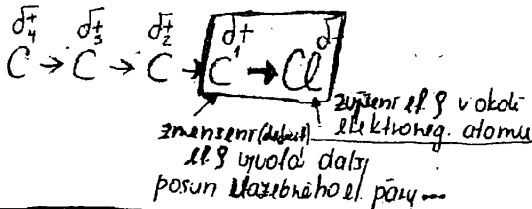


ELEKTRONOVÉ POSUNY A EFEKTY

I INDUKČNÍ EFEKT (I) → posun σ elektronů kovalentních vazeb způsobený přítomností polární vazby ($\Delta x > 0,4$)
izomerní uspořádání není vzájemně odlišné

A) VÁZBOVÝ INDUKČNÍ EFEKT (-I efekt)
 zmenšením el. s. níže v ř. v. → jeho zdrojem jsou atomy (sk. atomů) s vysokou elektronegativitou (popř. s klad. el. nábojem) které k sobě **PŘITAHUJÍ** σ vazbové elektrony.
(užší síla než C-atom)



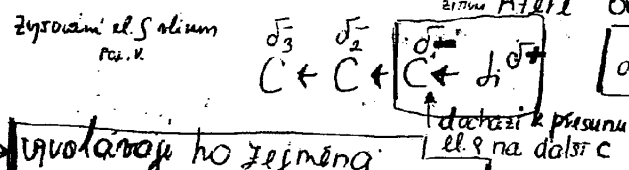
$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+$$

ELEKTRONAKCE 100%

I efekt se vzdalostí od zdroj rychle klesá

→ ATOMY či skupiny uvolňující
 -I efekt = X, -NH₂, -NO₂, -OH, -Cl
 (-CHO, -COOH)

B) KLADNÝ INDUKČNÍ EFEKT (+I efekt)
 jeho zdrojem jsou atomy (sk. atomů) s malou elektronegativitou (popř. se záp. el. nábojem) které od sebe **ODPUZUJÍ** σ elektrony vazby!
ELEKTRONOVÝ ZÁP. NÁBOJ



$$\delta_1^- > \delta_2^- > \delta_3^-$$

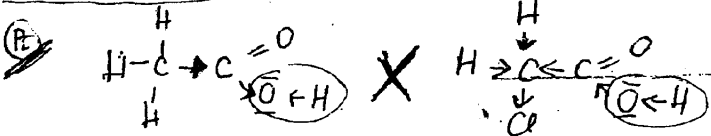
ELEKTRONOVÝ

→ uvolňují ho zejména **ALKYLY, KOUTY, -OR, -SR**
ANODNÍ

+I efekt alkylů roste s počtem C. v uhlohydrátu

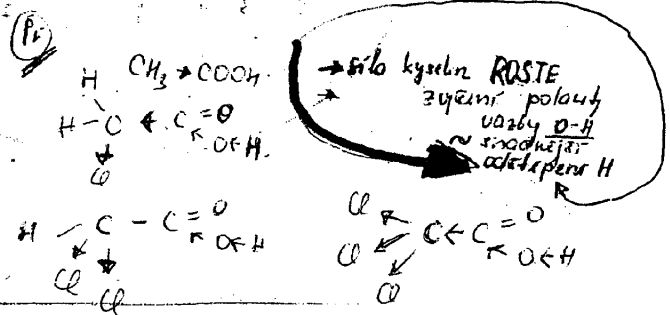
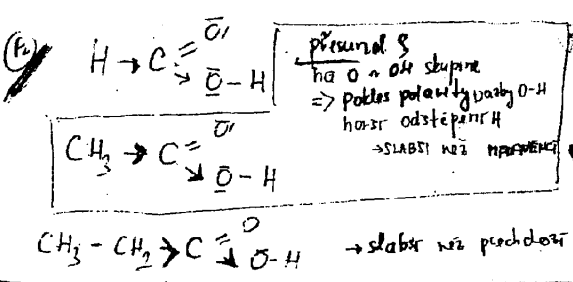
(H₃C)₃C- (H₃C)₂-CH (H₃C)-CH₂- CH₃-

