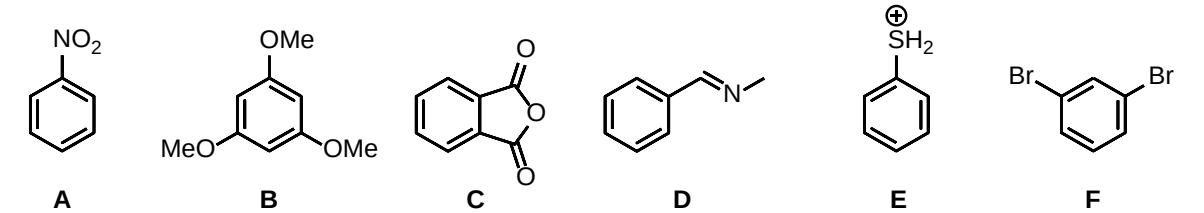


Na základe vyššie uvedených informácií o elektrónových vlastnostiach substituentov:

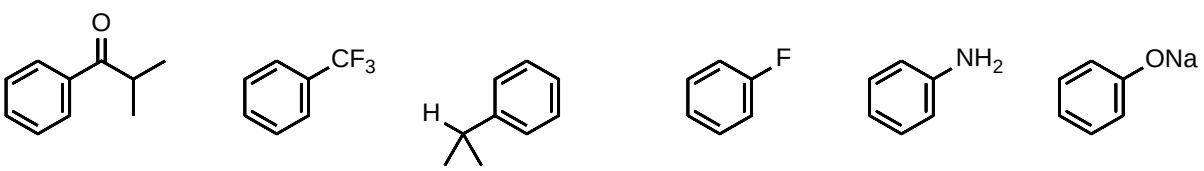
a) Zoraďte nasledujúce zlúčeniny podľa rastúcej rýchlosti elektrofilnej aromatickej substitúcie: anizol, benzonitril, benzén
b) Nakreslite 2 aromatické zlúčeniny pospájaním fragmentov -CONH-, -Ph a $-CH_3$ tak, aby v jednej zlúčenine sa na aromatickom jadre nachádzala *meta*-orientujúca skupina v druhej *orto*- a *para*-orientujúca.

Z nasledujúcich zlúčenín vyberte:

c) zlúčeniny, ktoré obsahujú aktivované benzénové jadro
d) zlúčeniny, ktoré obsahujú deaktivované benzénové jadro
e) zlúčeniny, ktoré obsahujú substituent s +I efektom
f) zlúčeniny, ktoré obsahujú *orto*/*para*-orientujúce skupiny
g) zlúčeniny, ktoré obsahujú *meta*-orientujúce skupiny



A **B** **C** **D** **E** **F**

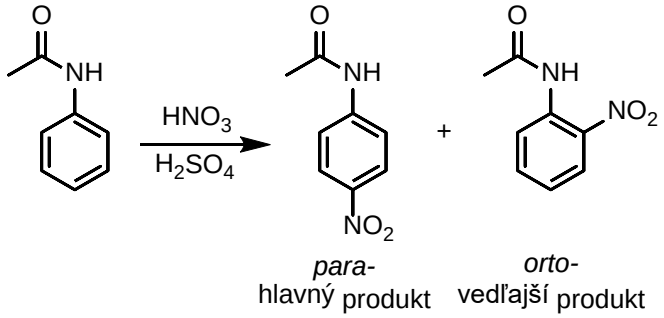


G **H** **I** **J** **K** **L**

Úloha 5 (6 pb)

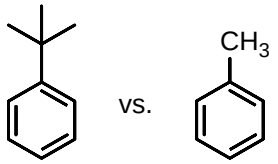
Okrem elektrónových efektov (indukčný a mezomérny) je v elektrofilnej aromatickej substitúcii dôležitý aj **stérický efekt**, ktorý nastáva, keď substituent prítomný na aromatickom jadre bráni prístupu elektrofilnej častice do susednej polohy. Vo všeobecnosti platí, že čím väčší substituent, tým väčšie bránenie pristupujúcej častice. Rovnaký efekt nastáva aj v prípade veľkej elektrofilnej častice.

Príkladom, kedy je tento efekt dôležitý, môže byť nitrácia acetanilidu (*N*-fenylacetamid), kedy na základe +M efektu vzniká *orto*- a *para*-produkt, avšak z dôvodu objemnosti funkčnej skupiny je bránený prístup elektrofilnej častice NO_2^+ do polohy *orto* a hlavným produktom tejto reakcie bude *para*-produkt.

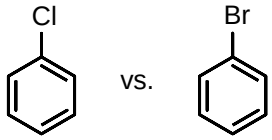


Pre nasledujúce páry aromatických zlúčenín rozhodnite, ktorá látka bude pri reakcii brómu v prítomnosti bromidu železitého poskytovať zmes produktov s väčším zastúpením *para*-produktu voči *orto*-produktu.

