





Czy do pochodnych benzenu można dołączyć kolejne podstawniki?

- [Wprowadzenie](#)
- [Przeczytaj](#)
- [Symulacja interaktywna](#)
- [Sprawdź się](#)
- [Dla nauczyciela](#)



Czy do pochodnych benzenu można dołączyć kolejne podstawniki?



Niektóre pochodne benzenu z wieloma podstawnikami mają właściwości wybuchowe.
Źródło: dostępny w internecie: www.pixabay.com, domena publiczna.

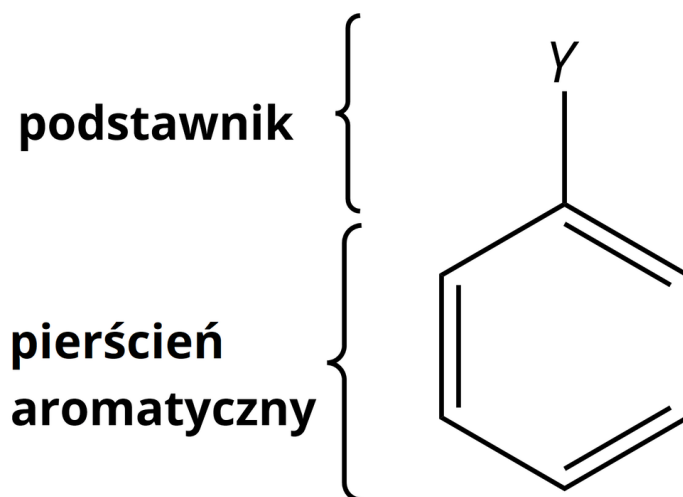
Czy wiesz, jaki związek kryje się pod skrótem TNT? Jest on pochodną toluenu, czyli pochodnej benzenu, w którym jeden atom wodoru został zastąpiony grupą metylową – CH_3 . Prowadząc reakcję toluenu w mieszaninie nitrującej, można otrzymać TNT. Nazwa systematyczna związku ukrytego pod tym skrótem to 2-metylo-1,3,5-trinitrobenzenu, potocznie zwany trotylem. Jest on substancją wybuchową, powstałą w wyniku dołączenia do pierścienia aromatycznego grup nitrowych – NO_2 . W tym materiale zastanowimy się, jakimi prawami rządzi się dodawanie kolejnych podstawników do pierścienia aromatycznego.

Twoje cele

- Wyjaśnisz, czy do pochodnych benzenu można dołączyć kolejne podstawniki.
- Zaproponujesz produkty substytucji elektrofilowej do poszczególnych pochodnych benzenu.
- Przedstawisz reakcje chemiczne, jakim ulegają pochodne benzenu.
- Wyjaśnisz wpływ podstawników w pochodnej benzenu na przebieg reakcji substytucji.

Przeczytaj

Budowę pochodnych cząsteczki benzenu możemy podzielić na dwa elementy. Pierwszym z nich jest pierścień **aromatyczny**, zbudowany z sześciu atomów węgla, natomiast drugi to podstawnik, który zastąpił atom wodoru.



Schemat budowy pochodnych benzenu

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

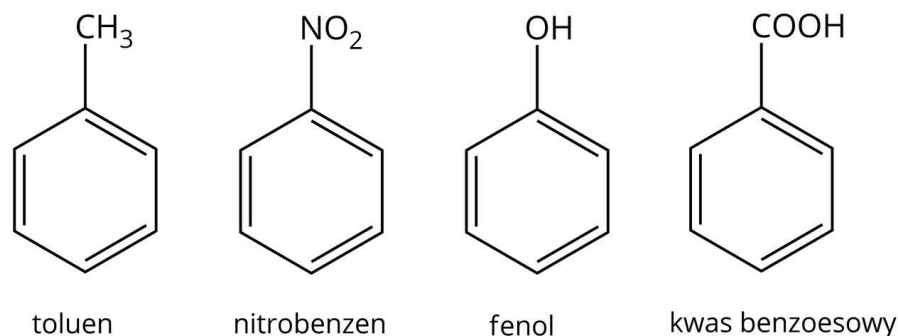
Podstawnikiem w pochodnych benzenu może być atom fluorowca bądź **grupa funkcyjna**, taka jak:

- – NO₂ (grupa nitrowa);
- – R (grupa alkilowa);
- – OH (grupa hydroksylowa);
- – COOH (grupa karboksylowa).

Reakcje, w których następuje podstawienie nowych atomów bądź grup funkcyjnych do pierścienia aromatycznego, nazywamy reakcjami **substytucji elektrofilowej**.

