

## Charakteristika chemické vazby, indukční a mesomerní efekt.

### Charakteristika chemické vazby

V organických sloučeninách, podobně jako v anorganických se vyskytují různé *typy chemických vazeb* – kovalentních i koordinačně kovalentních. Tyto vazby mohou být dále nepolární, polární nebo iontové.

Vazba nepolární – vazebný elektronový pár (největší elektronová hustota) je uprostřed mezi vázanými atomy, elektrický náboj je mezi nimi rovnoměrně rozdělen. Vazba je tvořena stejnými atomy nebo atomy se stejnou nebo málo odlišnou elektronovou afinitou (elektronegativitou) –  $0 \leq \Delta X \leq 0,4$ . Např.: vazby H–H, C–C, Cl–Cl, O=O, N≡N, C–H atd.

Látky s nepolárními a jednoduchými molekulami (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> apod.) jsou za normálních podmínek většinou plyny. Nepolární kapaliny (např. CS<sub>2</sub>, benzen) mají nízký bod varu, pevné látky snadno tají, často sublimují, mezi molekulami působí slabé van der Waalsovy síly (I<sub>2</sub>, pevný CO<sub>2</sub>). Víceatomové molekuly s nepolární vazbou jsou zpravidla pevné, někdy krystalické látky s vysokým bodem tání (C<sub>n</sub>- diamant, grafit, S<sub>8</sub>-síra, P<sub>4</sub>-fosfor). Mnohé jsou rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech.

Vazba polární – příčinou polarizace vazeb je rozdíl elektronegativit  $\Delta X$  vázaných atomů ( $0,4 < \Delta X < 1,7$ ). Atom z větší elektronegativitou více přitahuje vazebné elektrony a stává se tak těžištěm částečného záporného náboje  $\delta^-$ . Druhý atom s nižší elektronovou afinitou je těžištěm částečného kladného náboje  $\delta^+$ . Směr posunu elektronů vyznačíme šipkou nebo částečnými náboji. Např.: C←H, Cl←C, O←H, N←H čili  
 $C^{\delta^-}-H^{\delta^+}$ ,  $Cl^{\delta^-}-C^{\delta^+}$ ,  $O^{\delta^-}-H^{\delta^+}$ ,  $N^{\delta^-}-H^{\delta^+}$

Útvar složený z rozdílně elektricky nabitých a mezi sebou vázaných atomů se nazývá *dipól*.

Polaritu chemické vazby vystihuje tzv. dipólový moment  $\mu$ , který je dán vztahem

$$\mu = Q \cdot l, \text{ kde } Q \text{ je velikost částečného náboje } \delta \text{ (jednotka coulomb - C)}$$

$l$  je vzdálenost vázaných atomů (jednotka metr - m).

Čím větší je dipólový moment vazby, tím větší je polarita vazby a obráceně.

Dipólový moment je vektor, tzn., že má svou velikost a směr. Ten zapisujeme šipkou, orientovanou ve směru posunu elektronů, tj. od kladného k zápornému atomu. Dipólový moment  $\mu$  vyjadřujeme v jednotkách *coulomb metr* (C.m) nebo starších jednotkách – *debye* – (značíme D). Mezi těmito jednotkami platí vztah  $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ .

U dvouatomových molekul se polarita molekuly kryje s polaritou vazby. Pro *víceatomové molekuly*, v nichž je více vazeb, je *výsledný dipólový moment dán vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb*. Z toho plyne, že výsledná polarita sloučeniny a odpovídající dipólový moment závisí nejen na velikosti  $\mu$  jednotlivých vazeb, ale i na jejich prostorové orientaci (strukturu sloučeniny). Proto např. molekuly CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub> nejsou polární (jejich  $\mu = 0 \text{ D}$ ) i když vazby C–H a C–Cl jsou polární a  $\mu_{C-H}$  i  $\mu_{C-Cl} > 0$ . Dipólový moment sloučenin určujeme experimentálně. Dipólové momenty některých látek jsou uvedeny níže:

