



2. Elektroneneffekte in den organischen Molekülen

Induktive und mesomere Effekte

Die Ladungsverteilung in einer Kohlenwasserstoffkette wird durch Substituenten (Halogen, OH, NH₂ usw.) beeinflusst. Man unterscheidet zwischen induktiven und mesomeren Effekten der Substituenten.

Induktiver Effekt. Der induktive Effekt (I-Effekt) eines Atoms oder einer Atomgruppe steht in enger Beziehung zur Elektronegativität dieser Atome. Man versteht unter dem induktiven Effekt eines Substituenten dessen Anziehung oder Abstoßung von Bindungselektronen **über die σ -Bindungen**. Die meisten Atome bzw. Atomgruppen üben entsprechend ihrer gegenüber Kohlenstoff höheren Elektronegativität einen elektronenanziehenden Effekt (–I-Effekt) auf die benachbarten C-Atome aus, und nur wenige sind elektronenabstoßend (+I-Effekt). Fluor ist ein Substituent mit einem –I-Effekt und Lithium ein Substituent mit einem +I-Effekt. Dementsprechend treten folgende Polarisierungen ein:

Induktive und mesomere Effekte



1-Fluorpropan



Propyllithium

Hierbei induziert Fluor nicht nur eine partielle positive Ladung am C-Atom 1, sondern über σ -Bindungen auch an den übrigen C-Atomen. (Der Effekt nimmt sehr stark mit der Entfernung ab.)

Entsprechendes gilt für die Lithiumverbindung.

