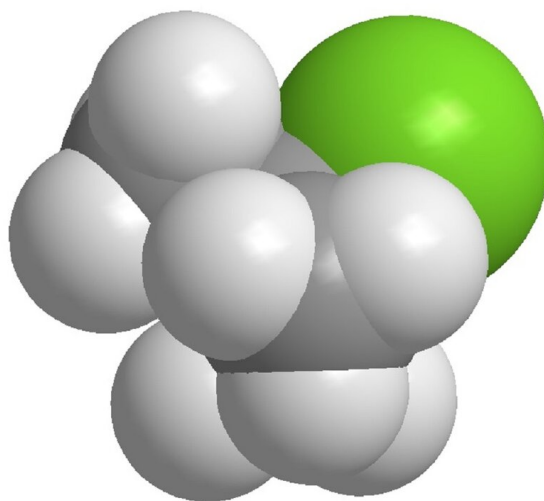
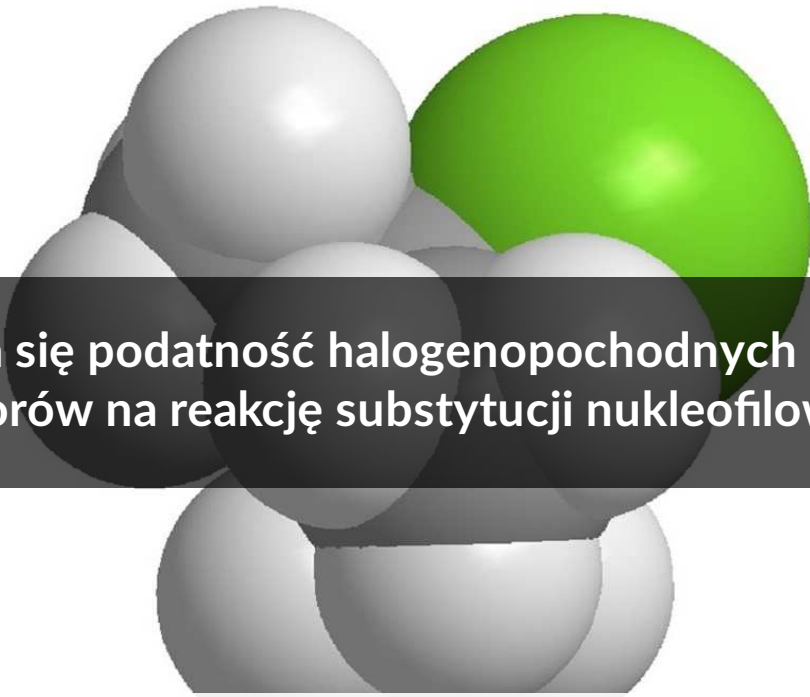




Jak zmienia się podatność halogenopochodnych węglowodorów na reakcję substytucji nukleofilowej?

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



Jak zmienia się podatność halogenopochodnych węglowodorów na reakcję substytucji nukleofilowej?

2-chloro-2-metylopropan, o zwyczajowej nazwie chlorek tert-butylu, jest szczególnie podatny na substytucję nukleofilową typu S_N1 . Za to praktycznie w ogóle nie ulega substytucji nukleofilowej typu S_N2 . Dlaczego tak się dzieje?

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

Czy wiesz, że rodzaj halogenopochodnej węglowodoru, ulegającej substytucji nukleofilowej, ma ogromny wpływ na przebieg reakcji? Przede wszystkim ma to związek z tzw. efektem sterycznym lub inaczej zawadą steryczną. Im bardziej dostępny jest atom halogenu, tym reakcja zachodzi szybciej. Prawdliwość ta dotyczy jednak tylko jednego typu substytucji nukleofilowej – S_N2 . Aby w pełni przeanalizować podatność halogenopochodnych węglowodorów na substytucję nukleofilową, należy również rozpatrzyć stabilność tworzących się karbokationów w wyniku rozpadu homolitycznego halogenopochodnych węglowodorów w substytucji nukleofilowej typu S_N1 .