<i>sloučenina</i>	<b>D</b>	<b>10<sup>30</sup> C m</b>	<i>sloučenina</i>	<b>D</b>	<b>10<sup>30</sup> C m</b>
<b>NaCl</b>	9,0	30,02	<b>CCl<sub>4</sub></b>	0	0
<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	1,87	6,24 C m	<b>CH<sub>4</sub></b>	0	0
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,85	6,17 C m	<b>CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub></b>	0	0
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	1,70	5,67 C m	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	0	0
<b>NH<sub>3</sub></b>	1,47	4,90 C m	<b>BF<sub>3</sub></b>	0	0

Látky s polárními molekulami jsou za normálních podmínek kapaliny (CH<sub>3</sub>Cl) s nízkým bodem varu nebo snadno zkapalnitelné plyny (NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>). Pevné látky mají nízký bod tání. Některé polární látky obsahující vazby F–H, O–H, N–H (HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) mohou vytvářet vodíkové vazby a dochází k asociaci molekul těchto látek – (HF)<sub>n</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. Tyto látky jsou kapaliny na rozdíl od látek, které nepodléhají asociaci (H<sub>2</sub>S, HCl) a jsou většinou plyny.

Silně polární látky jsou dobře rozpustné v polárních rozpouštědlech (např. voda), nepolární látky se ve vodě nerozpouští, rozpouští se v nepolárních rozpouštědlech (benzen, tetrachlormethan, sirouhlík). Při rozpouštění ve vodě dochází zpravidla k ionizaci (elektrolytické disociaci). Roztoky těchto látek jsou proto elektricky vodivé (elektrolyty, např. kyseliny).

Látky s nepolárními i polárními vazbami a molekulami tvoří převážnou část všech organických sloučenin. Vyplývá to především z kvalitativního zastoupení prvků v organických sloučeninách. Jsou to z velké části prvky nekovové, zejména uhlík, vodík, kyslík, dusík a halogeny, dále fosfor, síra. Kovové prvky, umožňující tvorbu iontové vazby, jsou v organických sloučeninách zastoupeny velmi málo.

Vazba iontová – je extrémně polarizována vazba kdy posun vazebných elektronů je zcela ve směru elektronegativnějšího prvku a jednotlivé atomy vytváří ionty s celkovým násobkem náboje. Tato situace nastává tehdy, je-li  $\Delta X > 1,7$  a jeden z vázaných atomů kov. Příkladem takové vazby je např.  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  chlorid sodný,  $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$  oxid vápenatý,  $-\text{O}^-\text{Na}^+$  hydroxidy, soli karb. kys., alkoholáty, fenoláty,  $\text{C}^{4-}\text{Ca}^{2+}$  karbid vápenatý.

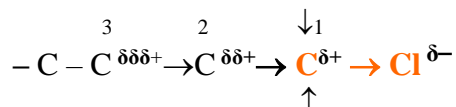
Sloučeniny s iontovou vazbou za normálních podmínek jsou pevné látky, mají zpravidla krystalickou strukturu, poměrně vysoký bod tání, jsou tvrdé a křehké. Pokud jsou rozpustné ve vodě – disociují, jejich roztoky jsou dobrými elektrolyty.

### Indukční a mesomerní efekt.

#### Indukční (induktivní) efekt

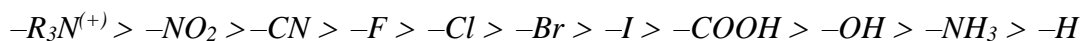
Polární vazba je jedním z důležitých reaktivních center v molekule organické sloučeniny. Jednak sama má rozdělený elektrický náboj a jednak vyvolává trvalou polaritu vazeb sousedních. Tento vliv označujeme jako indukční efekt. Částice (prvek nebo skupina), která způsobuje polaritu vazby, působí na  $\sigma$  elektrony sousední vazby tak, že je od sebe odpuzují (kladný indukční efekt  $+I$ ) nebo je k sobě přitahují (záporný indukční efekt  $-I$ ). S rostoucí vzdáleností od polární vazby jeho účinnost klesá. Proto se uplatňuje především u vazeb, které přímo sousedí danou polární vazbou. Obecně lze znázornit tyto posuvy následovně:

#### $-I$ (záporný indukční efekt)



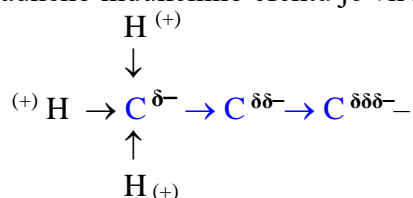
Polární vazba  $\text{C} - \text{Cl}$  způsobuje posun  $\sigma$  elektronů na vazbě  $\text{C} - \text{C}$  mezi 1. a 2. uhlíkem, příp. mezi 2. a 3. uhlíkem atd., příp. na dalších vazbách vycházejících z 1. uhlíku, při čemž velikost tohoto posunu klesá s rostoucí vzdáleností od vazby  $\text{C} - \text{Cl}$ . Proto klesá i velikost částečného náboje na jednotlivých uhlících a  $\delta\delta\delta+ < \delta\delta+ < \delta+$ .

Záporný indukční efekt  $-I$  způsobují ty atomy či skupiny, které elektrony přitahují. Jsou to hlavně:



#### $+I$ (kladný indukční efekt)

Příkladem kladného indukčního efektu je vliv skupiny  $\text{CH}_3$  na další vazbu  $\text{C} - \text{C}$

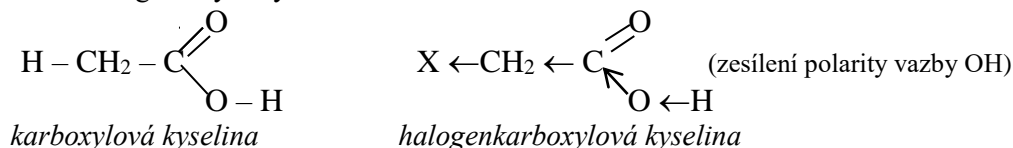


Tři polární vazby  $\text{H} - \text{C}$  (vazba  $\text{H}-\text{C}$  je velmi slabá,  $\Delta X = 0,4$ ,  $\mu = 0,3 \text{ D}$ ) vytváří na atomu uhlíku methylové skupiny záporný náboj a způsobuje posun  $\sigma$  elektronů v sousedních vazbách  $\text{C}-\text{C}$ . Velikost tohoto posunu rovněž klesá s rostoucí vzdáleností od skupiny  $\text{CH}_3$ .

Kladný indukční efekt  $+I$  způsobují ty atomy či skupiny, které elektrony odpuzují. Jsou to hlavně:  $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{CH}_2-\text{CH}_3 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$

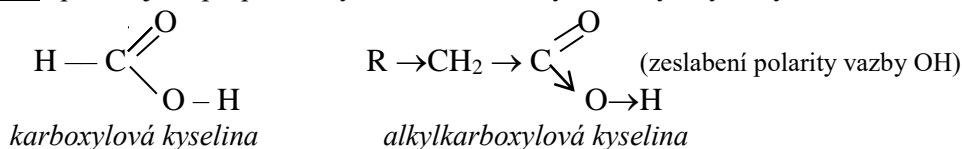
### Uplatnění indukčních efektů

Záporný indukční efekt způsobuje např. zvýšení síly halogenkarboxylových kyselin oproti odpovídajícím základním organickým kyselinám.



Přítomnost halogenu v radikálu karboxylové kyseliny způsobuje snížení elektronové hustoty na C atomu ve skupině  $-\text{COOH}$  a vyvolává posun elektronů také c OH skupině karboxylu. Tyto elektronové posuny **zvýší** polaritu vazby O–H a umožní snazší uvolnění vodíkového protonu. Důsledkem je snadnější disociace vodíkového atomu (protonu) a tím větší síla kyseliny. Zvýšení kyselosti je úměrné velikosti a intenzitě vzrůstu polarity vazby O–H, tedy elektronegativitě halogenu, počtu atomů halogenu a jejich vzdálenosti od karboxylu. Proto : kyselina octová ( $K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ) je slabší než kyselina chloroctová ( $K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$ ), kyselina chloroctová je slabší než kyselina fluoroctová ( $K_a = 2,6 \cdot 10^{-3}$ ) nebo trifluoroctová ( $K_a = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ). Kyselina 2-chlorpropanová je silnější než kyselina 3-chlorpropanová.

