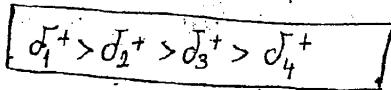
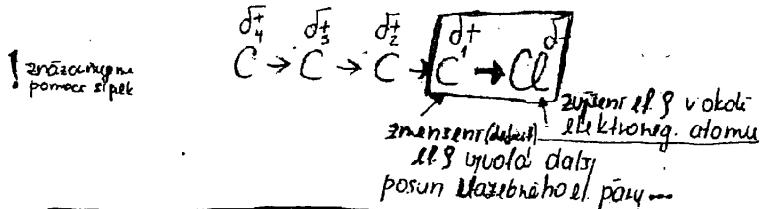


ELEKTRONOVÉ POSUNY A EFEKTY

(I) INDUKCIONÍ EFEKT → posun G elektronů kovalentních vazeb uvolněný
 (I) pritomnost polarní vazby ($\Delta > 0,4$)
 (nemomení vlastnosti nesou vazání at.)

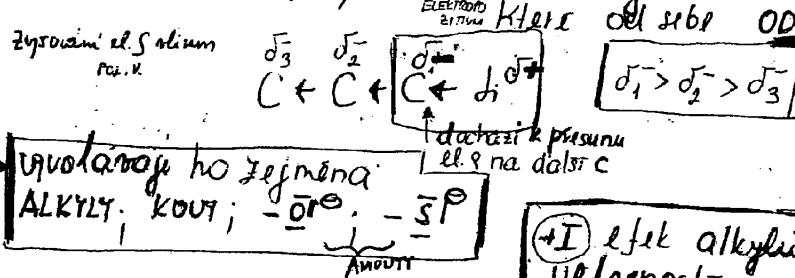
(A) VARIOUJÍ INDUKCIONÍ EFEKT → jeho zdrojem jsou atomy (sk. atomu)
 (-I efekt) s vysokou elektronegativitou (popř. s klad. el. nab.)
 změnou el. g. vlivem ruky k této k sobě **PŘITAHUJE** G vazebné elektrony.
 (větší silnou než atom)



(I) efekt se vzdáleností od zdroje rychle klesá

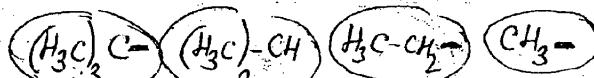
→ ATOMY OI skupiny uvolňují
 -I efekt: X: $-NH_2$; $-NO_2$; $-OH$; $-CN$
 (-CHO; -COOH)

(B) KLADEM INDUKCIONÍ EFEKT → jeho zdrojem jsou atomy (sk. atomu) s malou
 elektronegativitou (popř. se zap. el. nabojem)

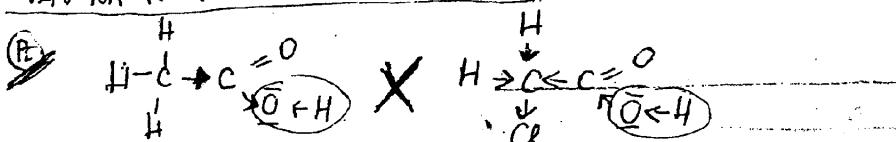


ELEKTRONBONOR

+I efekt alkylů roste s počtem C a
vzdáleností

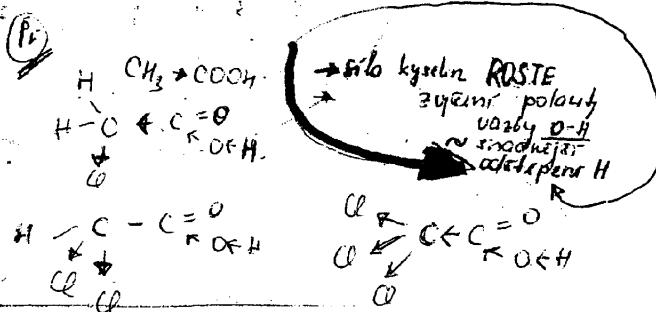
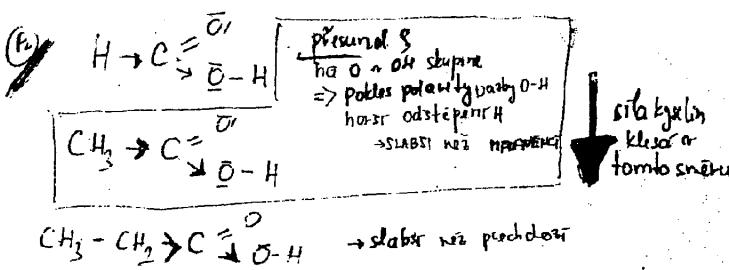