Substytucja drugiego podstawnika

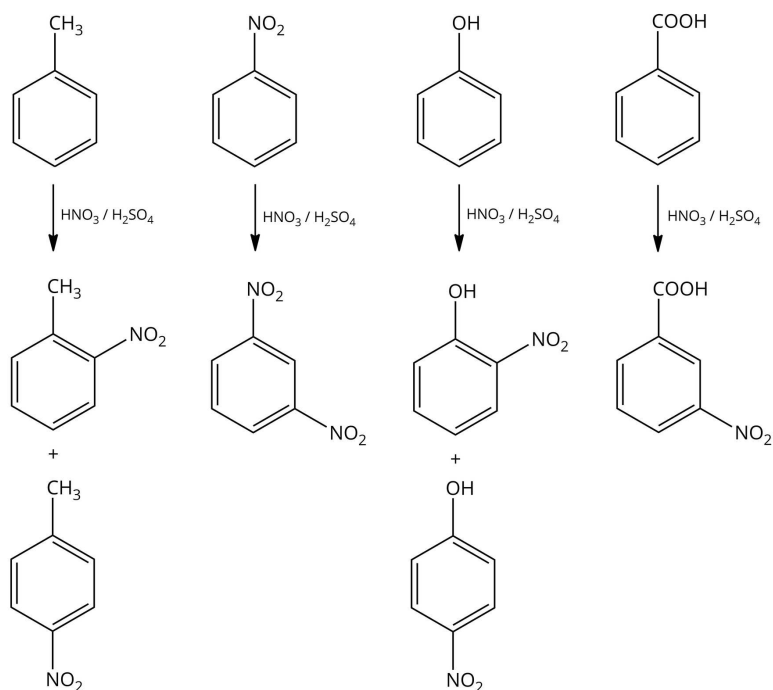
Przyjrzyj się następującym wzorom szkieletowym pochodnych benzenu.



Pochodne benzenu

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Poddając wyżej wymienione związki reakcji nitrowania w mieszaninie, otrzymujemy następujące mieszaniny produktów. W przypadku fenolu napisane niżej produkty powstają przy użyciu rozcieńzonego roztworu kwasu azotowego(V); w przypadku użycia stężonego otrzymamy trinitropochodną.



Schemat głównych produktów nitrowania pochodnych benzenu

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Na schemacie przedstawione zostały główne produkty reakcji nitrowania pochodnych benzenu. Jak można zauważyć, w przypadku nitrowania toluenu i fenolu powstają dwa **izomery**, gdzie podstawniki względem siebie znajdują się w pozycjach 1,2 oraz 1,4. Natomiast w przypadku reakcji nitrowania nitrobenzenu i kwasu benzoesowego powstają pochodne, gdzie grupa nitrowa i podstawnik pierwotny znajdują się względem siebie w pozycjach 1,3.

Powstanie głównych produktów reakcji pochodnych benzenu jest związane z efektami kierującymi podstawniki przy pierścieniu aromatycznym.

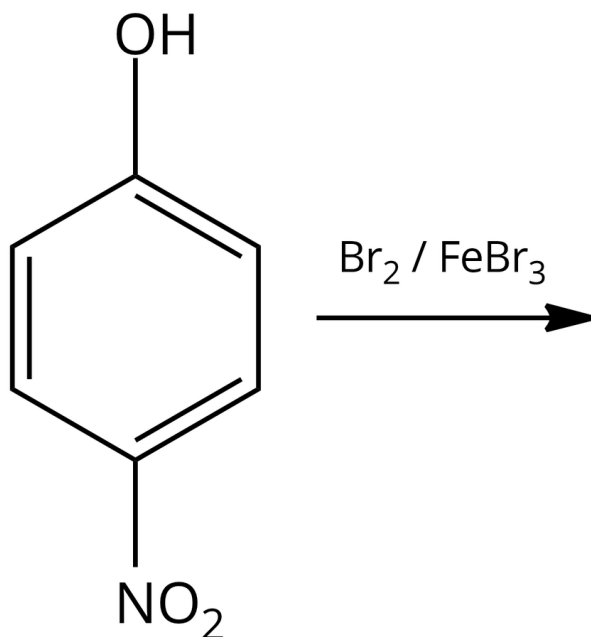
Podstawniki w pierścieniu aromatycznym zostały podzielone na następujące grupy:

- podstawniki aktywujące – kierujące w pozycje określane zwyczajowo *orto* i *para*; należą do nich: grupa metylowa ($-\text{CH}_3$), aminowa ($-\text{NH}_2$), hydroksylowa ($-\text{OH}$);
- podstawniki dezaktywujące – kierujące w pozycje określane zwyczajowo *orto* i *para*; należą do nich atomy fluorowców;
- podstawniki dezaktywujące – kierujące w pozycję określaną zwyczajowo *meta*; należą do nich podstawnik nitrowy ($-\text{NO}_2$), nitrylowy ($-\text{C} \equiv \text{N}$) oraz karboksylowy.

Substytucja kolejnego podstawnika

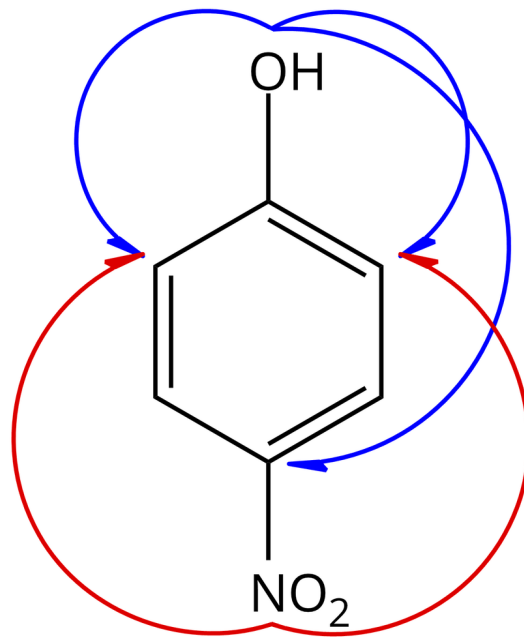
W zależności od tego, jakie podstawniki przyłączone są do pierścienia aromatycznego, ich wpływ na orientację kolejnego podstawnika jest różny. Jednak znając efekty orientacyjne przyłączonych podstawników, możemy przewidzieć, jaki produkt otrzymamy.