Twoje cele

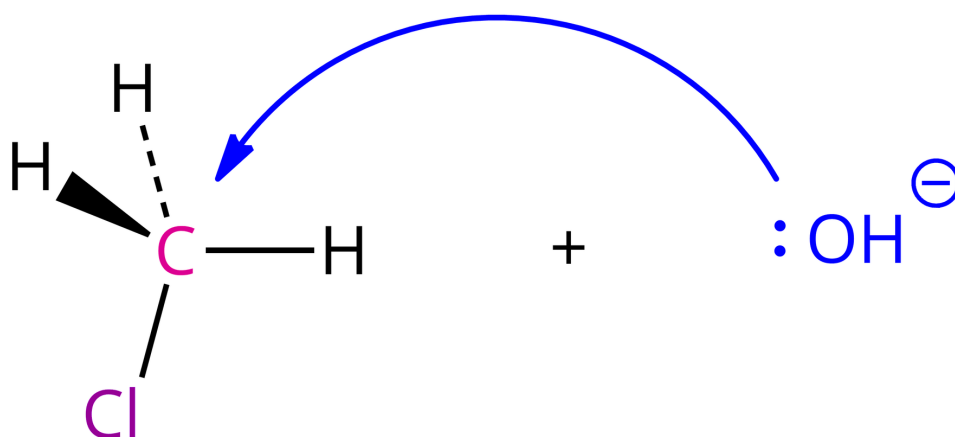
- Sformułujesz wniosek dotyczący podatności halogenopochodnych węglowodorów na substytucję nukleofilową typu S_N2 na podstawie ich rzędowości.
- Sformułujesz wniosek dotyczący podatności halogenopochodnych węglowodorów na substytucję nukleofilową typu S_N1 na podstawie tworzonych przez nie karbokationów.
- Sklasyfikujesz halogenki wg podatności na udział w reakcji substytucji nukleofilowej typu S_N1 oraz S_N2 .

Przeczytaj

Podatność halogenopochodnych węglowodorów na [substytucję nukleofilową](#) należy rozpatrywać osobno dla dwucząsteczkowego podstawienia nukleofilowego S_N2 i osobno dla jednocząsteczkowego podstawienia nukleofilowego S_N1 . Wynika to z różnego mechanizmu, tzn. innego przebiegu tych reakcji. Jednak struktura halogenku alkilowego, jako substratu w obu typach substytucji, ma największy wpływ na szybkość ich zachodzenia.

S_N2

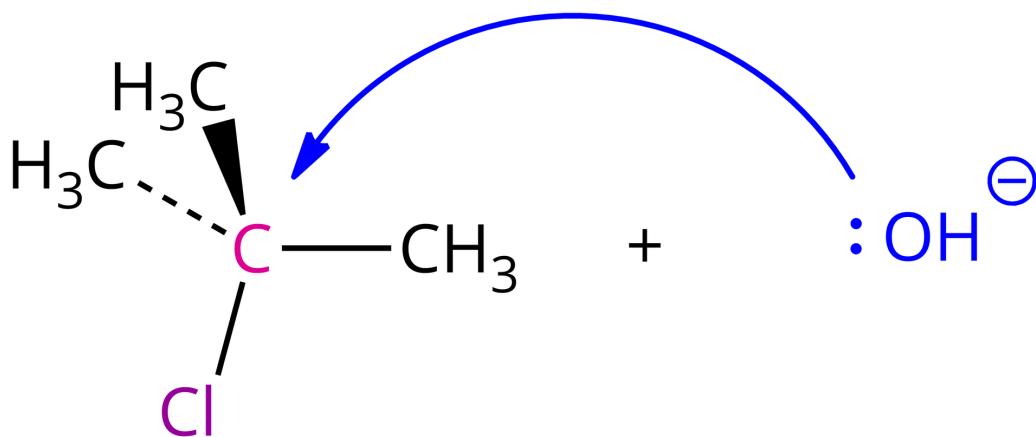
Najwolniejszym etapem substytucji nukleofilowej typu S_N2 jest tworzenie [karbokationu](#), w wyniku działania [nukleofila](#), na halogenek alkilowy. Proces ten zachodzi znacznie szybciej, jeżeli halogen nie jest otoczony podstawnikami o dużej objętości, ponieważ grupy te utrudniają dojście nukleofila do atomu węgla związanego z halogenem i utworzenie wiązania.



łatwy dostęp nukleofila do atomu węgla

Substraty niezbędne do utworzenia karbokationu

Licencja: CC BY-SA 3.0, Autor: GroMar Sp. z o. o.