I-efekt bezicitu
Vliv na kyselost a reakční mechanismy



+I efekt metyle → kyselost
 Zvyš. el. g. na C karboxylu
 dojde k posunu el. g. na O
 pokles polarity vazby O-H
 horší odstěpení H⁺ (jako protonu)

-I efekt halogenu
 Jinži si el. g. na C karboxylu,
 deficit se posune dál vzhledem k polarity
 vazby O-H ⇒ snadnější odstěpení H⁺



MEZOMERNÍ EFEKT

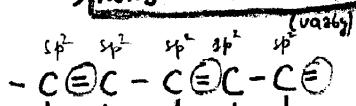
④ VÁZEBNÉ POMĚRY V SISTÉMECH S NĚKOLIKA NAJEDNÝMI (DUOJNÝMI) VÁZAMI

→ vlastnosti uhlíkovodíků, které obsahují více než jeden dvojné významy jsou závislé na jejich UŽÁJEMNÉ POLOŽE

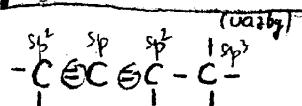
(ta může být trojího druhu)

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

⇒ KONJUGOVANÉ SYSTEMLY

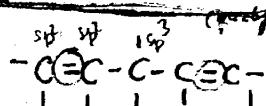


Ⓑ UHLÍKOVODÍKY, kde dochází k tomu že (=) vychází z JEDNOHO C-ATOMU
⇒ KUMULOVANÉ SYSTEMLY



Ⓒ UHLÍKOVODÍKY, kde jsou (-) ODDĚLENÉ z a vící VÁZAMI (-)

IZOLOVANÉ SYSTEMLY



KONJUGOVANÉ SYSTEMLY

Experimentálně bylo zjištěno, že v konjugovaných systémech se délky (=) SE PRODLUŽUJÍ, délky (-) se ZKRACUJÍ [s rostoucí délky (=) a (-) se zkracují]

DUOJNÉ C-JEDNOUDÍČE v. NEDOSEN PŘESNE LOVITZOVÁM
DOCHÁZÍ K ČASTEČNÉMU PŘEKLIVI MĚNNÉM ORBITÁLŮM

p i v OBLASTI JEDNOUDÍČE

PROČ?

N p Elektrony nejsou umístěny (LOKALIZOVÁNY)

mezi ~~2~~ různé atomy, ale rozprostírají se po více ATOMECH (POSELENY POKLADY)

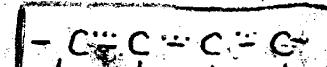
→ tento jez označuje se jako (DELOKALIZACE) získávání ... nad (-)

(XODÍME SPUDEN CELEJ SYSTEMLU Používají délky vazeb r) UHODUJÍCI BEZLOS EFFEKTU konjug. významu

získávání → naft.

získávání → (rovné) délky → získávání → (rovné) délky → získávání

skutečnost



→ Delokalizace → snížení E systemu; VOLNÉM EBI

DELOKALIZACE
HODNOTA
ZEROMU

číslo je závislé na skutečném stavu

[zádná z nich neupřesňuje skutečnou strukturu]

TA LZE MEZI NIMI A BLÍZKÉ K JE STRUKTURĚ, KTERÁ je ENERGETICKY NEJCHUDŠÍ !!!

ZÁVER!

UŽÁJEMNÉ PŘÍSOBENÍ $\pi(\bar{e})$ konjug. (=) nebo $\pi(\bar{e})$ (-) s volným el. párem atomu (TRVALÝ POSOU)

se nazývá MEZOMERNÍ (KONJUGACÍ) EFEKT

1. Pokud je (-) oddělena více než jednou (-) → π × π -efektu NEDOCHÁZÍ!

2. → 1,3-butadien

PODMÍNKY → MOLECULA PLATINUM
AROMATICITY → HYBRIDIZACE sp^2

→ benzén → delokalizace $\pi(\bar{e})$ → ~~HOŘÍ~~ → ~~REZONANCI~~ → ~~je odlišet posunem~~ → ~~delokalizací tří el. systém nad a pod kružnicí~~

2. (P.) $\text{--} \overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{C}} \text{--} \text{X} \text{--} \overset{\delta+}{\text{C}}$

INDUKČNÍ EFEKT

Tento první typ *posunu elektronů σ kovalentních vazeb* nazýváme indukční efekt. Projevuje se ve všech sloučeninách, se vzdáleností vazeb od polární kovalentní vazby – indukční efekt rychle klésá.