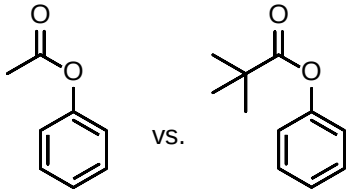
a) *terc*-butylbenzén a metylbenzén (toluén)



b) chlórbenzén a brómbenzén



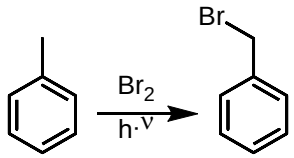
c) fenyl-acetát a fenyl-pivalát (fenyl-2,2,dimetylpropanoát)



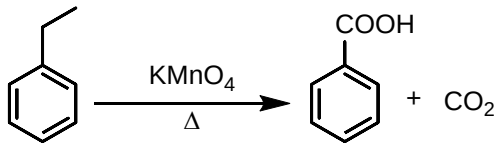
Úloha 6 (12 pb)

Elektrofilná aromatická substitúcia nie je jedinou reakciou, ktorej aromatické zlúčeniny podliehajú. Jedná sa predovšetkým o reakcie, ktorým podliehajú funkčné skupiny naviazané na aromatické jadro. Nižšie uvedené reakcie vyžadujúce náročné reakčné podmienky demonštrujú nízku reaktivitu aromatických zlúčenín a vysokú stabilitu benzénového jadra.

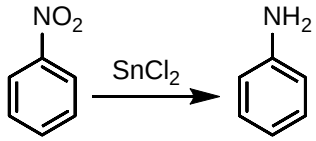
Napríklad reakciou alkyl-substituovaného benzénu s brómom v prítomnosti vysoko-energetického žiarenia môže vznikať produkt radikálovovej substitúcie. Táto reakcia demonštruje dôležitosť aktivácie brómu pomocou Lewisovej kysliny, napr. bromidu železitého, ak chceme urobiť elektrofilnú aromatickú substitúciu.



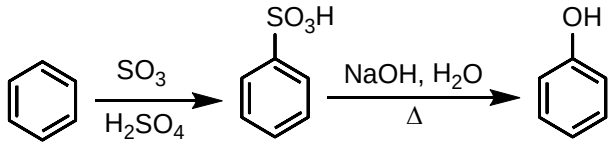
Benzénové jadro je rovnako veľmi odolné aj voči oxidačným reakciám. Pri energickej oxidácii alkylbenzénov pomocou manganistanu draselného sa oxiduje uhlík priamo naviazaný na benzénový kruh, bočný reťaz sa štiepi, a vzniká benzoová kyselina. Aby sa uhlík vedľa aromatického jadra mohol oxidovať za miernych podmienok, musí byť na ňom naviazaný minimálne jeden vodík.



Benzénové jadro je podobne odolné aj voči redukčným reakčným podmienkam. Táto vlastnosť sa využíva pri transformáciách funkčných skupín, ktoré by sa iným spôsobom na aromatické jadro zaviesť nedali. Príkladom je amino skupina, ktorá sa na aromatické jadro nedá priamo zaviesť, avšak je možné ju pripraviť redukciou nitro-skupiny, ktorá sa jednoducho zavádza pomocou nitrácie.



Podobným problémom je zavedenie alkoholovej skupiny priamo na aromatické jadro. Jednou z používaných stratégií je sulfonácia, po ktorej nasleduje substitúcia sulfónovej skupiny alkalickým tavením s hydroxidom:

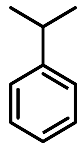
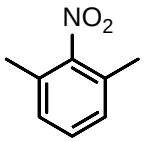


Doplňte nasledujúcu tabuľku:

a) uveďte názov, resp. štruktúrny vzorec reaktantov

b) pre každú zo zlúčenín uveďte štruktúrny vzorec dominantného produktu príslušnej reakcie

c) jednotlivé dominantné produkty pomenujte

Názov	**Štruktúrny vzorec**	**Reakčné podmienky**	**Štruktúrny vzorec a názov hlavného produktu**
		$KMnO_4$ Δ	
kyselina 4-bróm-benzénsulfónová		$NaOH$, H_2O	
		Fe, HCl	
1,3-dimetylbenzén		SO_3 H_2SO_4	

Autori: Mgr. Henrich Kabzan, Mgr. Petra Pufflerová, Mgr. Martin Puffler, Ing. Juraj Malinčík, PhD.
Ing. Pavel Májek, PhD., vedúci autorského kolektívu
Recenzenti: Mgr. Jela Nociarová, PhD., doc. RNDr. Martin Putala, PhD., RNDr. Marcel Tkáč
Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2026.