Rozważmy przykład następującej reakcji:



Grupa hydroksylowa jest grupą aktywującą, więc kieruje kolejny podstawnik w pozycje *orto* i *para*. Natomiast grupa nitrowa kieruje kolejny podstawnik w pozycję *meta*.

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

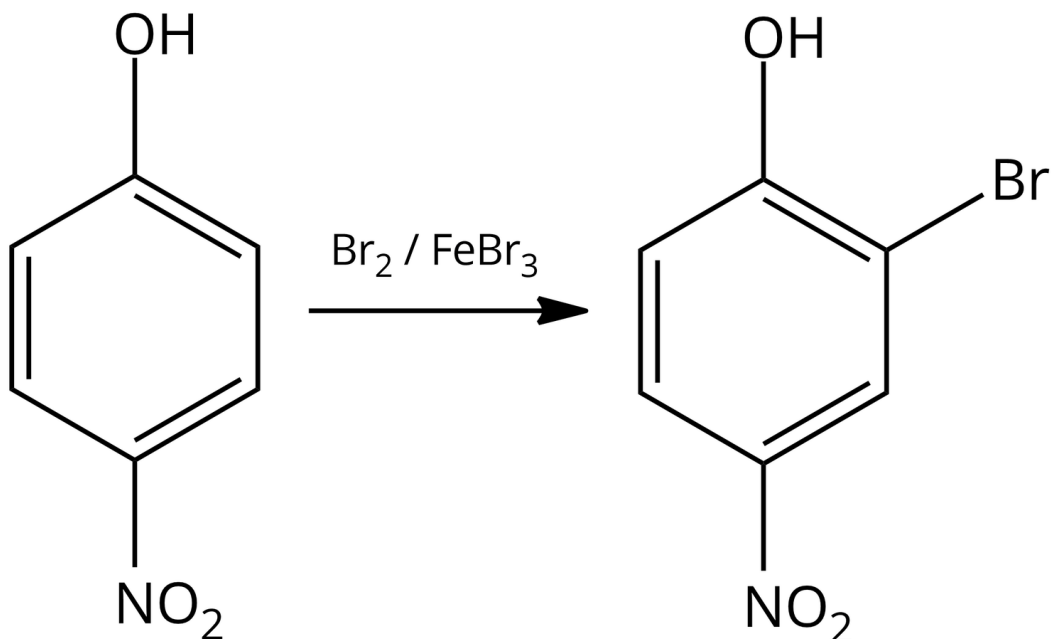


Kierujący wpływ podstawników

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Z analizy kierującego wpływu podstawników możemy wywnioskować, że atom bromu podłączy się do pierścienia aromatycznego w pozycji *orto* względem grupy hydroksylowej, ponieważ następuje dodanie (addytywność) efektów kierujących podstawników (pozycja *orto* względem grupy hydroksylowej jest pozycją *meta* względem grupy nitrowej).

Zatem reakcję chemiczną możemy zapisać następująco:

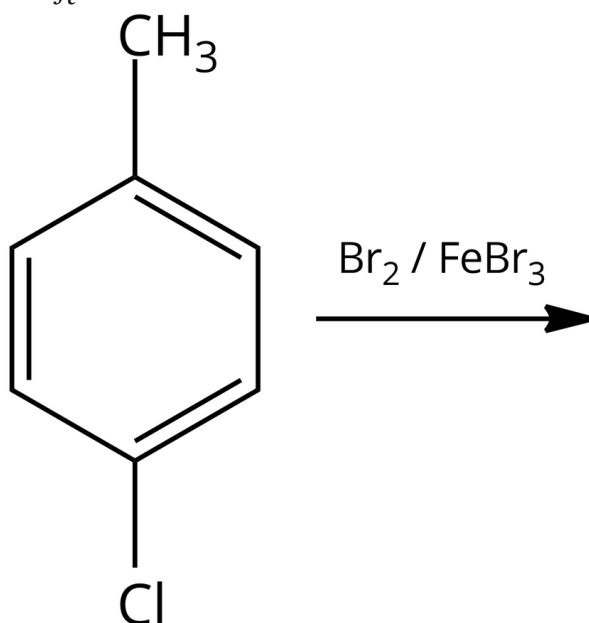


Schemat reakcji bromowania 4-nitrofenolu. Oczekiwany produkt jest 2-bromo-4-nitrofenol.

