

1. Induktive Effekte innerhalb der Carboxylgruppe

Je nach Elektronegativität eines *Substituenten* (= *anhängende Gruppe*) kann er die Elektronendichte am C-Atom erniedrigen oder erhöhen. Auch das C-Atom selbst, kann seinerseits Elektronendichte von anderen anhängenden Gruppen abziehen oder Elektronendichte weiterreichen.

Halogene und Sauerstofffunktionen an einem C-Atom besitzen eine elektronenziehende Wirkung, sie erniedrigen die Elektronendichte des C-Atoms. Sie besitzen damit einen **negativen induktiven Effekt (-I-Effekt)**. Damit hängt zusammen, dass die Carboxylgruppe zur Abspaltung des H-Atoms als H^+ neigt. Die Carboxylgruppe besitzt also saure Eigenschaften. So handelt es sich bei den Alkansäuren (Carbonsäuren) um Säuren, also um Verbindungen, die zur Abspaltung von H^+ neigen.

2.1 Die Carboxylgruppe neigt zur Protonenabspaltung. Sie ist also sauer (acide). Formulieren Sie die Protolyse-Reaktion einer Carbonsäure (R-COOH) in Wasser in Strukturformeln.

Der -I-Effekt des =O-Atoms der Carboxylgruppe polarisiert das C-Atom positiv, das heißt, zieht von ihm Elektronendichte ab. Das positiv polarisierte C-Atom zieht nun selbst Elektronendichte von der anderen anhängenden Gruppe ab. In diesem Fall wird die Elektronendichte von der Bindung zum O der OH-Gruppe abgezogen. Dieses wiederum zieht Bindungselektronen von der Bindung zum H ab: Die O-H-Bindung wird durch diese Effekte letztendlich noch polarer, als die Elektronegativitätsdifferenz erwarten lässt. Dies führt dazu, dass die OH-Bindung leicht *heterolytisch* gespalten werden kann. **Während die isolierte Hydroxylgruppe von Alkoholen kaum die Tendenz zeigt, H^+ abzugeben, ist die OH-Gruppe der Carboxylgruppe aufgrund der negativen induktiven Effekte von =O sauer!**

Schema (Strukturformel mit induktiven Pfeilen):

2. Ein Überblick über weitere induktive Effekte

- Nicht nur O-Atome, sondern auch andere *elektronegative Substituenten* besitzen einen *negativen induktiven Effekt* auf ein C-Atom, und ziehen somit Elektronendichte von dort ab. Je höher die Elektronegativität und desto mehr dieser Gruppen anhängen, desto stärker fällt der -I-Effekt aus.
- Alkyl-Substituenten, erhöhen die Elektronendichte eines Kohlenstoffatoms und besitzen damit einen **positiven induktiven Effekt (+I-Effekt)**.

1.1a). Welche der folgenden Substituenten besitzen ein +I-Effekt oder ein -I-Effekt auf das angegebene C-Atom (jeweils links)?

Zeichnen Sie dies mit Pfeil ein. Die Stärke des induktiven Effekts, mit der Dicke/Stärke des Pfeils andeuten.

- a) C — C(CH₃)₃ b) C — Cl c) C — OH d) C — F e) C — CH₃
 f) C — CH₂ — CH₃ g) C — CH(CH₃)₂ h) C — OCH₃ i) C — COOH j) C — Br

3. Acidität der Carbonsäuren (Alkansäuren) im Vergleich

3.1 Acidität im Verlauf der homologen Reihe der Alkansäuren. [mit Lehrer ausfüllen]

Strukturformeln der ersten Vertreter der homologen Reihe: Säurestärke [Schwellpfeil oder Zahlenangaben] Begründung

3.2 Ergänzen Sie die Strukturformeln. Erklären Sie die Säurestärke.

Monochlorethansäure	Dichlorethansäure	Trichlorethansäure

zunehmende Säurestärke

Erklärung:

4. Ordnen Sie folgende Moleküle nach steigender Säurestärke (Acidität). Propansäure, 2-Brompropansäure, 3-Brompropansäure, Propanol, 2-Chlorpropansäure, 2,2-Dichlorpropansäure, Butansäure

4. Zweiter Grund für die Acidität der Carboxylgruppe - Mesomerie

Das entstehende Säurerestion (Carboxylat-Ion) kann seine negative Ladung durch Mesomerie über die beiden O-Atome der Carboxylgruppe delokalisieren. Jedes O-Atom trägt 0,5 negative Ladungen! Beiden CO-Bindungen sind 1,5-fach-Bindungen!

Mesomere Grenzformeln des Carboxylat-Ions:

Eine solche **Delokalisation von Ladungen** ist energetisch günstiger als *lokalisierte Ladungen*, weil hier die überschüssige Elektronendichte gleichmäßiger verteilt wird. Die Ausbildung entsprechender Strukturen ist deshalb energetisch leichter möglich.

Gegenbeispiel: Die Acidität der Alkohole ist unbedeutend

Im Gegensatz zu den Carbonsäuren, gelingt die Protonenabspaltung aus der isolierten Hydroxylgruppe von Alkoholen nur mit extrem starken Basen, also mit Reaktionspartnern mit einer sehr großen Tendenz zur H^+ -Aufnahme. Hierfür gibt es zwei Gründe:

Es fehlen negative induktiver Effekte innerhalb des Alkohol-Moleküls

Das Alkoholat-Ion ($R-CH_2-O^\ominus$) wird nicht über Mesomerie stabilisiert, die negative Ladung ist nur auf dem O-Atom *lokalisiert*.