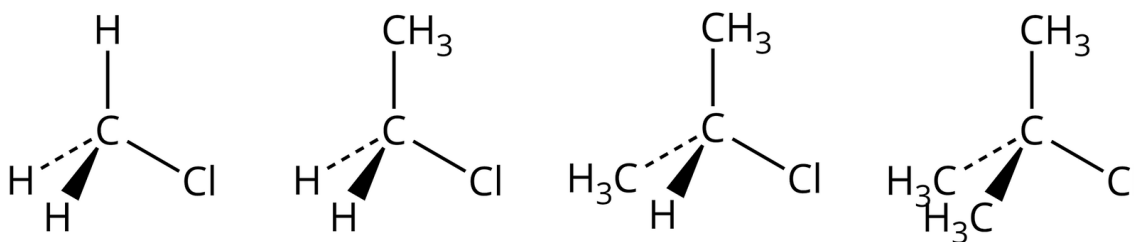


utrudniony dostęp nukleofila do atomu węgla

Substraty niezbędne do utworzenia karbokationu

Licencja: CC BY-SA 3.0, Autor: GroMar Sp. z o. o.

Utworzenie wiązania z nukleofilem jest wyżej energetyczne w przypadku sterycznego osłaniania atomu węgla, czyli występowania podstawników, które utrudniają atak nukleofila. Dlatego substytucji typu S_N2 najchętniej ulegają halogenki metylowe oraz pierwszorzędowe, ponieważ nie występuje tam tzw. zawada steryczna, czyli pozostałe podstawniki nie przysłaniają dostępu do halogenu.



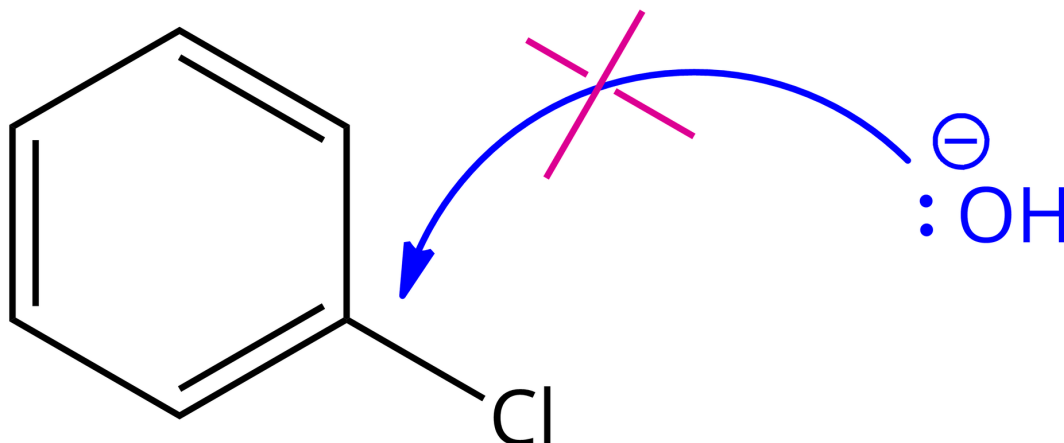
REAKTYWNOŚĆ

Reaktywność halogenków zmienia się wraz z ich rzędowością.

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

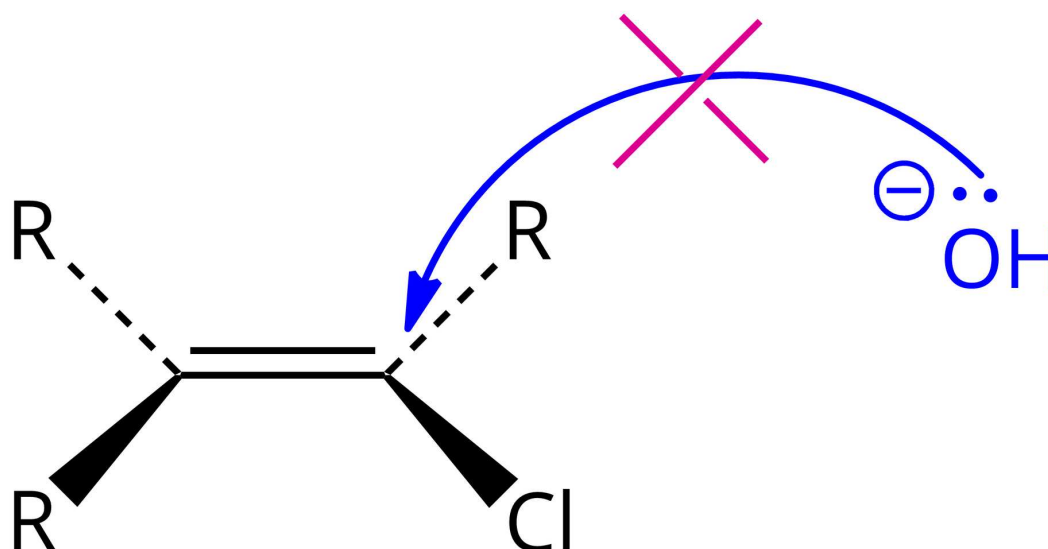
Najbardziej podatne na atak nukleofila są halogenki metylowe, następnie halogenki pierwszorzędowe i w dalszej kolejności halogenki drugorzędowe. Natomiast halogenki trzeciorzędowe praktycznie nie ulegają reakcji typu S_N2 .