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

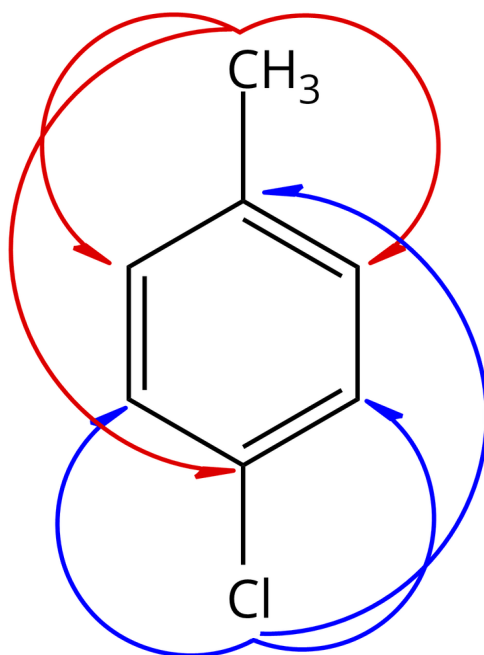
Problem w przewidzeniu produktów reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej pojawia się, kiedy dwie grupy wykazują efekt kierujący w przeciwne miejsca.

Rozważmy następującą reakcję:



Podstawnik metylowy kieruje kolejne podstawniki w pozycje *orto* i *para*, tak samo jak podstawnik fluorowca.

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.



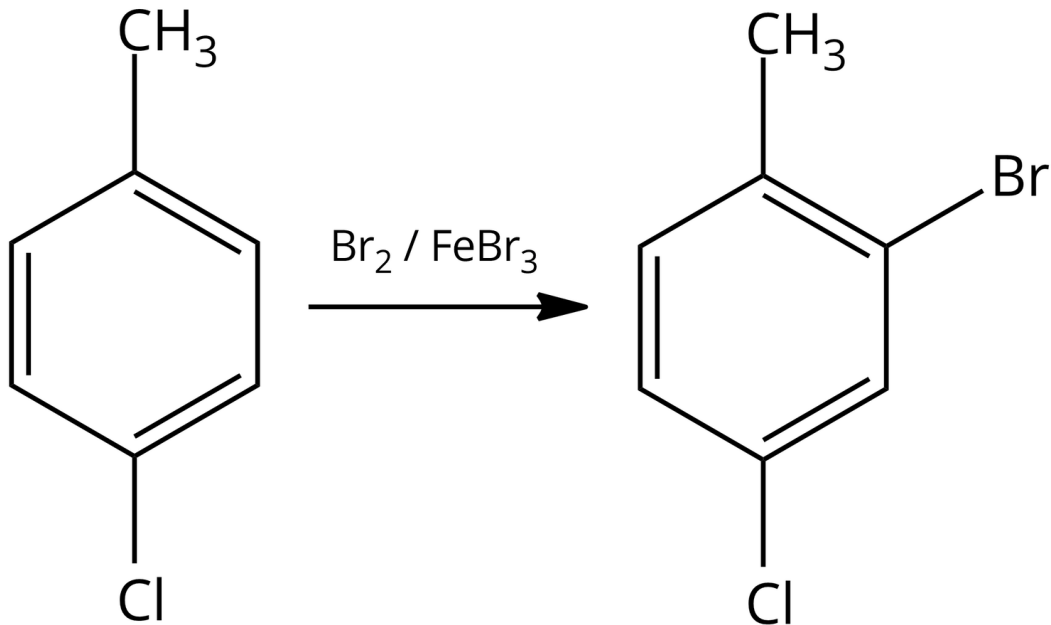
Kierujący wpływ podstawników

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

W tym przypadku podstawniki kierują kolejny podstawnik w inne miejsca w pierścieniu aromatycznym. Do przewidzenia głównego produktu reakcji jest potrzebna znajomość względnego wpływu podstawników na szybkość substytucji pierścienia aromatycznego.

Podstawniki dezaktywujące w pozycję *meta* najbardziej zmniejszają szybkość reakcji, podstawniki halogenowe słabo dezaktywują pierścień aromatyczny, natomiast dla podstawników aktywujących, reakcje substytucji zachodzą najszybciej.

Grupa metylowa jest grupą aktywującą, dlatego możemy założyć, że pierwszym produktem, jaki powstanie, będzie 2-bromo-4-chloro-1-metylobenzen.



Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Do pochodnych benzenu można dołączyć kolejne podstawniki. Należy jednak pamiętać o:

- wpływie kierującym podstawnika, który znajduje się już w pochodnej benzenu;
- tym, że w przypadku dwóch podstawników trzeba przeanalizować je oba pod względem orientacji w reakcji substytucji elektrofilowej; efekty kierujące są addytywne;
- tym, że jeśli dwa podstawniki kierują w inne miejsce kolejny podstawnik, najpierw powstaje produkt, w przypadku którego o położeniu podstawnika decyduje bardziej aktywujący podstawnik;
- w przypadku 1,3-podstawionych pochodnych benzenu, druga pozycja w pierścieniu aromatycznym nie będzie podstawiona przez kolejny podstawnik, ze względu na zawadę steryczną.