Kladný indukční efekt způsobuje např. pokles kyselosti v řadě alkykarboxylových kyselin



Kladný indukční efekt způsobený přítomností radikálu R na C atomu karboxylu kyseliny způsobuje zvýšení elektronové hustoty na C atomu  $-\text{COOH}$  skupiny a na kyslíku OH skupiny karboxylu. To se projeví zeslabením polarity vazby mezi kyslíkem a vodíkem ve skupině OH. Důsledkem je menší (slabší) disociace vodíkového atomu (protonu) a tím i menší síla kyseliny. Snížení kyselosti je úměrné oslabení polarity O–H vazby, tedy povaze radikálu. Proto:

a) síla organických kyselin klesá v řadě – kys. mravenčí, octová, propionová, máselná atd. Dále kyselina propanová (propionová) je silnější než kyselina 2-methylpropanová (isomáselná) a ta je slabší než kys. 2,2-dimethylpropanová (pivalová).

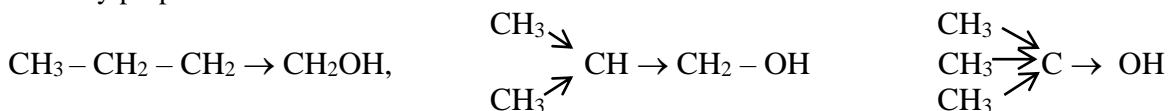


nebo

b) voda je silnější kyselinou než alkohol ( $\text{p}K_{(\text{H}_2\text{O})} \approx 14$ ,  $\text{p}K_{(\text{alkoholu})} \approx 16$ ). Alkylové skupiny působí kladným indukčním efektem na vazbu O–H skupiny, snižují polaritu této vazby a proto schopnost disociace vodíku v alkoholu je slabší než ve vodě.



c) klesá reaktivita vodíkového atomu OH skupiny v řadě butan-1-ol, 2-methylpropan-1-ol a 2-methylpropan-2-ol.



Příčinou je směrem zleva doprava klesající polarita vazby O–H.

Indukční efekt usnadňuje nebo znesnadňuje u nasycených sloučenin štěpení některých vazeb. U nenasycených sloučenin ovlivňuje posun pohyblivých elektronů  $\pi$  jedním směrem a určuje tak průběh adičních reakcí na násobné vazby např.  $\text{CH}_2 = \text{CH} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



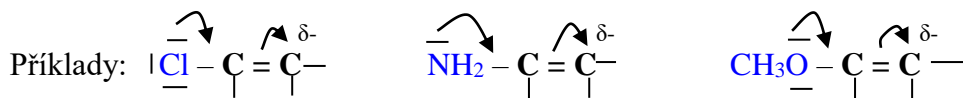
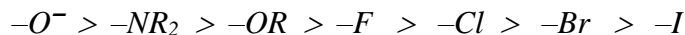
### Mesomerní efekt

Trvalý posun elektronů (ve vazbě) může být vyvolán také u nenasycených sloučenin, jsou-li v přímém sousedství jejich násobné vazby atomy nebo skupiny atomů s volnými

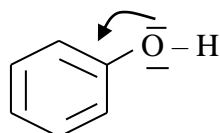
elektronovými páry nebo s násobnými vazbami.  $\pi$  elektrony uvažované násobné vazby jsou těmito atomy nebo skupinami buď odpuzovány - *kladný mesomerní efekt*,  $+M$  nebo odčerpávány (přitahovány) - *záporný mesomerní efekt*,  $-M$ .

#### Kladný mesomerní efekt, $+M$

způsobují atomy nebo skupiny atomů, které obsahují volný elektronový pár. Jejich účinek klesá v řadě



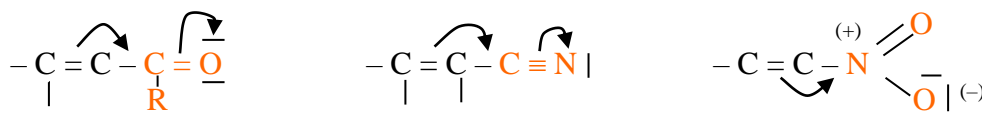
Kladný mesomerní efekt způsobuje např. zvýšení kyselosti fenolů ve srovnání s alkoholy.