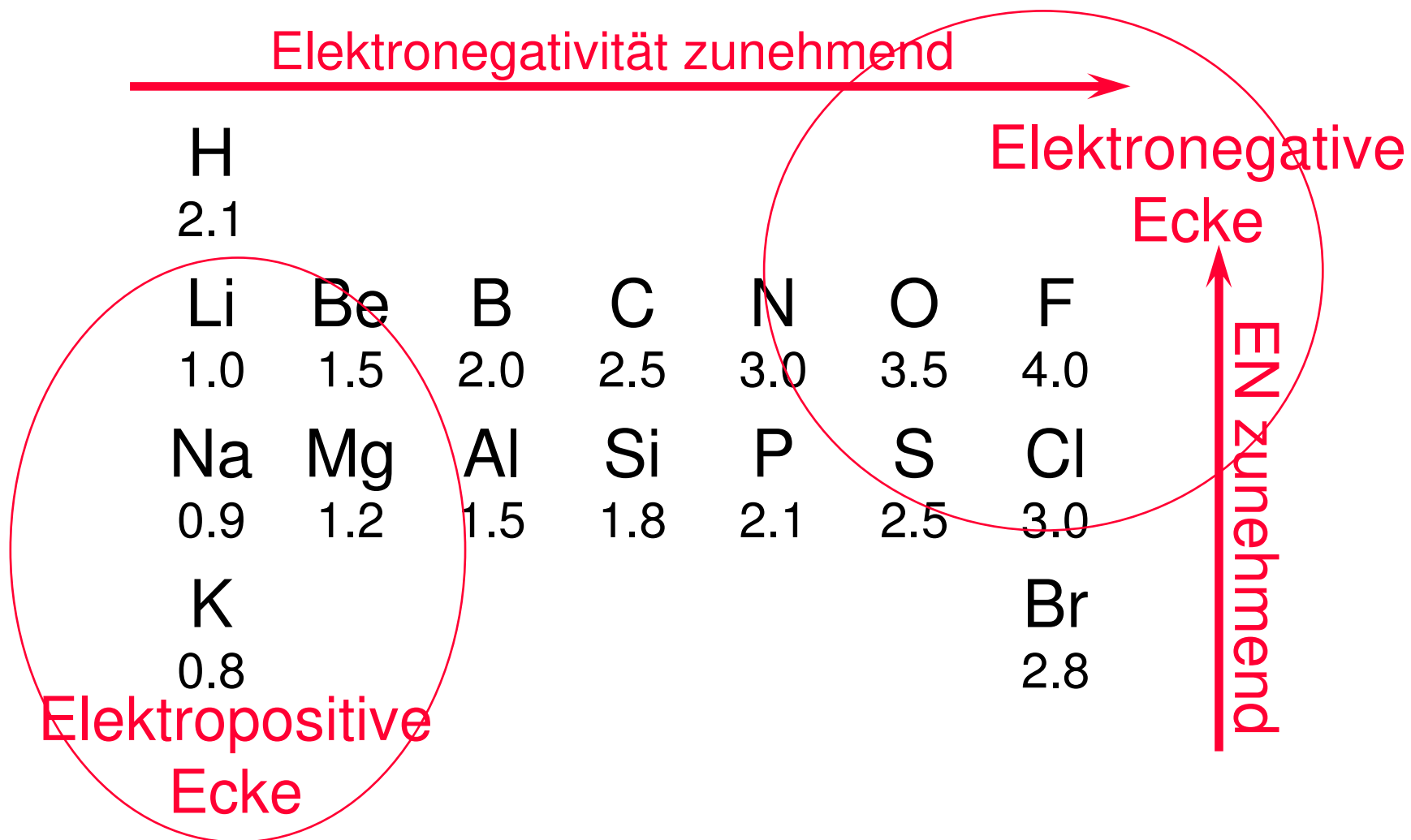
Induktive und mesomere Effekte

Tabelle. Induktive Effekte der wichtigsten Substituenten

Substituenten mit -I-Effekt	Substituenten mit +I-Effekt
$-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$	$-\text{MgX}, -\text{Li}$
$-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5-$	$-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$
$-\text{OH}, -\text{OR}$	
$-\text{NH}_2, -\text{NR}_2, -\text{NO}_2$	

Der Tabelle entnimmt man, dass **Alkylreste einen +I-Effekt** ausüben. Wenn dieser überraschende Effekt experimentell auch vielfach belegt ist (vgl. Acidität von Carbonsäuren und Basizität von Aminen), so harrt er noch einer befriedigenden Deutung.

Rel. Elektronegativität: ein Maß für die Anziehungskraft eines Atoms auf Elektronen



Resonanztheorie (Mesomerie)

- Dazu zählen Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen (das sind Doppelbindungen getrennt durch eine Einfachbindung) oder Moleküle mit einem Atom, das eine Elektronenlücke oder ein freies Elektronenpaar aufweist und zudem in Nachbarschaft zu einer Doppelbindung oder einem freien Elektronenpaar steht.
- Die mesomeren Grenzstrukturen werden mit einem doppelköpfigen Pfeil (\longleftrightarrow) verknüpft. Aber mit den zur Beschreibung chemischer Gleichgewichte dienenden Pfeilen (\rightleftharpoons) nicht verwechseln!

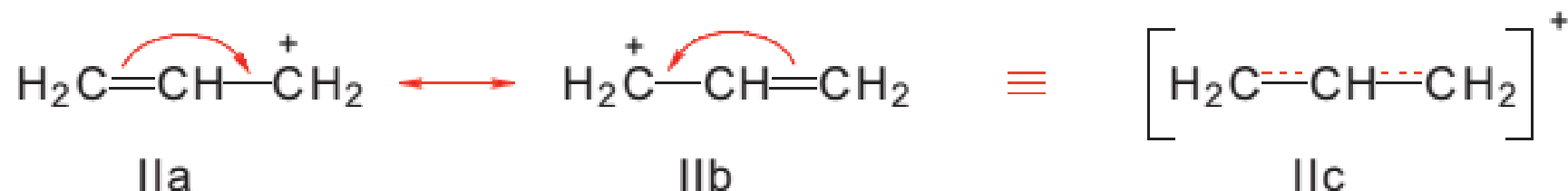


Resonanztheorie (Mesomerie)

- Ein grundlegendes Postulat der Resonanztheorie ist nun, dass einzelne **mögliche Lewis-Strukturen** eines Moleküls nicht die kompletten chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Moleküls wiedergeben, sondern erst **die Gesamtheit aller möglichen Lewis-Strukturen**.