Słownik

grupa funkcyjna

ugrupowanie kilku atomów (lub pojedynczy atom), charakterystyczne dla danej grupy związków organicznych, np. grupa karboksylowa – COOH dla kwasów karboksylowych, grupa nitrowa – NO₂ dla związków nitrowych

izomery

(gr. *isos* „równy”, *meros* „część”) związki chemiczne o cząsteczkach nieróżniących się od siebie ani masą, ani liczbą atomów, ani też ich rodzajem, a różniące się sposobem lub

kolejnością powiązania tych atomów lub też rozmieszczeniem ich w przestrzeni
substytucja

(łac. *substitutio* „podstawianie”) reakcja podstawiania, podstawienie, reakcja chemiczna, w której atom lub grupa atomów w cząsteczce związku organicznego zostaje podstawiona innym atomem lub grupą atomów

zawada przestrzenna (steryczna)

atomy są sferami, które zajmują określoną objętość w przestrzeni, co prowadzi do odpychania między nimi

związki aromatyczne

cykliczne węglowodory (areny) i niektóre ich pochodne, mające płaskie pierścienie z układem sprzężonych wiązań podwójnych, w których występuje $4n + 2$ elektronów π ($n = 1, 2, 3 \dots$)

Bibliografia

Dudek-Różycki K., Płotek M., Wichur T., *Węglowodory. Repetytorium i zadania*, Kraków 2020.

Dudek-Różycki K., Płotek M., Wichur T., *Kompendium terminologii oraz nazewnictwa związków organicznych. Poradnik dla nauczycieli i uczniów*, Kraków 2020.

Litwin M., Styka-Wlazło Sz., Szymońska J., *To jest chemia 2. Chemia organiczna. Podręcznik dla liceum ogólnokształcącego i technikum. Zakres rozszerzony*, Warszawa 2013.

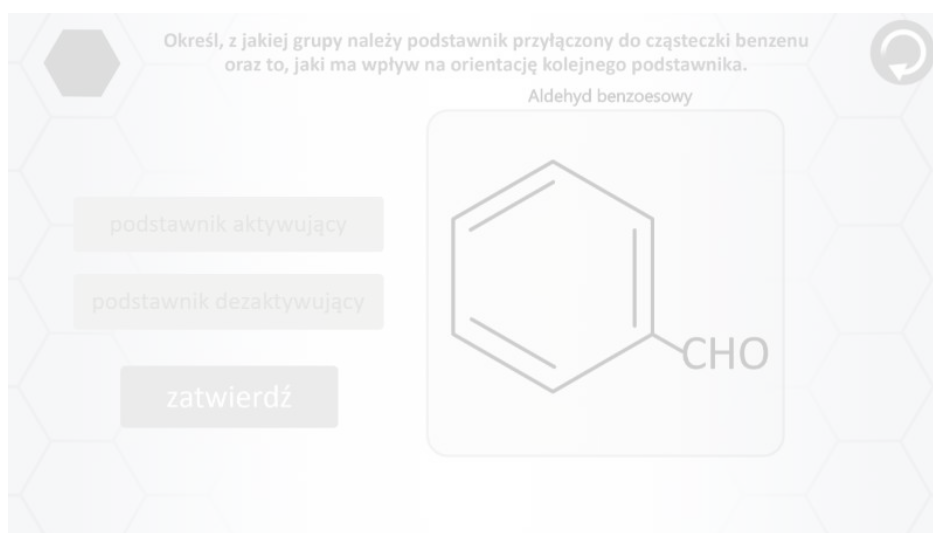
McMurry J., *Chemia Organiczna*, cz. 3, Warszawa 2007.

Morrison R. T., Boyd R. N., *Chemia organiczna*, Warszawa, 2010, wyd 5.

Symulacja interaktywna

Symulacja 1

Przeanalizuj poniższą symulację interaktywną. Sprawdź, czy możliwe jest dołączenie kolejnych podstawników do pochodnych benzenu. W tym celu określ typ podstawnika przyłączonego do cząsteczki benzenu, a następnie zaznacz miejsca, do których mogą być przyłączone pozostałe podstawniki, oraz określ ich rodzaje. Aby sprawdzić swoją wiedzę, rozwiąż kolejno zadania sprawdzające.



Zasób interaktywny dostępny pod adresem <https://zpe.gov.pl/a/DFB3WWEa6>

Symulacja interaktywna pt. „Czy do pochodnych benzenu można dołączyć kolejne podstawniki?”

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Ćwiczenie 1

Ćwiczenie 2

Sprawdź się

Pokaż ćwiczenia:   

Ćwiczenie 1



Przyporządkuj pojęcia do definicji.

Grupa funkcyjna

ugrupowanie kilku atomów (lub pojedynczy atom), charakterystyczne dla danej grupy związków organicznych.

Izomery

związki chemiczne o cząsteczkach nieróżniących się od siebie ani masą, ani liczbą atomów, ani też ich rodzajem, a różniące się sposobem lub kolejnością powiązania tych atomów lub też rozmieszczeniem ich w przestrzeni.

