

1.7 INDUKČNÍ A MEZOMERNÍ EFEKT

Fyzikální a chemické vlastnosti organických sloučenin jsou závislé na jejich chemické struktuře. Významnou roli přitom hraje i **rozložení elektronové hustoty** v dané molekule. To nemusí být nutně v rámci molekuly rovnoměrné, mohou se v ní vyskytovat místa s vyšší a nižší hustotou výskytu elektronů. Tuto skutečnost mohou zpříčiňovat **rozdílné hodnoty elektronegativit** atomů sloučených prvků či **přítomnost volných elektronových párů**.

Hodnoty elektronegativit (dle Paulinga):

$$X_{\text{C}} = 2,55$$

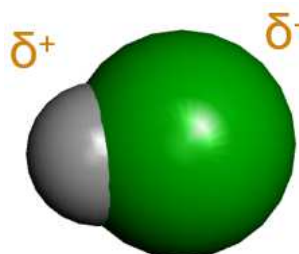
$$X_{\text{H}} = 2,20$$

$$X_{\text{O}} = 3,44$$

$$X_{\text{N}} = 3,04$$

$$X_{\text{Cl}} = 3,16$$

Podle rozdílu hodnot elektronegativit X sloučených atomů je možné rozlišovat **chemickou vazbu kovalentní** (méně než 1,7) a **iontovou** (1,7 a více). Atom uhlíku má střední hodnotu elektronegativity X , a tak zpravidla vytváří výhradně kovalentní vazby. Při rozdílu hodnot elektronegativit X sloučených atomů do limitu 0,4 se jedná o **nepolární vazbu**, která je typická pro atomy stejných prvků (např. C-C, $\Delta X = 0$) či vazbu mezi atomem uhlíku a vodíku (C-H, $\Delta X = 0,3$). Pokud je rozdíl hodnot elektronegativity X sloučených atomů vyšší (než 0,4), vede tato skutečnost k posunu vazebného elektronového páru směrem k atomu s vyšší hodnotou elektronegativity X . Vzniklá vazba se nazývá jako **polární** a na sloučených atomech dochází ke vzniku **parciálního (částečného) náboje δ** . Na atomu s vyšší hodnotou elektronegativity X vzniká parciální záporný náboj δ^- a na elektropozitivnějším atomu parciální kladný náboj δ^+ . Mezi typické polární vazby patří vazebné uskupení atomu uhlíku s kyslíkem (C-O, $\Delta X = 1,0$), dusíkem (C-N, $\Delta X = 0,5$), chlorem (C-Cl, $\Delta X = 1,5$) a dalšími prvky.



Obr. 1.9 Molekula chlorovodíku HCl s vyznačeným přítomným parciálním nábojem na atomu vodíku (šedý atom; kladný parciální náboj) a chloru (zelený atom; záporný parciální náboj)

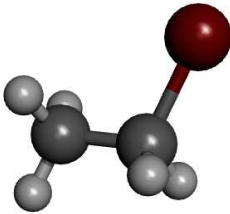
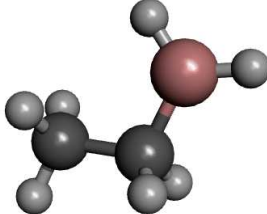
Pro zápis posunu elektronové hustoty se využívá plná trojúhelníková šipka (\blacktriangleleft či \blacktriangleright), která směřuje k elektropozitivnějšímu atomu. V případě chlorovodíku uvedeného na obrázku 1.9 má tento posun tvar **H \blacktriangleleft Cl**.

Mezi sloučenými atomy nemusí existovat pouze **jednoduchá** kovalentní vazba, ale také **dvojná** (např. C=C, C=O) či **trojná** (např. C \equiv C, C \equiv N). Každá taková vazba je tvořená jednou vazbou σ , která leží na spojnici jader sloučených atomů, a dále jednou (v případě dvojných vazeb) či dvěma (v případě trojných vazeb) vazbami π ležícími mimo spojnici jader. Pro přehled:

Vazba jednoduchá:	1 vazba σ	Vazba dvojná:	1x vazba σ , 1x vazba π
		Vazba trojná:	1x vazba σ , 2x vazba π

Indukční efekt I nastává díky posunu elektronu σ polární vazby směrem k atomu s vyšší hodnotou elektronegativity. Pokud je elektronegativnějším atomem substituent navázaný na atom uhlíku C, jedná se o **záporný indukční efekt I^-** . V opačném případě se hovoří o **kladném indukčním efektu I^+** . Příkladem sloučeniny se záporným indukčním efektem je bromethan ($X_{\text{Br}} = 2,8$), kladný indukční efekt vykazuje například ethylboranu ($X_{\text{B}} = 2,0$).

Tab. 1.4 Chemické vzorce a molekuly sloučenin bromethanu a ethylboranu

Název sloučeniny	Bromethanu	Ethylboran
Chemické vzorce	$\text{CH}_3\text{-CH}_2^{\delta+}\text{-Br}^{\delta-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2^{\delta-}\text{-BH}_2^{\delta+}$
Molekuly		

Záporný indukční efekt I^- vykazují například následující substituenty:

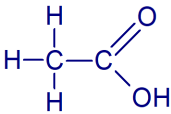
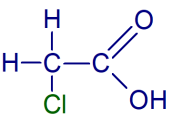
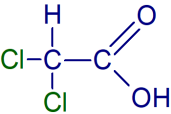
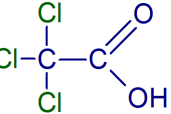


Kladný indukční efekt I^+ vykazují například následující substituenty:

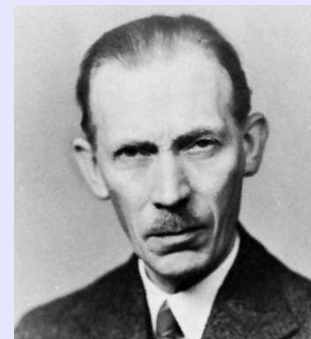


Indukční efekt I hraje významnou roli například při posuzování síly organických kyselin. Podle **Brønsted-Lowryho teorie kyselin a zásad** jsou kyseliny látky schopné odštěpovat ze své molekuly proton H^+ . Síla kyseliny roste se snadností, s jakou se tento proton dokáže odštěpit. Vliv indukčního efektu I na sílu kyselin je možné vyčíst na příkladech kyselin uvedených v tabulce 1.5.