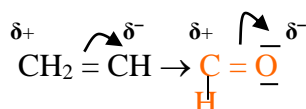
Interakcí volných elektronů (elektronových párů) kyslíku s  $\pi$  elektrony benzenového jádra se zmenšuje elektronová hustota na kyslíkovém atomu, což usnadňuje odštěpení vodíkového protonu

#### Záporný mesomerní efekt, $-M$

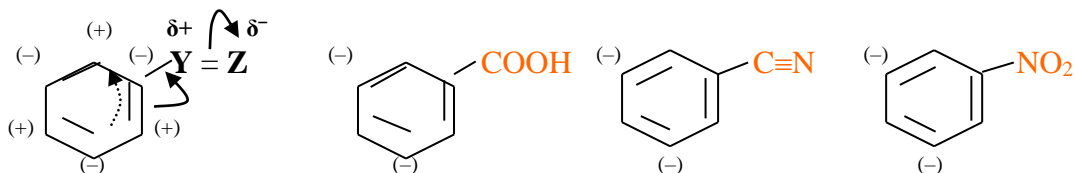
vyvolávají ty skupiny atomů, která elektrony  $\pi$  elektrony sousedních vazeb odčerpávají. K těmto skupinám patří skupina karboxylová  $>C=O$ , nitrilová  $-C\equiv N$ , nitroskupina  $-NO_2$  apod.



Jako příklad lze uvést posuv elektronů v molekule akroleinu

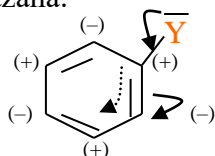


Účinek mesomerního efektu se velmi zřetelně projevuje při elektrofilních substitucích probíhajících na benzenových jádrech. Skupiny vyvolávající  $+M$  efekt elektrony benzenového jádra odčerpávají (ob. ozn.  $Y=Z$ ), způsobují vznik záporného částečného elektrického náboje na C atomu jádra, na který je tato skupina vázána. Na sousedních uhlíkových atomech se objeví náboje opačné.



Tyto skupiny, které vyvolají záporný elektrický náboj v polohách 3 a 5 se označují jako substituenty 2. řádu a řídí substituci na benzenovém jádře do polohy 3 a 5 (*meta*-polohy).

Skupiny vyvolávající  $-M$  efekt elektrony do benzenového jádra dodávají (ob. ozn.  $\bar{Y}$ ), způsobují vznik kladného částečného elektrického náboje na C atomu jádra, na který je tato skupina vázána.



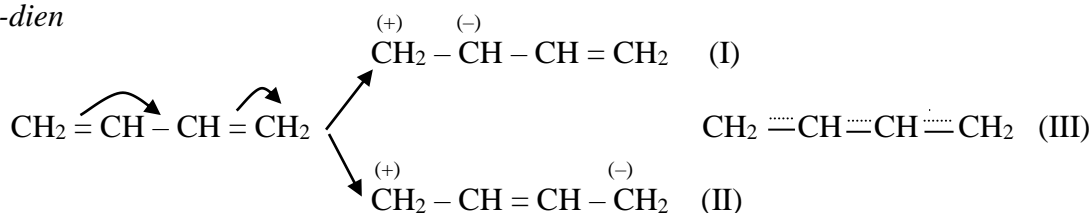
Y je např. halogen, skup.  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-OR$  apod.

Tyto skupiny, které vyvolají záporný elektrický náboj v polohách 2, 4 a 6 se označují jako substituenty 1. řádu a řídí substituci na benzenovém jádře do polohy 2, 4 a 6 (*orto- a para-*polohy).

Indukční a mesomerní efekty mohou a nemusí působit stejným směrem. Působí-li tyto efekty proti sobě, převládne ten silnější. Např. u kyseliny benzoové je zvýšení kyselosti oproti kyselině octové způsobeno převládajícím indukčním efektem fenylové skupiny nad mesomerním efektem karboxylu.

Vzájemné ovlivňování konjugovaných vazeb čili mesomerní efekt se vyskytuje a je velmi významný i u některých uhlovodíků s konjugovanými dvojnými vazbami jako je buta-1,3-dien nebo benzen. V molekule dochází k posunu elektrického náboje, změnám vazebných délek a změně (uvolnění) energie (tzv. mesomerní, delokalizační nebo rezonanční)\*. Tato skutečnost má následně vliv na průběh reakcí na těchto systémech.