Resonanztheorie (Mesomerie)

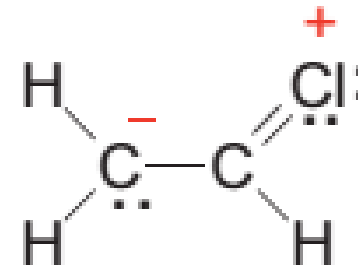
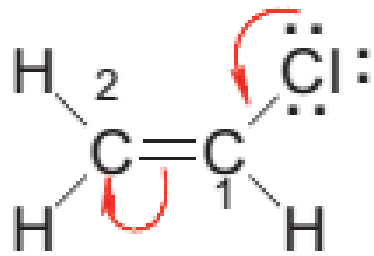
Allylkation (Propenylum Ion)



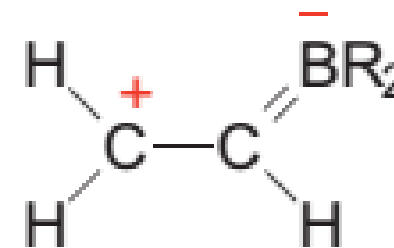
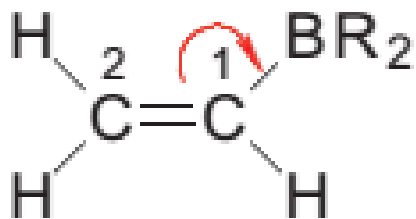
Die Elektronenverteilung **weder** durch **IIa** **noch** durch **IIb** richtig wiedergegeben, da laut Experiment die beiden C,C-Abstände gleich sind. Die Überlagerung beider Strukturen wird durch die mesomeren Grenzstrukturen **IIa** \leftrightarrow **IIb** oder durch **IIc** zum Ausdruck gebracht.

Resonanz: \longleftrightarrow gegenüber Gleichgewicht: \rightleftharpoons

Mesomerer Effekt (Resonanzeffekt)



Vinylchlorid
positiv, +M-Effekt



ein Vinylboran
negativ, —M-Effekt



Mesomerer Effekt

Mesomerer Effekt. Substituenten, die eine Elektronenlücke oder aber ein freies Elektronenpaar besitzen, überlappen mit unmittelbar benachbarten Doppelbindungen. Man nennt diese Erscheinung einen **mesomeren Effekt** (M-Effekt). Besitzt der Substituent ein freies Elektronenpaar, so gibt er Elektronen ab und zeigt damit einen +M-Effekt. Verfügt er über eine Elektronenlücke, so wirkt er elektronenanziehend und zeigt **einen –M-Effekt**.