I-efekt bazilitu
 VLIV NA KYSELOST A REAKČNÍ MECHANISMY



+I efekt metyle kyselejší
 Zvětší el. s. na C karboxylu dojde k přesunu el. s. na O pokles POLARITY vazby O-H horší odstěpení H⁺ (jako protonu)

-I efekt halogenů
 Sníží el. s. na C karboxylu dojde k přesunu další část POLARITY vazby O-H ⇒ **snadnější odstěpení H⁺**

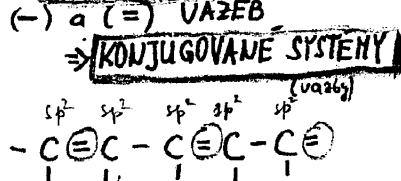


MEZOMERNÍ EFEKT

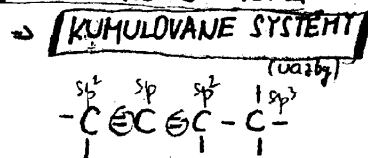
1. VYJEBNÉ POHĚRY V SYSTÉMECH S NĚKOLIKA NÁSOBNÝMI (DVOJNÝMI) VÁZBAMI

→ vlastnosti uhlovodíků, které obsahují větší počet dvojných vazeb jsou ZÁVISLÉ NA JEJICH VYJEBNÉ POLOŽE (ta může být trojho druhu)

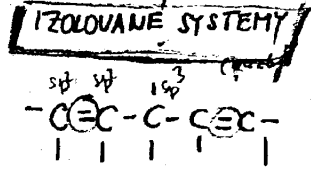
A. UHLVODÍKY, kde dochází k PRAVIDELNÉMU STŘEDÁNÍ (-) a (=) VÁZEB



B. UHLVODÍKY, kde dochází k tomu že (=) vycházejí z JEDNOHO C-atomu



C. UHLVODÍKY, kde jsou (=) ODDĚLENÉ 2 a více VÁZBAMI (-)

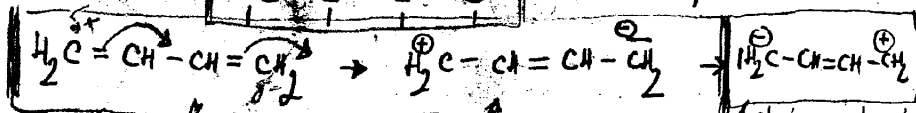
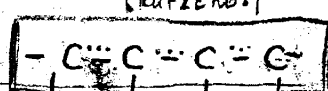


KONJUGOVANÉ SYSTÉMY
 Experimentálně bylo zjištěno, že v konjugovaných systémech se délky (=) SE PRODLOUŽÍ, délky (-) se ZKRACUJÍ [s rost. délkou řetězce se délky (-) a (=) stovnouží]

PROČ?

hybridizace sp^2 (3 vol. el. x 3 vazeb) [v některých složeninách se pak zcela opovrhává → např. C_6H_6 celková délka řetězce se delší v 100 směry]
 1 vol. el. v orb. p
 je NEHYBRIDIZOVÁN a vytváří π vazbu (nad spojnicí C-C)

elektrony nejsou umístěny (LOKALIZOVÁNY) mezi 2 uhlik. atomy, ALE ROZPROSTÍRAJÍ SE PO VÍCE ATOMECH (PO SELEKTIVNĚ) ⇒ tento je označujeme jako **DELOKALIZACI π e** [znázornění ... nad (-)]



UVOLNĚNÍ ENERGIE DELOKALIZACÍ MEZOMEREM ZROUZNANÍM
 (podobně jako u sp^2 a E pro molekulu s 20k vazbami)

[Základní z nich nevystihují skutečnou strukturu, TA LEŽÍ MEZI NIMI a blíže k té struktuře, která je **ENERGETICKY NEJBLÍŽŠÍ !!!**]