Podle směru posunu elektronů rozlišujeme:

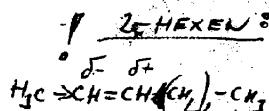
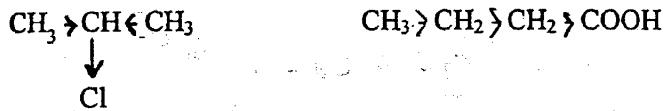
- a) **Indukční efekt záporný, -I**. Vyvolávají jej ty atomy nebo skupiny atomů, které *přitahují σ vazebné elektrony* větší silou, než je přitahuje uhlík ve vazbě C-H, tzn. atomy nebo skupiny atomů s vysokou elektronegativitou nebo s kladným elektrickým nábojem, např.

halogen	-hal	sulfoskupina	-SO ₃ H
hydroxylová skupina	-OH	aldehydová skupina	-CHO
aminová skupina	-NH ₂	karboxylová skupina	-COOH
nitroskupina	-NO ₂	thiolová skupina	-SH

a zejména kladně nabité skupiny jako -NR₃⁺.

- b) **Indukční efekt kladný, +I**, vyvolaný atomy nebo skupinami atomů, které *odpuzují σ vazebné elektrony*, tzn. přitahují je slaběji než uhlík ve vazbě C-H (atomy nebo skupiny atomů s malou elektronegativitou nebo záporně nabité aniontové skupiny). Jsou to především uhlovodíkové zbytky, zejména rozvětvené, a anionty -O⁻, -S⁻.

Cvičení 1.14: Vyznačte indukční efekty a určete, o který efekt se jedná (+I nebo -I):

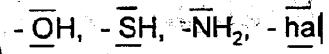


Druhý typ posunu elektronů se uplatňuje jen u sloučenin s násobnými vazbami (dvojnými nebo trojnými) a jedná se o *posun π vazebných elektronových párů* v těch případech, kdy v přímém sousedství násobné vazby je vázán atom nebo skupina atomů s volným elektronovým párem nebo s elektronovou mezzerou. Názývá se mezomerní efekt (nebo rezonanční efekt).

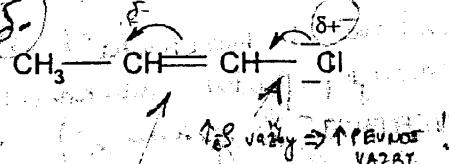
Podle směru posunu π vazebných elektronů rozlišujeme:

- a) **Mezomerní efekt kladný, +M**. Vyvolávají jej ty atomy nebo skupiny atomů, které obsahují volný elektronový pář: *v konjugaci s násobnými vazbami*:

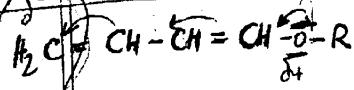
Např.



→ Tyto atomy **POSKITUJÍ** svůj VOLNÝ EL. PÁR do konjugace s π^* (=)



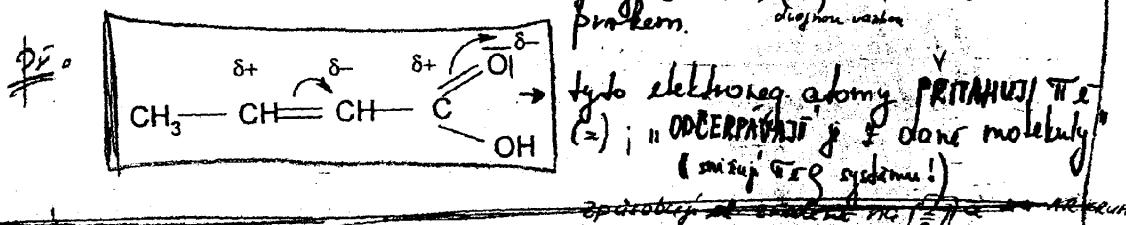
→ SNIŽUJE el. g na C
POUTAJÍ TUTO SKUPINU/ATOM



B.

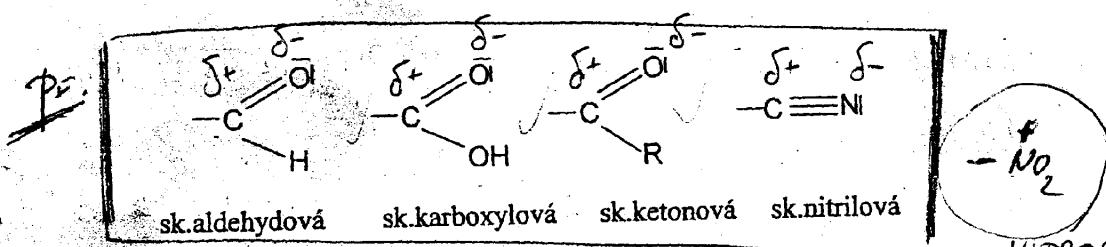
b) **Záporný mezomerní efekt (-M)**. Je-li na atomu uhlíku vazby C=C vázán atom zúčastněný na násobné vazbě s jiným elektronegativnějším atomem, jsou π vazebné elektrony obou, případně i dalších takto konjugovaných násobných vazeb posunuty směrem k elektronegativnějšímu atomu.