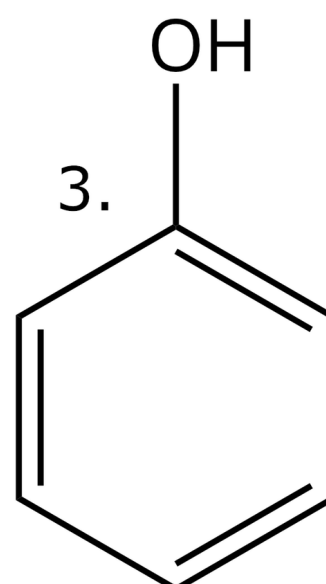
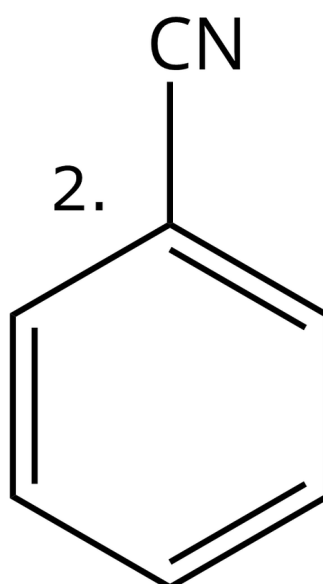
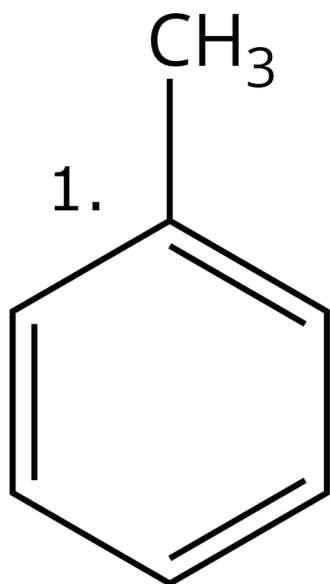
Substytucja

reakcja chemiczna, w której atom lub grupa atomów w cząsteczce związku organicznego zostaje podstawiona innym atomem lub grupą atomów.

Ćwiczenie 2



Dopasuj, jaki wpływ kierujący będą miały podstawniki w reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej w przedstawionych pochodnych benzenu.



Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Pochodna benzenu	Wpływ kierujący
1.	<input type="text"/>
2.	<input type="text"/>
3.	<input type="text"/>

meta

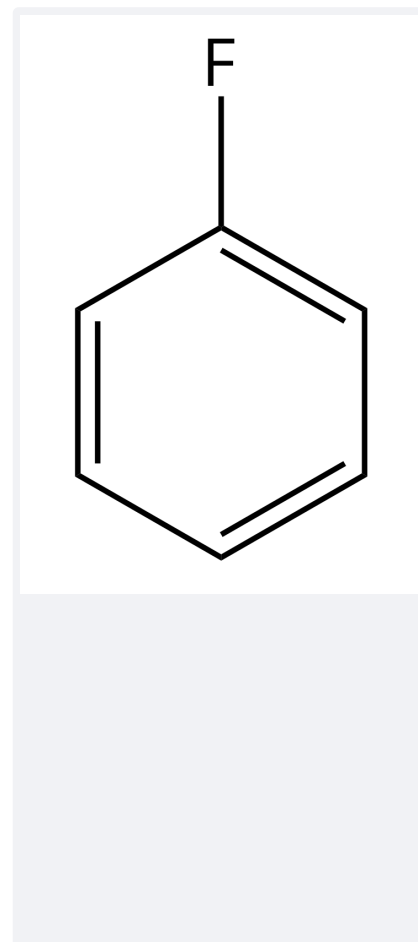
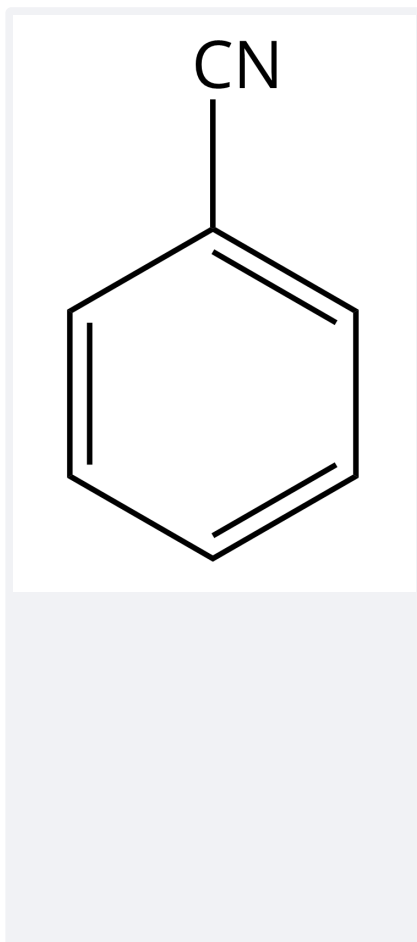
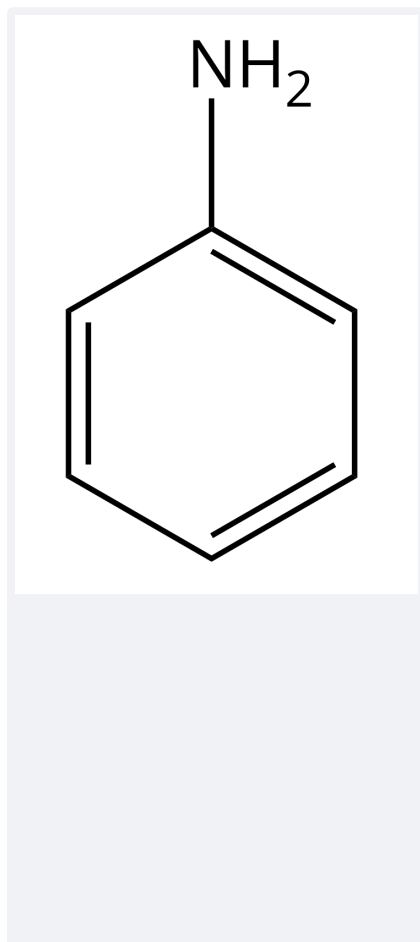
orto i para

orto i para

Ćwiczenie 3



Uzereguj pochodne benzenu zgodnie ze wzrastającą szybkością reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej.



Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Ćwiczenie 4



Z podanych poniżej zestawów podstawników wybierz jeden zestaw, który zawiera jeden podstawnik deaktywujący, kierujący w pozycję *meta*, jeden podstawnik dezaktywujący, kierujący w pozycje *orto* i *para*, oraz jeden podstawnik aktywujący, kierujący w pozycje *orto* i *para*.

– NO₂, – CN, – COOH

– NO₂, – Cl, – CH₃

– NH₂, – CN, – CH₃

– C₅H₆, – Cl, – CH₃

Ćwiczenie 5



Zapisz ciąg reakcji, który umożliwi otrzymanie 1-metylo-2-nitrobenzenu z etynu.

Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 6



Przeprowadzono następujące doświadczenie: pod wyciągiem, do probówki zawierającej toluen dodano bromku żelaza(III). Następnie, do uzyskanej mieszaniny, dołożono jeszcze brunatno-brązowy Br_2 . Zawartość probówki wymieszano.

Narysuj schemat doświadczenia, zapisz obserwacje, równanie reakcji chemicznej oraz wniosek.

Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 7



Jedną z ilościowych metod opisu działania kierującego podstawnika w reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej jest równanie Hammetta:

$$\log k = \log k_0 + \sigma\rho$$

gdzie:

- k – stała szybkości reakcji substytucji podstawionego benzenu;
- k_0 – stała szybkości reakcji substytucji bez podstawnika;
- stała Hammetta dla określonego podstawnika;
- stała reakcji, zależna od temperatury, czasu, rozpuszczalnika.

Na podstawie eksperymentów, w których zostały użyte różne pochodne kwasu benzoowego, otrzymano następujące wartości stałych Hammetta

Położenie podstawnika w kwasie benzoowym	Stała Hammetta
$p\text{-NH}_2$	-0,660
$p\text{-CH}_3$	$-0,170 \pm 0,046$
$p\text{-F}$	$0,062 \pm 0,066$

Położenie podstawnika w kwasie benzoowym	Stała Hammetta
$p\text{-I}$	$0,276 \pm 0,073$
$p\text{-CN}$	$1,000 \pm 0,042$
$p\text{-NO}_2$	$1,270 \pm 0,052$

Na podstawie: Hammett L. P., *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*, „J. Am. Chem. Soc.” 1937, t. 59, 1, s. 96-103.

Na podstawie powyższych danych zastanów się, czy istnieje zależność między stałą Hammeta a efektem kierującym podstawników.

Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszytcie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 8



Odpowiedz, czy mając do dyspozycji: stężony kwas azotowy(V), stężony kwas siarkowy(VI), 2-hydroksybenzaldehyd, można otrzymać 2-hydroksy-3,5-dinitrobenzaldehyd.

Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Dla nauczyciela

Scenariusz zajęć

Autor: Robert Wróbel, Krzysztof Błaszczak

Przedmiot: chemia

Temat: Czy do pochodnych benzenu można dołączyć kolejne podstawniki?

Grupa docelowa: uczniowie III etapu edukacyjnego, liceum, technikum, zakres rozszerzony; uczniowie III etapu edukacyjnego – kształcenie w zakresie rozszerzonym

Podstawa programowa:

Zakres rozszerzony

XIII. Węglowodory. Uczeń:

11) opisuje właściwości chemiczne węglowodorów aromatycznych na przykładzie reakcji: spalania, z Cl_2 lub Br_2 wobec katalizatora albo w obecności światła, nitrowania, katalitycznego uwodornienia; pisze odpowiednie równania reakcji dla benzenu i metylobenzenu (toluenu) oraz ich pochodnych, uwzględniając wpływ kierujący podstawników (np. atom chlorowca, grupa alkilowa, grupa nitrowa, grupa hydroksylowa, grupa karboksylowa).

Kształtowane kompetencje kluczowe:

- kompetencje w zakresie rozumienia i tworzenia informacji;
- kompetencje matematyczne oraz kompetencje w zakresie nauk przyrodniczych, technologii i inżynierii;
- kompetencje cyfrowe;
- kompetencje osobiste, społeczne i w zakresie umiejętności uczenia się.

Cele operacyjne

Uczeń:

- wyjaśnia, czy do pochodnych benzenu można dołączyć kolejne podstawniki.
- proponuje produkty substytucji elektrofilowej do poszczególnych pochodnych benzenu.
- przedstawia reakcje chemiczne, jakim ulegają pochodne benzenu.
- wyjaśnia wpływ podstawników w pochodnej benzenu na przebieg reakcji substytucji.