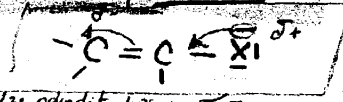
UJEBNÉ PŮSOBNÍ π (e) konjug. (=) nebo π (e) (-) s volným el. párem atomu (TRVALÝ POSOV)

se nazývá **MEZOMERNÍ (KONJUGAČNÍ) EFEKT** (REZONANČNÍ EFEKT)

1. Pokud je (-) oddělena více než jednou (-) ke π -efektu **NEDOCHÁZÍ!**

1. 1,3-butadien
 2. benzen

PODMINKY MOLEKULA PLANÁRNÍ
 HYBRIDIZACE sp^2
 4e-2 - POČET π

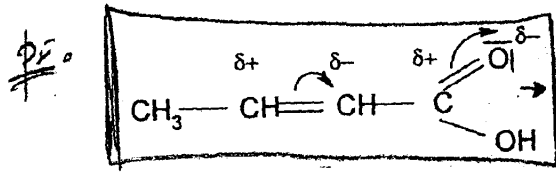


delokalizace π e. x delokalizovaný π el. systém nad a pod rovňovkntu

B.

b) Záporný mezomerní efekt (M⁻). Je-li na atomu uhlíku vazby C=C vázán atom zúčastněný na násobné vazbě s jiným elektronegativnějším atomem, jsou π vazebné elektrony obou, případně i dalších takto konjugovaných násobných vazeb posunuty směrem k elektronegativnějším atomu.

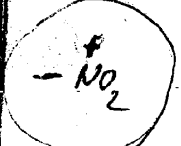
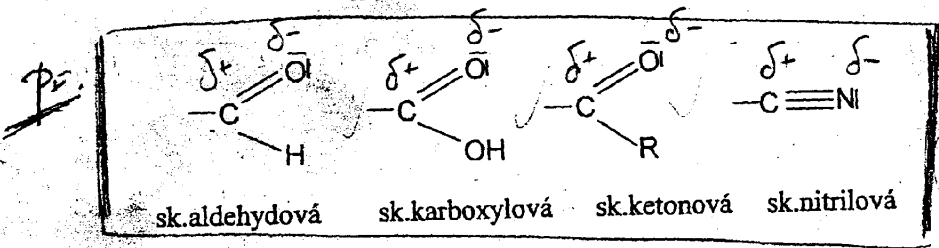
→ (*) tam, kde k C-atomu (=) je navázán jiný C-atom (=) s ELEKTRONEGATIVNĚjším prvkem.
dvojnou vazbou



tyto elektroneg. atomy PRITAHUJÍ π e⁻ (z); "ODCERPÁVAJÍ" je z dané molekuly (směr π e⁻ systému!)

Atom kyslíku karboxylové skupiny je vázán dvojnou vazbou. Tato dvojná vazba je v konjugaci s dvojnou vazbou uhlíkového řetězce. Elektronegativnější atom kyslíku přitahuje elektrony dvojně vazby. Tento posun elektronů je kompenzován dalšími posuny π elektronů dvojných vazeb.

Záporný mezomerní efekt mají takové skupiny atomů, které jsou navázány jednoduchou vazbou a obsahují elektronegativní atom vázaný násobnou vazbou :



NITROSKUPINA

Cvičení 1.15 Vyznačte mezomerní efekty a určete o který typ efektu se jedná :

zestlabení zpevnění

δ^+ δ^- δ^+ δ^- δ^+ δ^-

CC=CC(=O)O CC=CC=C

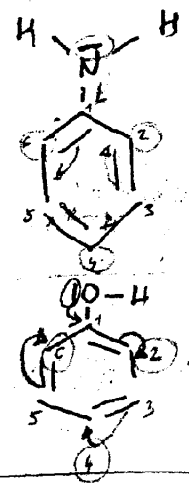
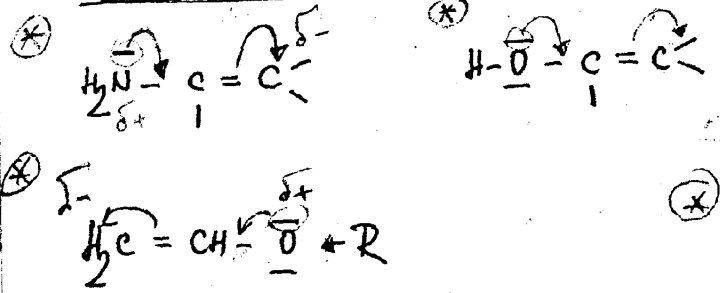
(+M) (+M), (I)

