

EFEKTY SUBSTITUENTOV, MECHANIZMY ELEKTRÓNÝCH POSUNOV

- ✓ *efekt substituenta* = pôsobenie substituenta na susedné väzby, t. j. na ich polaritu:
 - ✓ **indukčný efekt** - ak sa týka *posunu elektrónov po jednoduchých väzbách*
 - ✓ **mezomérny efekt** - ak sa týka *posunu elektrónov / voľných elektrónových párov po konjugovanom systéme násobných väzieb*

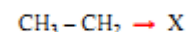
Indukčný efekt I-efekt

- posun elektrónov po **jednoduchých väzbách C – C** v molekule, vyvolaný prítomnosťou polárnej kovalentnej väzby (t.j. posun elektrónov po σ -väzbách)
- posun elektrónov je spojený so vznikom čiastkových nábojov a prejavuje sa do vzdialenosti 3 atómov C (t.j. na štvrtom atóme C sa už neprejaví) - pričom veľkosť čiastkového náboja postupne klesá, t.j. indukčný efekt slabne s rastúcou vzdialenosťou atómu / skupiny, ktorá sa vyvolala

➤ **záporný indukčný efekt** – I efekt

- I efekt

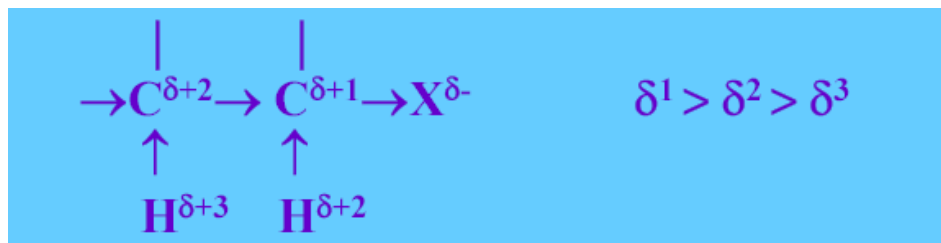
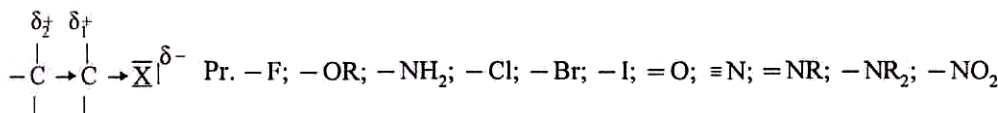
- *vyvoláva atóm, ktorý je elektronegatívnejší ako atóm uhlíka, teda silnejšie priťahuje k sebe väzbové elektróny*



- t.j. vplyvom elektronegatívnejšieho prvku sa posúvajú elektróny väzby C - C smerom k tomuto prvku

X = elektronegatívnejší atóm

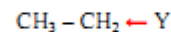
- napr. halogény (-I efekt halových prvkov klesá v rade: F > Cl > Br > I)



➤ **kladný indukčný efekt** + I efekt

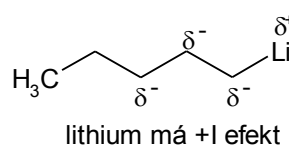
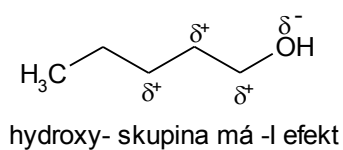
+ I efekt

- *vyvoláva atóm (skupiny atómov), ktorý má nižšiu elektronegativitu ako atóm uhlíka (t.j. je elektropozitívnejší), teda slabšie k sebe priťahuje väzbové elektróny*



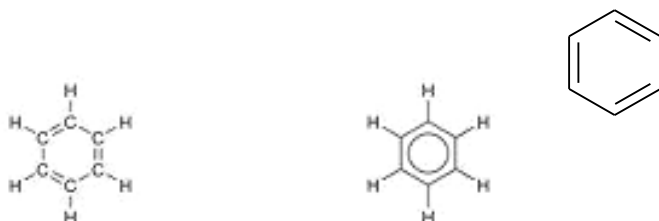
Y = atóm s nízkou elektronegativitou

- t.j. preto uhlík silnejšie k sebe priťahuje väzbové elektróny
- napr.: alkalické kovy, alkyly (ozn. R) - +I efekt alkylov stúpa s počtom uhlíkových atómov a rozvetvenosťou: $\text{CH}_3^- < \text{CH}_3\text{CH}_2^- < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^- < (\text{CH}_3)_3\text{C}^-$

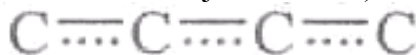


Konjugované systémy

- veľký význam má efekt substituenta, ktorý je viazaný na konjugovaný systém násobných väzieb (π - väzieb)
- sú to systémy, v ktorých sa strieda dvojitá väzba s jednoduchou, napr.:
 - $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ *buta-1,3-dién*
 - **benzén** (predstavuje osobitný systém konjugovaných väzieb)