Tab. 1.5 Hodnoty disociačních konstant pK_{A} a strukturní vzorce kyseliny octové, chloroctové, dichloroctové a trichloroctové

Název kyseliny	Kyselina octová	Kyselina chloroctová	Kyselina dichloroctová	Kyselina trichloroctová
Disociační konstanta pK_{A}	4,76	2,86	1,35	0,66
Strukturní vzorec				

K posunu elektronů nedochází pouze mezi atomem uhlíku a substituentem. Například brom přítomný v bromethanu přitahuje vazebné elektrony nejen z uhlíku $-\text{CH}_2-$ skupiny, ale mírně i ze skupiny CH_3 . Tyto elektrony jsou posunuty směrem ke skupině $-\text{CH}_2-$, která je účinnkem záporného indukčního efektu elektronově chudší.



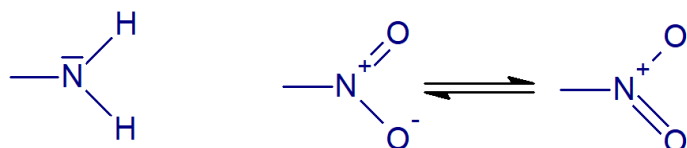
Johannes Nicolaus Brønsted (1879—1947), dánský chemik

Se snižující se hodnotou disociační konstanty pK_{A} roste síla kyseliny. V tabulce 1.5 je nejslabší kyselinou kyselina octová, nejsilnější kyselina trichloroctová.

Atomy chloru přitahují vazebné elektrony přes uhlíkový skelet z $-OH$ skupiny, čímž se stává proton H^+ této hydroxidové skupiny „méně spoutaný“ a snadněji se odštěpuje. Proto je kyselina trichloroctová podstatně silnější než kyselina octová.

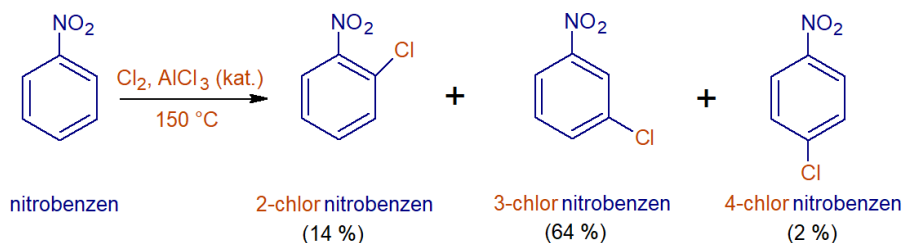
Mezomerní efekt M je zapříčiněn posunem elektronů z volných elektronových párů či do prázdných orbitalů po vazbách π . Jestliže substituent zvyšuje elektronovou hustotu základního skeletu organické sloučeniny, jedná se o **kladný mezomerní efekt M^+** . V opačném případě se hovoří o **záporném mezomerním efektu M^-** . Příkladem substituentu vykazujícího kladný mezomerní efekt M^+ je aminoskupina $-NH_2$ (na atomu dusíku N je přítomen 1 volný elektronový pár). Záporný mezomerní efekt M^- vykazuje nitroskupina $-NO_2$, která nemá žádný volný elektronový pár.

Znázorněny jsou obě dvě tzv. „rezonanční struktury“ nitroskupiny (viz dále 3.2.2 Nitrosloučeníny).



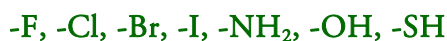
Obr. 1.10 Aminoskupina $-NH_2$ (vlevo) má 1 volný elektronový pár (značí se čárkou u symbolu atomu dusíku N), zatímco nitroskupina $-NO_2$ nemá žádný.

Jestliže jsou substituenty vykazující kladný mezomerní efekt M^+ navázány na aromatickém jádře (např. benzenu), tak v něm zvyšují elektronovou hustotu v polohách **1,2** (*ortho*-, *o*-) a **1,4** (*para*-, *p*-). Při substitučních reakcích se tak vážou nové substituenty právě do těchto poloh. Záporný mezomerní efekt M^- snižuje elektronovou hustotu v těchto polohách. Nejvyšší elektronová hustota je tedy v poloze **1,3** (*meta*-, *m*-).

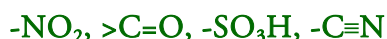


Obr. 1.11 Reakční schéma chlorace nitrobenzenu

Kladný mezomerní efekt M^+ vykazují například následující substituenty:



Záporný mezomerní efekt M^- vykazují například následující substituenty:



OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Z chemických struktur kyseliny octové a glycinu určete, která sloučenina je kyslejší. Svůj odhad porovnejte s jejich hodnotami disociačních konstant pK_A .
2. Určete, do jakých poloh budou vstupovat substituenty při substitučních reakcích fenolu, benzonitrilu, kyseliny benzoové a chlorbenzenu.

Substituenty vykazující kladný mezomerní efekt M^+ se označují jako **substituenty I. řádu (třídy)**, záporný mezomerní efekt M^- vykazují **substituenty II. řádu (třídy)**.