*buta-1,3-dien*



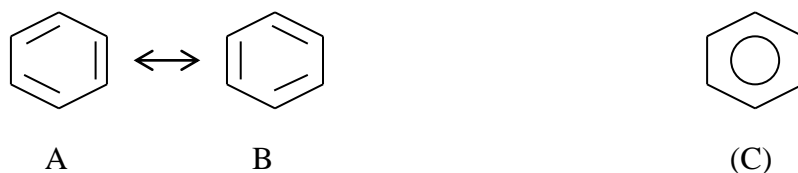
\* Je to rozdíl mezi energií vazeb vypočítanou teoreticky a energií vazeb zjištěnou experimentálně.

Struktury I a II znázorňují možné rozložení nábojů v molekule za různých podmínek a vysvětlují možný průběh elektrofilní adice 1,2 nebo adice 1,4. Obě adice (např. adice Br<sub>2</sub>) probíhají v nadbytku butadienu. Adice 1,2 probíhá při nízké teplotě, vyšší teplota a polární prostředí (alkoholy) podporují adici 1,4. Struktura III představuje vazby, vzniklé vzájemnou interakcí konjugovaných dvojných vazeb. Měření jednotlivých vazeb potvrdilo předpoklad, že dvojně vazby se prodloužily (dvojně vazby mezi C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub> jsou 137 pm a jednoduché vazby se zkrátily (jednoduchá vazba mezi C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub> je 147 pm) ve srovnání s délkami samotných vazeb. Snížila se rovněž energie molekuly.

Za předpokladu, že délka konjugovaného řetězce bude delší, rozdíly mezi dvojnou a jednoduchou vazbou se budou zmenšovat a u velmi dlouhého řetězce zcela zmizí.

*benzen*

Cyklická struktura benzenu a současně konjugované dvojně vazby umožňují dokonalou konjugaci, vzájemné ovlivňování a rovnoměrný posun vnitřních π elektronů po cyklu. V důsledku toho zaniká rozdíl mezi jednoduchými a dvojnými vazbami (délka vazby mezi C atomy v benzenu je 139 pm). Mesomerní energie benzenu činí asi 150 kJ/mol. Všechny vazby i všechny C atomy jsou naprosto rovnocenné. Mezi používané mesomerní struktury (A, B) benzenu patří tyto:



Ani jedna z uvedených struktur nevyjadřuje skutečný stav, který je někde mezi uvedenými strukturami, proto byla navržena struktura, vyjadřující rovnoměrné rozložení π elektronů po cyklu rovnocennost vazeb i jednotlivých atomů (C). Tento ideálně energeticky vyrovnaný stabilní stav a tím i posun π elektronů v jádře lze narušit dodáním energie (zvýšená teplota, záření) nebo působením některých činidel (např. při elektrofilní substituci na benzenovém jádře). Jsou-li na jádře vázány jiné než vodíkové atomy nebo skupiny, rovnoměrné rozložení π elektronů v jádře je narušeno. Tím je narušena i stabilita jádra, zvýší se jeho energie, proto homology i deriváty benzenu jsou daleko reaktivnější než benzen samotný.

### Polarizovatelnost vazby

Indukční a mesomerní efekty způsobují trvalé posuny elektronů v molekulách sloučenin. Je-li sloučenina v určitém prostředí mohou se uplatnit na vazbě dodatečné vlivy způsobené elektrostatickým působením nabitých částic tohoto prostředí. Tím se může rozdělení nábojů původní vazby změnit – zvýšit nebo snížit. Tyto vlivy jsou dočasné a označují se názvem *polarizovatelnost vazby*. Může proto prostředí do značné míry ovlivnit reaktivitu různých sloučenin.

### Závěr

Znalost energetických poměrů a rozložení nábojů v molekule organických sloučenin umožňuje určit reaktivitu sloučeniny a mechanismus průběhu chemických reakcí. Pochopení vlivů způsobujících dočasný nebo trvalý posun elektronů ve vazbách umožňuje dostatečně přesný kvalitativní odhad reaktivity sloučeniny a výklad mnoha fyzikálních vlastností.