Primärsubstituenten: Induktive Effekte

Der erste Schritt bei der S_E ist die Bildung des σ-Komplexes. Durch die hohe Elektronendichte der π-Elektronen werden Elektrophile angezogen und setzen sich an ein sp^2-hybridisiertes C-Atom des Benzolrings, dabei entsteht der σ-Komplex. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die hohe Elektronendichte des Benzolringes.

Wenn der Benzolring nun bereits mit funktionellen Gruppen wie -OH, $-NH_2$, -COOH, $-CH_3$ u.a. verbunden ist - mit sogenannten ***Primärsubstituenten*** - so haben diese einen Einfluss auf die ***Elektronendichte*** im Benzolring, entweder durch einen positiven oder durch einen negativen ***induktiven Effekt***.

Zur Erinnerung: Induktive Effekte

Atome mit einer hohen EN wie zum Beispiel Chlor, Brom oder Sauerstoff ziehen gern Bindungselektronen an. Dieses Phänomen bezeichnet man als negativen induktiven Effekt oder kurz ***-I-Effekt***. Auch Atom*gruppen* wie -COOH oder NO_2, die Atome mit einer hohen EN enthalten, zeigen diesen -I-Effekt. Das Gleiche gilt für positiv geladene Gruppen wie NH_3^+.

Umgekehrt haben Alkylgruppen wie $-CH_3$, $-C_2H_5$ etc. oder negativ geladene Gruppen einen positiven induktiven Effekt, einen ***+I-Effekt***. Solche Gruppen lassen benachbarte Regionen des Moleküls an ihren Bindungselektronen „teilhaben". Man spricht auch von einem „elektronenschiebenden" Effekt.

Wirkung auf den Benzolring

Primärsubstituenten mit einem -I-Effekt *erniedrigen* die Elektronendichte im Benzolring und vermindern daher die Reaktivität des Aromaten. Die Bromierung von Nitrobenzol C_6H_5-NO_2 oder Chlorbenzol C_6H_5-Cl verläuft daher langsamer als die Bromierung von Benzol.

Primärsubstituenten mit einem +I-Effekt *erhöhen* die Elektronendichte des Benzolringes und machen die Bildung des π-Komplexes leichter.

Kritische Anmerkung für Experten:
Induktive Effekte wirken sich eigentlich nur auf das System der σ-Elektronen aus; für die S_E sind aber die π-Elektronen des Benzolrings verantwortlich. Dennoch verläuft die Bromierung von Toluol C_6H_5-CH_3 schneller als die Bromierung von Benzol.

Übersicht: Induktive Effekte

In der Wikipedia findet man folgende Aufstellung von +I- und -I-Effekten:

+I-Effekt
- alle Alkylgruppen
- **alle negativ geladenen Gruppen**

-I-Effekt
- Carbonylgruppe -C=O
- Hydroxygruppe -OH
- Halogene -I, -Br, -Cl, -F
- Nitrogruppe $-NO_2$
- Aminogruppe $-NH_2$
- Carboxygruppe -COOH
- Cyanogruppe -CN
- **alle positiv geladenen Gruppen**

Achten Sie darauf, dass manche Gruppen ihre Ladung ändern können, wenn sich der pH-Wert des Lösungsmittels ändert. Aus einer neutralen COOH-Gruppe wird zum Beispiel eine negative $-COO^-$ - Gruppe, wenn man eine Base (Protonenakzeptor) dazugibt. Aus einer NH_2-Gruppe kann beim Zusetzen einer Säure (Protonendonator) eine $-NH_3^+$-Gruppe werden.

Aufgaben:

1. Begründen Sie, wieso die Bromierung von Trifluormethylbenzol C_6H_5-CF_3 langsamer verläuft als die Bromierung von Toluol C_6H_5-CH_3
2. Die Bromierung von Phenol C_6H_5-OH erfolgt ungefähr 1000 mal schneller als die Bromierung von Benzol. Analysieren Sie, ob dieser Befund in Einklang steht mit den Ausführungen auf dieser Seite.