Induktive und mesomere Effekte

Induktive Effekte | Beurteilung von mesomeren und induktiven Effekten | Mesomere Effekte

Induktive Effekte wirken im **σ-Grundgerüst** eines Moleküls. Sie entstehen durch Unterschiede in der Elektronegativität. Atome, die eine **höhere EN als Wasserstoff** bzw. Gruppen, die solche Atome beinhalten, üben einen elektronenziehenden Effekt (**-I-Effekt**) aus, Atome mit **geringerer EN als Wasserstoff** (und **Alkylgruppen)** üben einen elektronenschiebenden Effekt (**+I-Effekt**) aus. [i] Ein induktiver Effekt wirkt über maximal 3 benachbarte Bindungen.

+I: alle negativ geladenen Gruppen und $-CH_3 < - C_2H_5 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3$

-I: $C_6H_5- < H_3C-O- <$ -OH ; – I < Br < - Cl < - NO_2 < -F ; -COOH ; -CN ; alle positiv geladenen Gruppen

Auswirkungen durch die Veränderung der Elektronendichte:

- Beeinflussung von Reaktivität durch Erleichterung eines nucleophilen oder elektrophilen Angriffs (z.B. Erhöhung der Reaktivität bei einer A_E durch Alkylreste und Erhöhung der Reaktivität bei einer A_N an Carbonylverbindungen durch Substituenten mit -I-Effekt)
- Beeinflussung von Reaktionsverläufen durch veränderte Stabilität von Radikalen oder Carbokationen (Substituenten mit +I-Effekt wirken stabilisierend, Substituenten mit -I-Effekt destabilisierend) (z.B. Markownikoffregel bei der A_E)
- Säurestärke: Substituenten mit -I-Effekt in der Nähe der -COOH-Gruppe sorgen dafür, dass durch den Elektronenzug die Bindung zum aciden H-Atom stärker polarisiert ist und damit das Proton leichter abgespalten wird, der Stoff hat durch diesen Substituenten also eine höhere Säurestärke. Substituenten mit +I-Effekt verringern die Säurestärke.
- Beeinflussung der Reaktivität und der Stellung bei der Zweitsubstitution an Aromaten

Mesomere Effekte wirken im **π-Elektronensystem** der Verbindung. Substituenten, die durch Mesomerie **Elektronen aufnehmen** können, haben einen elektronenziehenden Effekt (**-M-Effekt**). Substituenten, die durch Mesomerie **Elektronen abgeben** können, haben einen elektronenschiebenden Effekt (**+M-Effekt**). Diesen Effekt kann man anhand von mesomeren Grenzstrukturen zeigen.

Substituenten mit +M-Effekt sind Substituenten, die meist **freie Elektronenpaare** besitzen, wie z.B. O^-, Halogenatome, $-NR_2$, -OR,...

Substituenten mit -M-Effekt besitzen meist **Doppel- oder Dreifachbindungen**, wie z.B. -CN, $-NO_2$, -COR,...

Induktive und mesomere Effekte können entgegengesetzt wirken (z.B. bei den Halogenatomen), meist überwiegt dann einer der beiden Effekte.

Auswirkungen durch die Veränderung der Elektronendichte:

- Beeinflussung der Reaktivität (z.B. Erschwerung des nukleophilen Angriffs bei A_N an Carbonylverbindungen mit Substituenten mit +M-Effekt)
- Beeinflussung von Reaktionsverläufen (insbesondere bei der Zweitsubstitution am Aromaten)
- Beeinflussung der Säurestärke von aciden Verbindungen durch Mesomeriestabilisierung des entstehenden Anions. (z.B. Nitrophenol ist stärker sauer als Phenol)

[i] Bei Alkylgruppen liegt die Ursache für den elektronenschiebenden Effekt nicht in der EN-Differenz, sondern an der Hyperkonjugation von Hybridorbitalen. Streng geniommen ist das dann kein +I-Effekt, sondern ein +R-Effekt. Wer das Orbitalmodell schon kennt und es genauer wissen möchte, kann hier nachlesen: http://www.u-helmich.de/che/lexikon/H/hyperkonjugation.html). Hier wird sich in den Büchern noch etwas ändern in nächster Zeit. Neueste Forschung: https://pubs.rsc.org/ob/article/23/2/352/861747/Alkyl-groups-in-organic-molecules-are-NOT

CC BY NC