Induktive Effekte und Mesomerie erklären warum Carbonsäuren sauer sind TO

CC BY NC SA
↓: laborberufe.de

1. Induktive Effekte innerhalb der Carboxylgruppe

Sauerstoff- und Halogenatome sind Substituenten *(= anhängende Gruppe)* mit hohen Elektronegativitäten. Sie beträgt bei Chlor (Cl) beispielsweise EN = ……., bei sogar Fluor (F) EN = …… und bei Sauerstoff (O) EN = ……. . Sind solche Atome an einem C-Atom gebunden, so ziehen sie die Bindungselektronen zum C-Atom stark zu sich. Die Elektronendichte am C-Atom wird dadurch erniedrigt und das C-Atom besitzt deshalb einen Elektronenmangel. Solche Substituenten, die die Ladungsdichte eines C-Atoms erniedrigen werden als Substituenten mit **negativem induktiven Effekt (-I-Effekt)** oder *elektronenziehenden Effekt* bezeichnet.

Das betroffene C-Atom kann den Elektronenmangel seinerseits etwas kompensieren (= ausgleichen), indem es von weiteren anhängenden Gruppen nun selbst Elektronendichte abzieht. Der Effekt pflanzt sich also über einige Atome hinweg fort.

Beispiel Carboxylgruppe

[mit Lehrkraft: Zeichnung ergänzen]

Der negative induktive Effekt (-I-Effekt) des =O-Atoms führt zum Abzug von Elektronendichte aus dem C-Atom. Dadurch wird das C-Atom positiv polarisiert und besitzt nun ein Elektronenmangel. Das 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 eh schon erwarten lässt. Dies führt dazu, dass die OH-Bindung leicht *heterolytisch* (gr. hetero = 'ungleich', gr. Lyse = 'Spaltung') gespalten werden kann: Bei der Spaltung verbleibt das gesamte Elektronenpaar beim O-Atom, es spaltet sich nur das nackte H^+ (Proton) ab. Dadurch wird der Elektronenmangel beseitigt.

Verbindungen die leicht Protonen (H^+) abspalten und an Reaktionspartner abgeben, werden als **Säuren** oder **Protonendonatoren** (lat. *donare* = ‚geben') bezeichnet. Insgesamt besitzt die Carboxylgruppe also saure Eigenschaften und neigt somit zur Abgabe von H^+ an Reaktionspartner.

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

MERKE: 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!

Ein weiterer Grund für die Acidität der Carbonsäuren folgt in Kürze (Abschnitt 4)!

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.
- Es gibt jedoch auch Substitutenten, die die Elektronendichte eines C-Atoms erhöhen. Sie besitzen damit einen ***positiven induktiven Effekt*** (**+I-Effekt**), auch als *elektronenschiebender Effekt* bezeichnet.. Dazu gehören also Alkylsubstituenten, also gesättigte Kohlenwasserstoffreste. **Je mehr und je größer die Alkylsubsitutenten, desto stärker ist der +I-Effekt.**

2.1 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 — $C(CH_3)_3$ b) C — Cl c) C — OH d) C — F e) C — CH_3

f) C — CH_2 — CH_3 g) C — $CH(CH_3)_2$ h) C — OCH_3 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]***	**Begründung**

3.2 *Ergänzen Sie die Strukturformeln. Erklären Sie die Säurestärke.*

Monochlorethansäure	Dichlorethansäure	Trichlorethansäure

zunehmende Säurestärke

Erklärung

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!

mit Lehrkraft ergänzen: **Mesomere Grenzformeln des Carboxylat-Ions**

Eine solche ***Delokalisation von Ladungen oder Eletronendichte*** ist energetisch günstiger als *lokalisierte Ladungen oder Elektronendichten*, weil sie gleichmäßiger verteilt wird. Das haben wir schon bei den Aromaten kennen gelernt. Die Ausbildung entsprechender mesomerer 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 ($R\text{-}CH_2\text{-}O^{\ominus}$) wird nicht über Mesomerie stabilisiert, die negative Ladung ist nur auf dem O-Atom *lokalisiert*. Deshalb ist das Alkoholat-Ion auch eine starke Base, also ein Protonenakteptor. Gibt man es in Wasser, so nimmt es von diesem ein Proton auf:

5. Aufgaben

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