

INDUKČNÍ a MEZOMERNÍ EFEKT

INDUKČNÍ EFEKT

V řadě organických sloučenin se vyskytují polární vazby. Vazba je tím polárnější, čím je rozdíl elektronegativit obou vázaných prvků větší.

A – prvek Li má elektronegativitu elektronegativitu B – Cl má elektronegativitu

Li má malou elektronegativitu, se stává ochotně kationtem. Svůj elektron ochotně nabízí. Viz elektronová konfigurace a jeho postavení v I.A skupině.

A:

Šipkami se označuje vliv na sousední atomy a posun elektronů. Je jasné snižování parciálního náboje v řadě uhlíků v závislosti na vzdálenosti od navázaného prvku M resp. X.

B:

Sousední atom uhlíku je zde nejvíce „okrádán“ o elektron, čili je kladnější než ostatní.

Místo šipek používáme obvykle vyplněné trojúhelníčky rozšířené na stranu elektronegativnějšího prvku.

+I EFEKT : jeví atomy nebo atomové skupiny, které přitahují vazebné elektrony méně , než by je přitahoval atom vodíku, kdyby byl na jejich místě.

-I EFEKT : jeví atomy nebo atomové skupiny, které přitahují vazebné elektrony silněji , než by je přitahoval atom vodíku, kdyby byl na jejich místě.

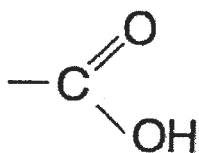
+I efekt	$-O^-$, $-S^-$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$
-I efekt	$-OR$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$

R = alkyl

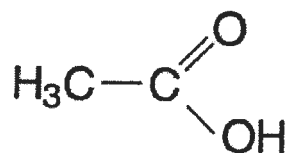
Příklad:

Vliv substituentů s kladným a záporným indukčním efektem na konstantu acidity K_A kyseliny octové. (čím ochotněji kyselina odštěpuje vodíkový kationt (podle Arh.t.), tím je silnější a má hodnotu K_A větší)

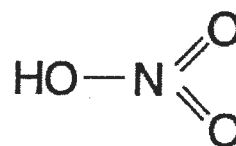
CH_3COOH - slabá kyselina



funkční skupina
organických kyselin



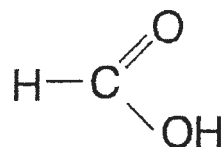
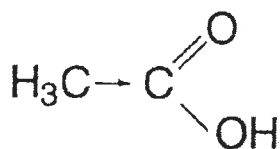
kyselina octová



kyselina dusičná

Charakteristická i pro anorganické kyseliny je skupina OH, kde se vodík ochotně odštěpuje.

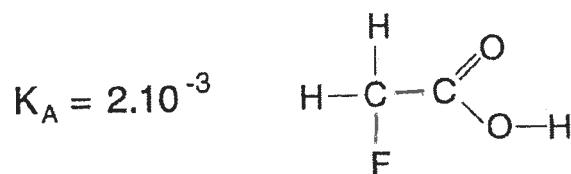
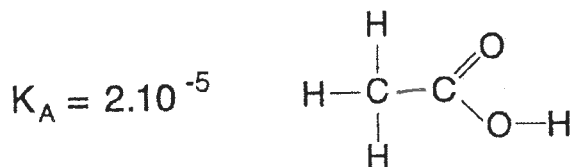
V kys.octové je vázána CH_3 - skupina, která jeví +I efekt, zvyšuje tedy elektronovou hustotu na uhlíku skupiny $-COOH$. Díky posunu parciálního náboje i dále na kyslík v $-OH$ skupině (kyslík je o něco zápornější než obvykle), tudíž kyslík sám nemá potřebu odtrhávat elektron z pozitivnějšího vodíku a ten se tím stává méně kyselý – méně se snaží odtrhávat se. Dochází k poklesu polarizace mezi O a H ve skupině $-OH$. Vodík v kyselině mravenčí takovému efektu nepodléhá, tudíž je kyselina mravenčí silnější než octová.



kyselina octová $K_A = 2,0 \cdot 10^{-5}$

kyselina mravenčí $K_A = 2,0 \cdot 10^{-4}$

Obdobně, ale opačně, lze vysvětlit situaci se -I efektem a kyselinou octovou substituovanou fluorem – částečně jeví -I ef.



Je důležité si uvědomit, že se vzrůstající vzdáleností od polární vazby se účinky efektu rychle vytrácejí.

Kyselina	racionální vzorec	K_A
2-chlorobutanová	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
3-chlorobutanová	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
4-chlorobutanová	$\underset{\text{Cl}}{\text{H}_2\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$

Pokud je substituentů více, záleží na tom, jakým efektem jednotlivé substituenty působí. Pokud je jejich působení stejné, je celkový indukční efekt výraznější. Pokud působí různě, výsledný efekt je dán jejich součtem.