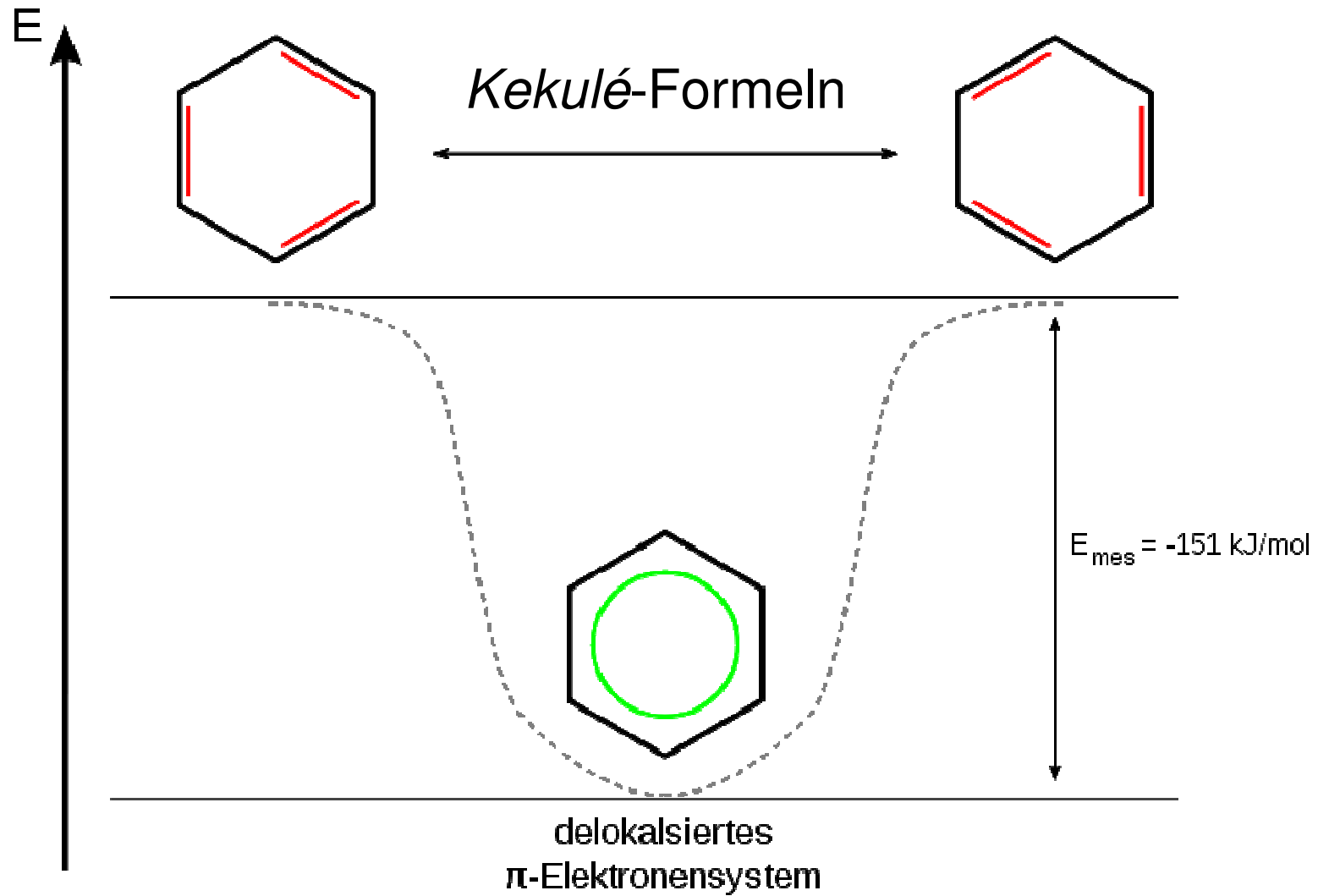
Zu den **Substituenten mit einem +M-Effekt** gehört das Chloratom. Der Substituent besitzt drei freie Elektronenpaare und kann deshalb Elektronen an eine unmittelbar benachbarte