- dochádza k vzájomnému ovplyvňovaniu dĺžok väzieb - dlhšie jednoduché väzby sa skrátia a kratšie dvojitá väzby sa predlžujú → zaniká rozdiel medzi jednoduchou a dvojitou väzbou (dochádza k delokalizácii π -elektrónov) a všetky väzby C – C majú rovnakú medziatómovú vzdialenosť (sú niečo medzi jednoduchou a dvojitou väzbou)



- do konjugácie sa môžu zapojiť i neväzbové elektrónové páry

Mezomérny efekt

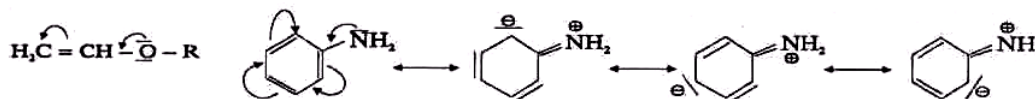
M-efekt

- posun elektrónov po π - väzbách v konjugovaných systémoch a v aromatických zlúčeninách
- posun elektrónov po násobných väzbách je spravidla spôsobený zapojením elektrónakceptorných alebo elektrónodonorných skupín do konjugácie s π -elektrónmi násobných väzieb
- je oveľa silnejší ako indukčný efekt a prenáša sa rovnakou mierou po celom systéme konjugovaných väzieb

kladný mezomérny efekt

+ M efekt

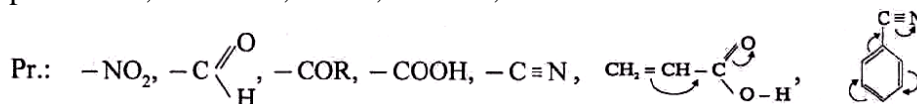
- *vyvolávajú atómy alebo skupiny atómov, ktoré systémom poskytujú svoj voľný elektrónový pár a tým zvyšujú elektrónovú hustotu medzi uhlíkmi s násobnou väzbou alebo na aromatickom systéme*
- + M efektom sa vyznačujú skupiny, ktoré majú voľný elektrónový pár a viažu sa na uhlík s násobnou väzbou alebo na aromatický
- napr.: $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.



záporný mezomérny efekt

- M efekt

- *vyvolávajú atómy alebo skupiny atómov (s násobnou väzbou), ktoré elektróny zo systému odčerpávajú, a tým dochádza k elektrónovému zriedeniu na násobných väzbách alebo na aromatických systémoch*
- napr.: $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$



Substituent	Znázornenie uplatňujúceho sa efektu	Prevl. efekt	Účinok	
-O [⊖]	$\text{Ar} \leftarrow \overset{\ominus}{\text{O}}$	+I, +M	+M	aktivačný
-O-H	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{O}} \leftarrow \text{H}$	-I, +M	+M	aktivačný
-O-R	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{O}} \leftarrow \text{R}$	-I, +M	+M	aktivačný
-O-CO-R	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{O}} \rightarrow \text{CO-R}$	-I, +M	+M	aktivačný
-S-H	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{S}}-\text{H}$	-I, +M	+M	aktivačný
-NH ₂	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{N}} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	-I, +M	+M	aktivačný
-NR ¹ R ²	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{N}} \begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{matrix}$	-I, +M	+M	aktivačný
-NH-CO-R	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}-\text{CO}-\text{R}$	-I, +M	+M	aktivačný
alkyl	$\text{Ar} \leftarrow \text{R}$	+I	+I	aktivačný
aryl	$\text{Ar}-\text{Ar}$			aktivačný
-CH=CH-NO ₂	$\text{Ar} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$	-I, +M	-I	dezaktivačný
-F	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{F}}$	-I, +M	-I	dezaktivačný
-Cl	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{Cl}}$	-I, +M	-I	dezaktivačný
-Br	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{Br}}$	-I, +M	-I	dezaktivačný
-I	$\text{Ar} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{I}}$	-I, +M	-I	dezaktivačný

Substituent	Znázornenie uplatňujúceho sa efektu	Prevl. efekt	Účinok	
-NO ₂	$\text{Ar} \rightarrow \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	-I, -M	-I	dezaktivačný
-SO ₃ H	$\text{Ar} \rightarrow \text{S} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O}-\text{H} \end{matrix}$	-I	-I	dezaktivačný
-CO ₂ H	$\text{Ar} \rightarrow \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}-\text{H} \end{matrix}$	-I, -M	-I	dezaktivačný
-CONH ₂	$\text{Ar} \rightarrow \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	-I, -M	-I	dezaktivačný
-CHO	$\text{Ar} \rightarrow \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$	-I, -M	-I	dezaktivačný
-COR	$\text{Ar} \rightarrow \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{R} \end{matrix}$	-I, -M	-I	dezaktivačný
-C≡N	$\text{Ar} \rightarrow \text{C} \equiv \text{N}$	-I, -M	-I	dezaktivačný