δ^+ δ^- δ^+ δ^-

CC=CC=C CC=CC(=O)O

(+M) (-M)

PRÍKLADY +M efektu



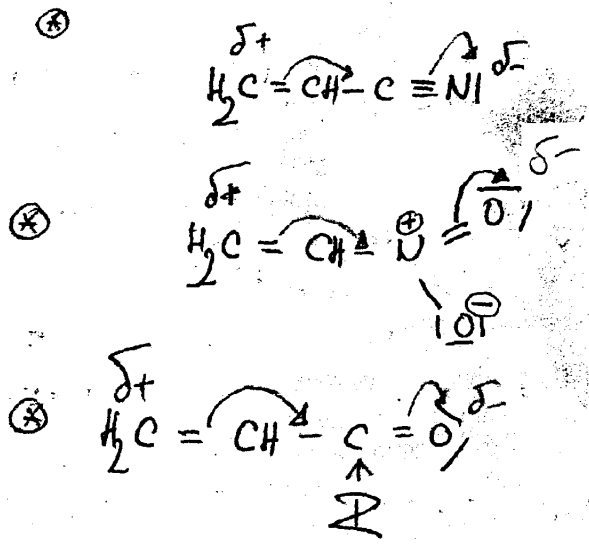
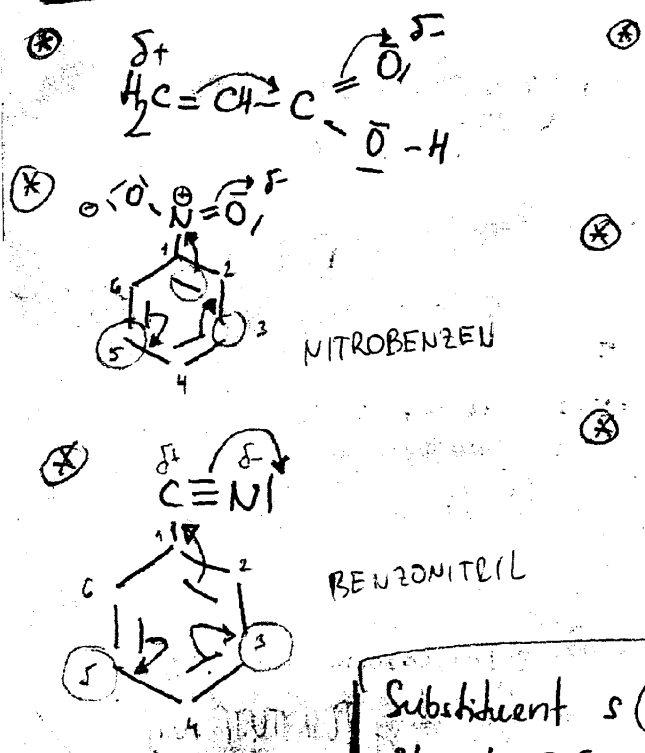
ANILIN

FENOL

Pokud je substituent s (+M) efektem navázan na benzenové jádro
 => dochází ke zvětšení el. ρ na uhlíkových atomech a polohách 2,4,
 => TÍM UZROČTE REAKTIVITA AROM. SLOUČENIN VÍDÍ E^+ (O, M)

aktivace benz. j.

PRÍKLADY -M efektu



Substituent s (-M) efektem na benzenovém jádře
 způsobí zvětšení el. ρ v polohách 3,5 k substituendu!
 (celkově se reaktivita benz. jádra vůči E^+
 snižuje; protože substituenty s (-M) efektem
 ODCERPÁVÁJÍ z systému e^-)

deaktivace benz. j.