Doppelbindung abgeben. Dadurch erhält das Chloratom eine positive und das C-Atom in Position 2 eine negative Ladung:



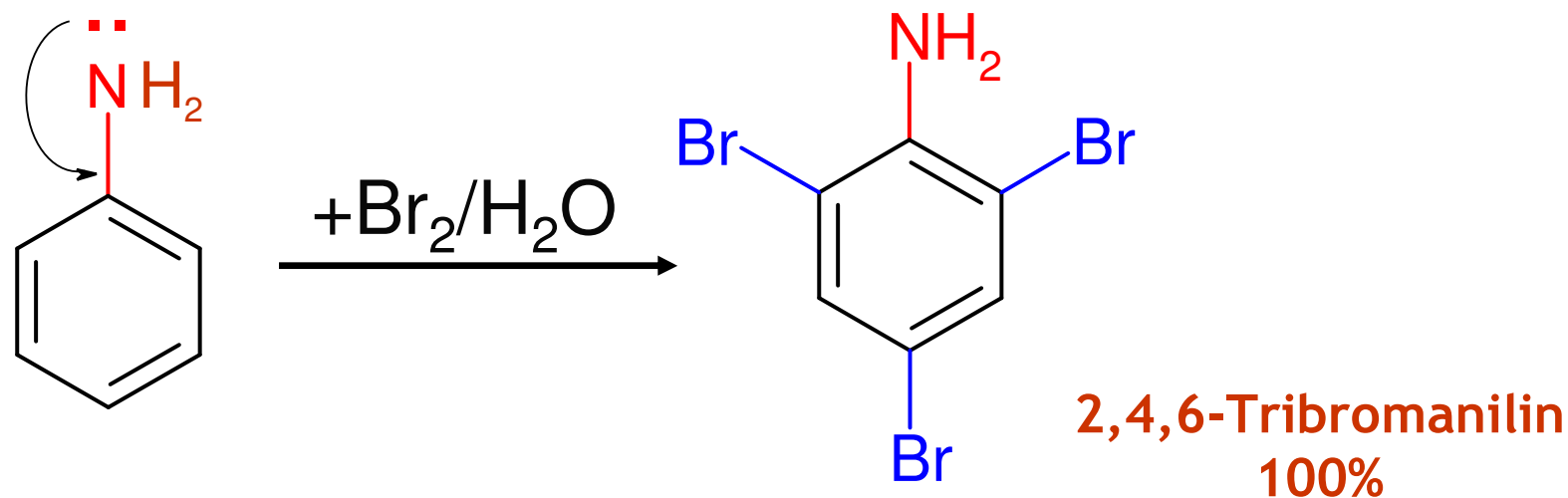
Der Resonanzeffekt des Erstsubstituenten (Mesomerer Effekt)