→ tam, kde k C-atomu (=) je navázán jiný C-atom (=) s ELEKTRONEGATIVNÍM prvkem.



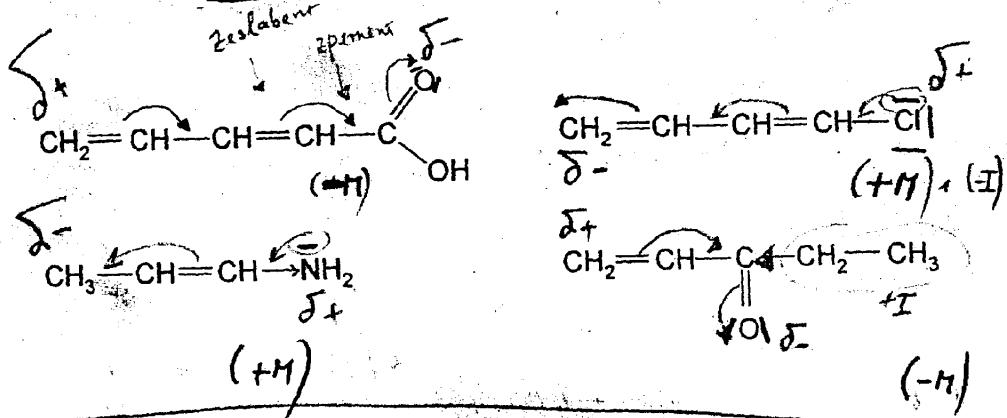
Atom kyslíku karboxylové skupiny je vázán dvojnou vazbou. Tato dvojná vazba je v konjugaci s dvojnou vazbou uhlíkového řetězce. Elektronegativnější atom kyslíku přitahuje elektrony dvojné vazby. Tento posun elektronů je kompenzován dalšími posuni π elektronů dvojných vazeb.

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

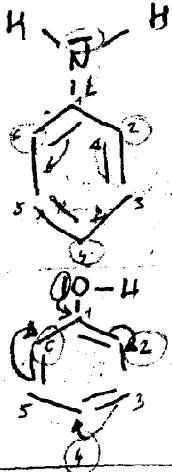
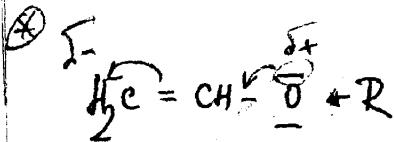
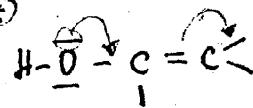
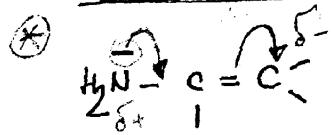


NITROSKUPINA

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



PETKADI + M efekt



ANILIN

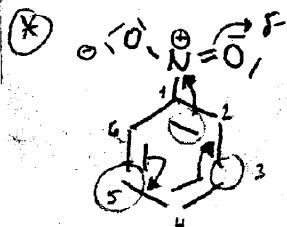
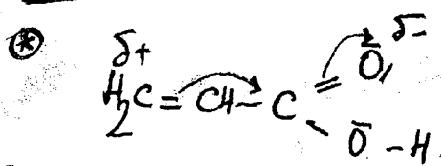


FENOL

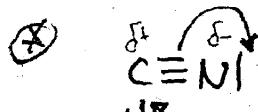
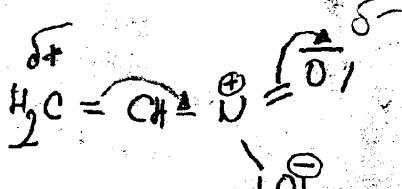
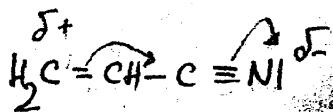
Pokud je substituent s (+M) efektem navázán na benzenové jádro
 ⇒ dochází ke zvýšení el. S na uhlíkových atomech & polohách 2,4,
 ⇒ TÍM UZVÝŠTE REAKTIVITA AROM sloučenin vůči E⁺ (O, M)

PETKADI (-M) efekt

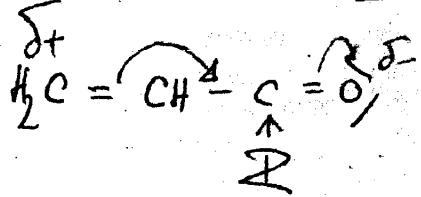
Aktivace benz



NITROBENZEN



BENZONITRIL



Substituent s (-M) efektem na benzenovém jádru
 2prišobr zvýšení el. S & polohach 3,5 k substituenci!
 (celkově se reaktivita benz. jádra mezi E⁺
 snížuje i protože substituent s (-M) efektem
 ODEPŘÁVÁJI k systému e⁻)

dezaktivace
benz