Kyselina	K _A
CH ₃ COOH	2,0 · 10 ⁻⁵
CH ₂ ClCOOH	1,6 · 10 ⁻³
CHCl ₂ COOH	5,0 · 10 ⁻²
CCl ₃ COOH	2,0 · 10 ⁻¹

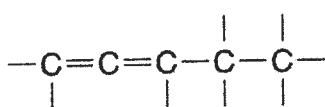
ZÁVĚR: - I efekt - např. halogeny – mají větší elektronegativitu než C
 +I efekt - např. methyl – alkyl, kov - mají menší elektronegativitu než C

Probíhá jen na jednoduchých vazbách, na vazbách sigma.

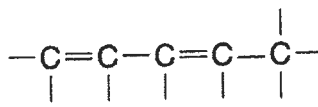
MEZOMERNÍ EFEKT

Je pozorován u sloučenin s násobnými vazbami nebo tam, kde se podílejí na vazbě nevazebné elektronové páry.

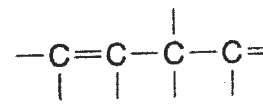
Zopakujeme stav rozložení π elektronů v konjugovaných dienech.



vazby kumulované



vazby konjugované



vazby izolované

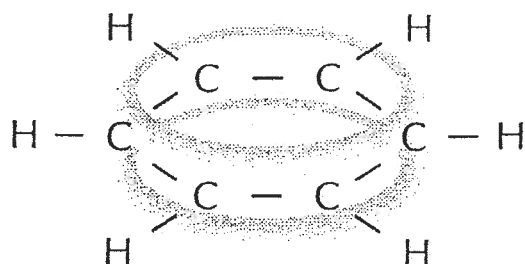
Dochází k rozdělení π elektronů podél celé molekuly - delokalizace π – elektronů.

Rovnoměrné rozdělení je jen u cyklických konjugovaných systémů, u lineárních k úplnému vyrovnání stejné délky vazeb nedochází.

Kekuleho struktury:

Aromatický systém je cyklický a má zcela rovnocenné vazby. Aromatické systémy

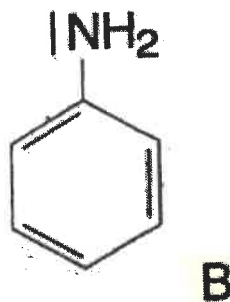
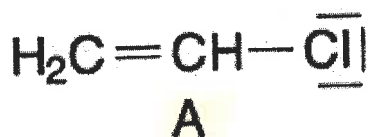
mají $4n + 2 \pi$ elektronů, kde $n = 0$ nebo celé kladné číslo. Pro $n = 1$, π elektronů je 6, je to benzen. Ten se skládá z 6 uhlíků v hybridizaci sp^2 , orbitály svírají úhly 120° . Vše je v rovině – planární. Na každém z atomů uhlíku se kromě tří hybridních orbitalů nachází ještě 1 nehybridizovaný p_z orbital – kolmo. Vytváří oblak π elektronů nad a pod rovinou uhlíkových atomů.



Sloučeniny s delokalizovanými elektrony jsou energeticky chudší (výhodnější) než by měly nedelokalizované sloučeniny (benzen x cyklohexa-1,3,5-trien). Rozdíl energie takových sloučenin se nazývá delokalizační energie. Čím je větší, tím je sloučenina stářejší.

Pro benzen je $151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Délka vazeb v benzenu ($0,139\text{nm}$) je menší než ($0,154\text{nm}$) a delší než ($=$)($0,134\text{nm}$).

Je-li v konjugovaném systému připojen substituent, který snižuje nebo zvyšuje elektronovou hustotu v systému, dochází k posunu elektronů na π vazbách.



A – Cl nevazebné el.páry do konjugace B – NH₂ je substituent
+Mefektu

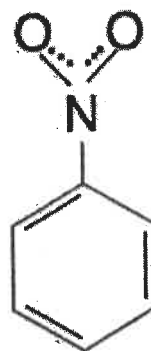
+M efekt jeví částice zvyšující π elektronovou hustotu v konjug.systému

Cl poskytuje elektrony, tím se zvyšuje elektronová hustota vazby C-Cl a tím i její pevnost. Současně se vytváří parciální záporný náboj na uhlíku koncové skupiny CH_2 -(jakoby byl elektron (=) vazby vytlačen kvůli čtyřvaznosti uhlíku)

Pokud je substituent poskytující π elektrony vázán na benzenovém jádře, dochází k zvýšení elektronové hustoty na uhlíkových atomech v polohách 2,4,6. Tím roste jejich reaktivita.



A



B

A – -CN skupina, π el.hustotu B – NO₂ nese parciální kladný náboj na dusíku

Vysvětlení je obdobné, ale dochází k odčerpávání π elektronů. U arenů vede do poloh 3,5 a snižuje se reaktivita benzenového jádra vůči elektrofilním napadením. (odčerpaly se elektrony)

+M efekt	-O ⁻ , -OR, -NR ₂ , -F, -Cl, -Br, -I
- M efekt	-CN, -NO ₂ , =O

R = alkyl

ZÁVĚR: - M efekt - např. kyanidová skupina – dusík si stahuje pro sebe elektrony

+ M efekt - např. halogeny - vnášejí elektrony z nevazebných el. párů

Probíhá jen v konjugovaných systémech obsahujících π elektrony