- Substituenten mit π -Bindungen und/oder freien p -Elektronenpaaren
- Wirkt über das π -Gerüst
- Vergrößerung des delokalisierten π -Systems
- Resonanzeffekte können aktivieren (+M-Effekt) oder deaktivieren (-M-Effekt)
- Resonanzeffekte können induktive Effekte übertreffen und umgekehrt

Benzol - Grenzstrukturen

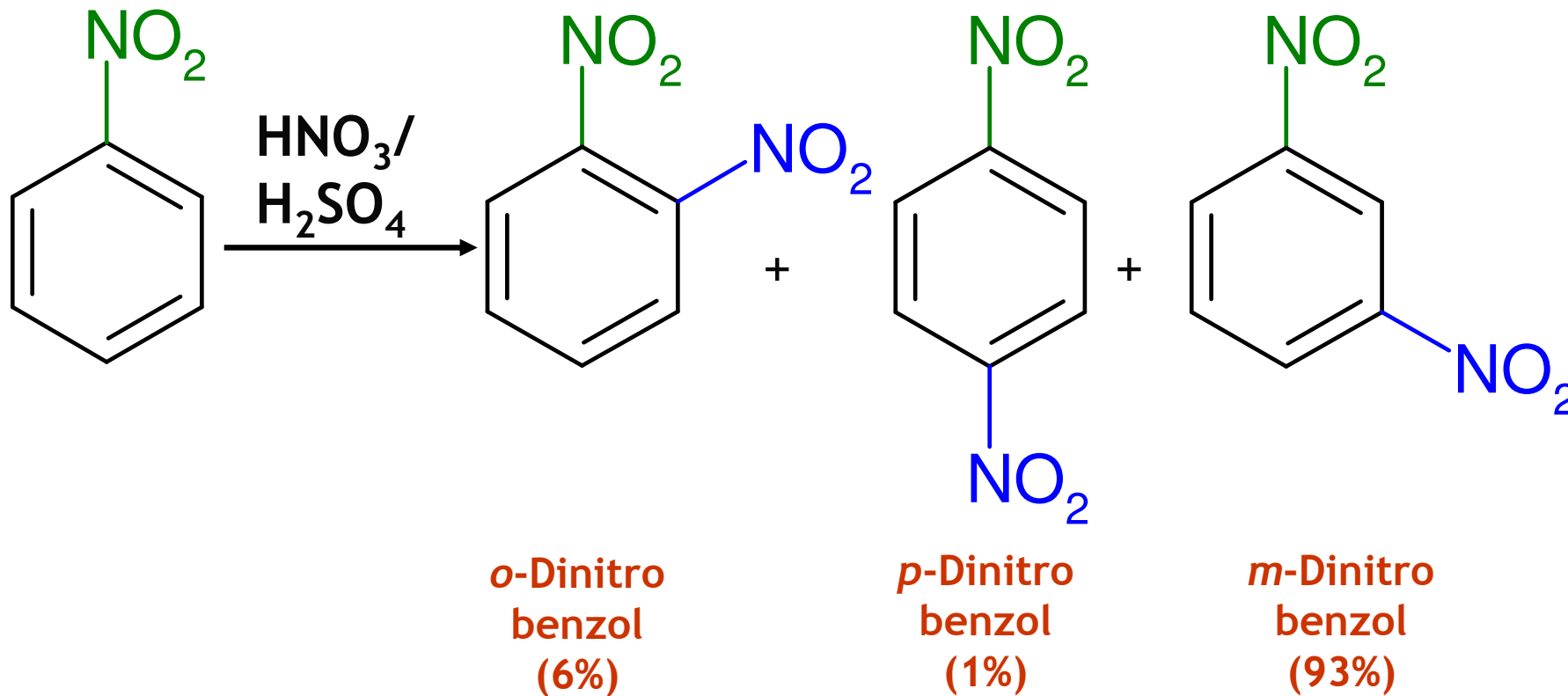


Der +M-Effekt von Anilin



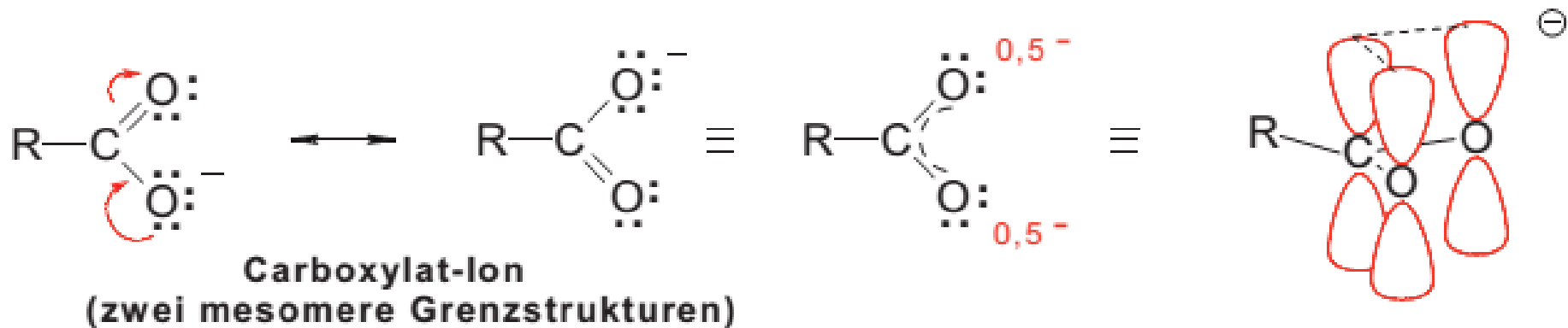
**+M-Effekt: *ortho/para*-dirigierend!
erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit!**

Die Nitro-Gruppe (-M-Effekt) : desaktivierend und *meta*-dirigierend bei S_E -Reaktionen



-M-Effekt: *meta*-dirigierend!
niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit!