Strategie nauczania:

- asocjacyjna.

Metody i techniki nauczania:

- dyskusja dydaktyczna;
- symulacja interaktywna;
- ćwiczenia uczniowskie;
- analiza materiału źródłowego;
- technika baterii .

Formy pracy:

- praca indywidualna;
- praca w parach;
- praca zbiorowa.

Środki dydaktyczne:

- komputery z głośnikami, słuchawkami i dostępem do Internetu;
- zasoby multimedialne zawarte w e-materiale;
- tablica interaktywna/tablica, kreda/pisak;
- rzutnik multimedialny.

Przebieg zajęć

Faza wstępna:

1. Zaciekawienie i dyskusja. Nauczyciel wykorzystuje informacje zawarte we wprowadzeniu do e-materiału.
2. Rozpoznanie wiedzy wyjściowej uczniów. Uczniowie starają się udzielić odpowiedzi na pytania: „Czy grupa funkcyjna w pierścieniu aromatycznym może wpływać na przebieg reakcji chemicznej? Co w przypadku, gdy jest ich kilka”?
3. Ustalenie celów lekcji. Nauczyciel podaje temat zajęć i wspólnie z uczniami ustala cele lekcji, które uczniowie zapisują na kartkach i gromadzą w portfolio.

Faza realizacyjna:

1. Uczniowie analizują treści zawarte w e-materiale w sekcji „Przeczytaj”, dotyczące nitrowania i reakcji z fluorowcem pochodnych benzenu.
2. Ćwiczenia w zapisywaniu na tablicy przykładowych równań nitrowania i reakcji z fluorowcami pochodnych benzenu.
3. Nauczyciel poleca uczniom pracę z symulacją. Uczniowie zapoznają się z poleceniem tam zawartym, po czym nauczyciel zadaje uczniom pytanie: Jak podstawniki przedstawione w symulacji wpływają na przebieg reakcji chemicznej? Czy efekty kierujące podstawników mogą się sumować?

4. Uczniowie wykonują ćwiczenia zawarte w medium. Po wyznaczonym czasie, chętne osoby podają odpowiedzi, a pozostali uczniowie weryfikują ich poprawność.
5. Nauczyciel zapowiada uczniom, że będą rozwiązywać ćwiczenia nr 3-8 zawarte w e-materiale w sekcji „Sprawdź się” – od najprostszych do najtrudniejszych. Uczniowie wykonują zadania w parach. Po ustalonym czasie, wybrani uczniowie przedstawiają odpowiedzi, a pozostali wspólnie ustosunkowują się do nich. Nauczyciel w razie potrzeby koryguje odpowiedzi, dopowiada istotne informacje, udziela uczniom informacji zwrotnej. Prowadzący zapowiada uczniom, że w kolejnym kroku będą rozwiązywać ćwiczenia nr 1 i 2 z sekcji „Sprawdź się”. Każdy z uczniów wykonuje ćwiczenia samodzielnie. Po ustalonym czasie, wybrani uczniowie przedstawiają rozwiązania. Nauczyciel w razie potrzeby koryguje odpowiedzi, dopowiada istotne informacje, udziela uczniom informacji zwrotnej.

Faza podsumowująca:

1. Uczniowie na planszy z narysowaną baterią i zaznaczonymi poziomami jej naładowania, np. co 5-10% zaznaczają cenkami w jakim stopniu opanowali zagadnienia wynikające z zamierzonych do osiągnięcia celów lekcji. W przypadku, gdy bateria nie jest naładowana w 100%, zastanawiają się w jaki sposób podnieść swój poziom posiadanej wiedzy?

Praca domowa:

1. Zapisz reakcję nitrowania benzaldehydu, sulfonowania toluenu, bromowania 3-fluorofenolu. Podaj nazwy systematyczne głównych produktów.
2. Uczniowie wykonują zawarte w e-materiale w sekcji „Sprawdź się” pozostałe ćwiczenia, których nie zdążyli wykonać na lekcji.

Wskazówki metodyczne opisujące różne zastosowania multimedium:

Symulacja interaktywna może być wykorzystana podczas lekcji do zobrazowania wpływu kilku podstawników na przebieg reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej. Uczniowie mogą medium wykorzystać podczas przygotowywania się do lekcji czy pracy kontrolnej. Uczniowie nieobecni na lekcji mogą symulację wykorzystać do samokształcenia i uzupełnienia luk kompetencyjnych.

Materiały pomocnicze:

1. Nauczyciel przygotowuje planszę z narysowaną baterią i zaznaczonymi poziomami jej naładowania, np. co 5-10% do oceny stopnia opanowania zagadnień oraz cenki dla uczniów.
2. Polecenia podsumowujące (nauczyciel przed lekcją zapisuje je na niewielkich kartkach):
 - Czy do pochodnych benzaldehydu można dołączyć kolejne podstawniki?

- Jakie znasz podstawniki aktywujące a jakie dezaktywujące?
- Czy wszystkie podstawniki kierują kolejny w tą samą pozycję podczas substytucji elektrofilowej?
- Czy efekty kierujące dwóch podstawników w pierścieniu aromatycznym mogą się sumować?