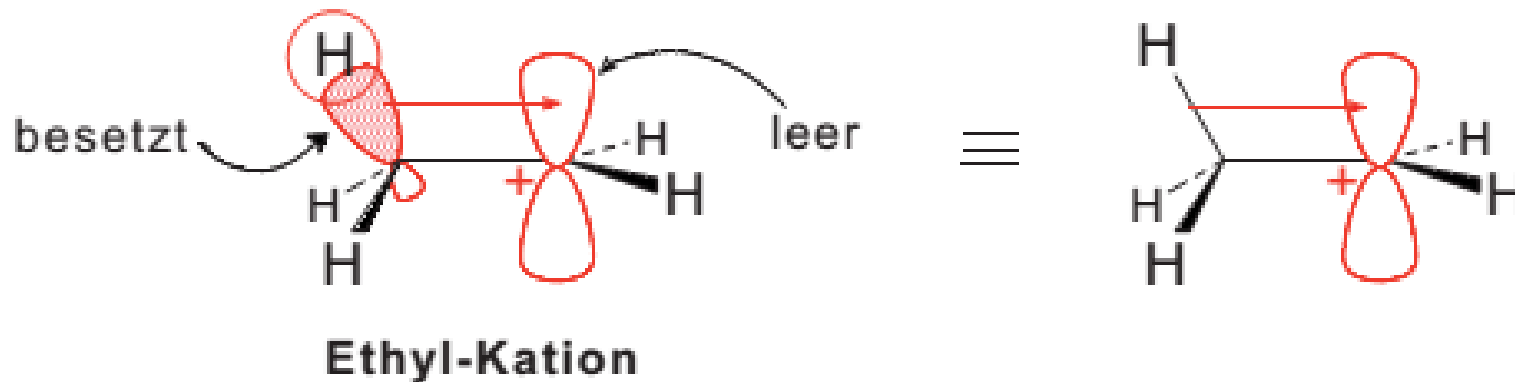
Carboxylat-Ion - Mesomerie



Dessen Ladung ist gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt.

Hyperkonjugation

(Effekt von *Nathan-Baker*)



- Die Zunahme der Stabilität durch Alkylgruppen wird z.T. auf den Elektronendonator-Effekt der Alkylgruppen zurückgeführt. Die C–H-Bindungen in α -Stellung können sich so ausrichten, dass sie in einer Ebene mit dem leeren p -Orbital stehen und σ -Elektronen an letzteres abgeben können. Deshalb: $+M$ -Effekt der Alkylgruppen.

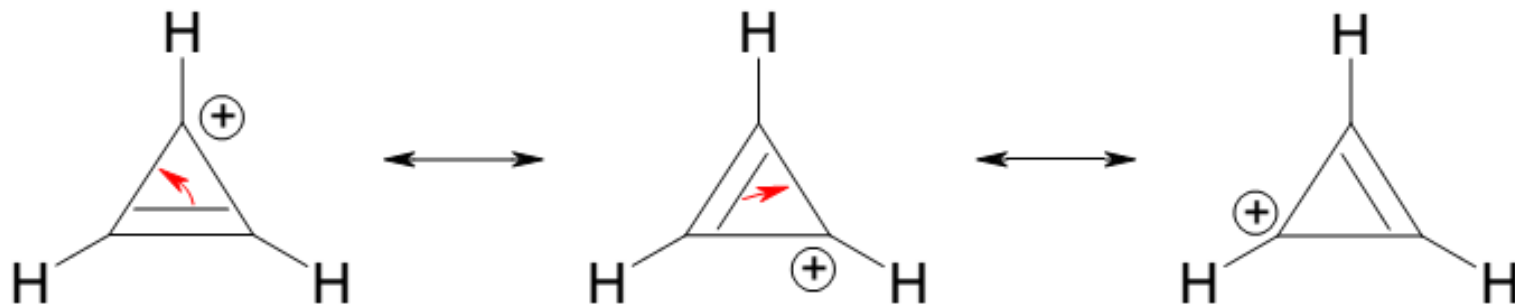
Aromatischer Zustand (Aromatizität)

Erkennungskriterien von Aromaten:

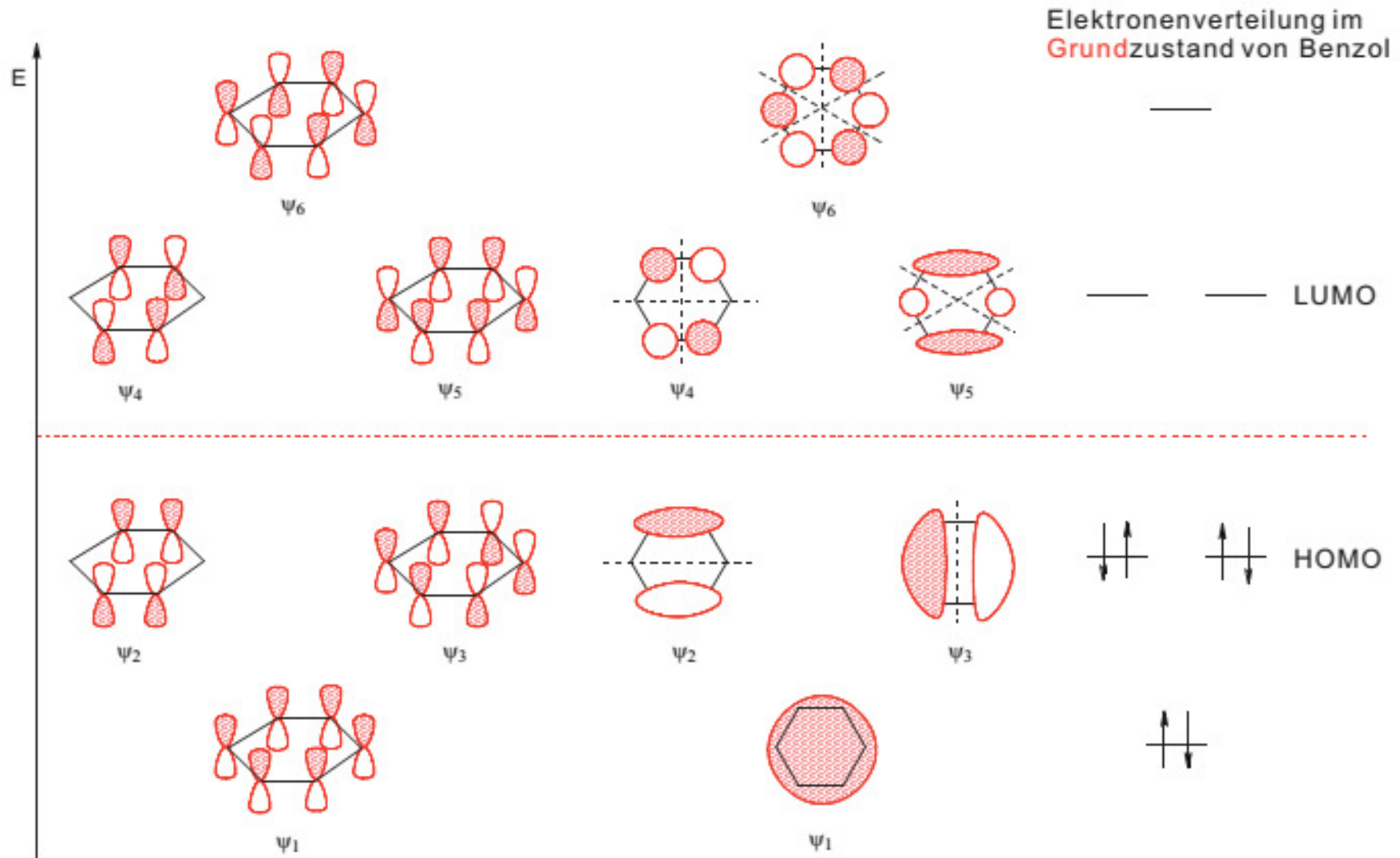
Bei Teilchen mit ebenem oder nahezu **ebenen Ring** und einer ringförmig **geschlossenen π -Elektronenwolke** liegt der aromatische Zustand vor. Zur Ausbildung eines solchen delokalisierten Elektronensystems sind insgesamt $4n + 2$ π -Elektronen mit $n = 0, 1, 2, \dots$ (Hückelsche Regel) erforderlich.

Das Cyclopropenylum-Kation ist der kleinstmögliche Aromat:

Beispiel: $n = 0 \rightarrow 2 \pi$ -Elektronen



Molekülorbitale in Benzol





Zusammenfassung

- Benzol ist ungewöhnlich stabil. Die Hydrierungswärme ist um 150 kJ/mol kleiner als für ein cyclisches Trien zu erwarten.
- Benzol besteht aus sechs identischen Ringbindungen.
- Die Bindung im Benzolring lässt sich durch die mesomeren Grenzstrukturen **la** und **lb** oder durch die delokalisierten Molekülorbitale ψ_1 bis ψ_6 beschreiben.
- Bei der Formulierung von Reaktionen werden stets mesomere Grenzstrukturen verwendet, welche die Anzahl der π -Elektronen im Benzolring oder in einer σ -Zwischenstufe besser erkennen lassen.