Warto podkreślić, że halogenki arylowe oraz winylowe nie ulegają reakcji typu S_N2 ze względu na brak możliwości ataku nukleofila ze strony przeciwnej od halogenu, tak jak to ma miejsce w mechanizmie tego typu substytucji.



Halogenek arylowy

Licencja: CC BY-SA 3.0, Autor: GroMar Sp. z o. o.

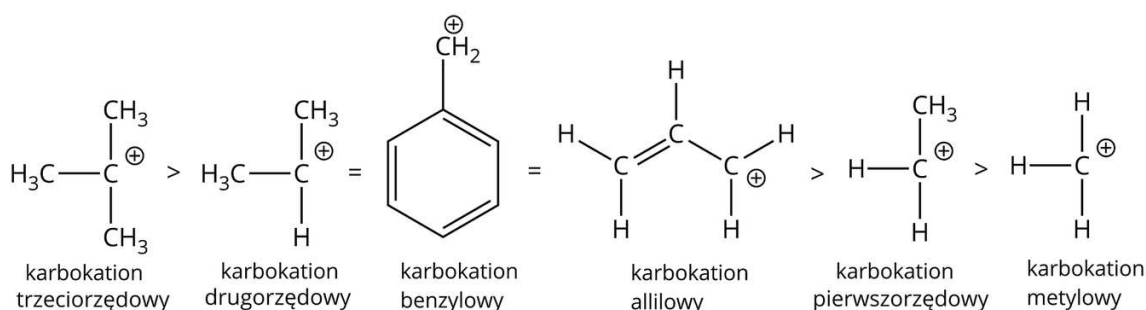


Halogenek winylowy

Licencja: CC BY-SA 3.0, Autor: GroMar Sp. z o. o.

S_N1

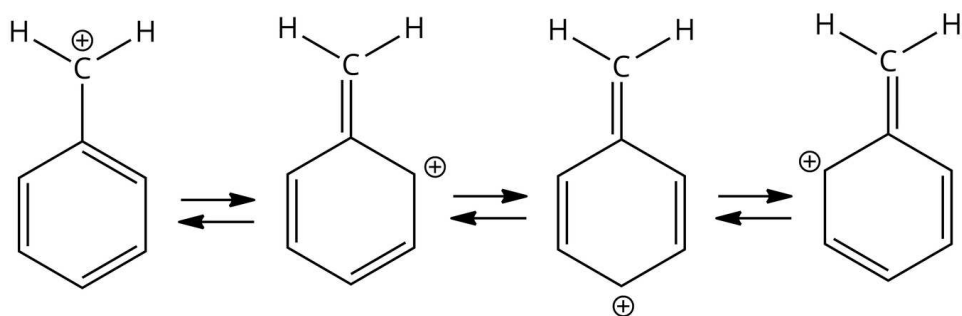
W przypadku substytucji typu S_N1, najwolniejszym etapem reakcji jest **rozpad homolityczny** halogenu w halogenku alkilowym, co prowadzi do powstania karbokationu. Im trwalszy powstanie karbokation, tym łatwiej i szybciej zachodzi substytucja typu S_N1. A najbardziej trwały jest wtedy, gdy charakteryzuje się największą stabilnością. Właściwość ta wynika z rzędowości karbokationu i zmienia się w następujący sposób:



Schemat trwałości karbokationów

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

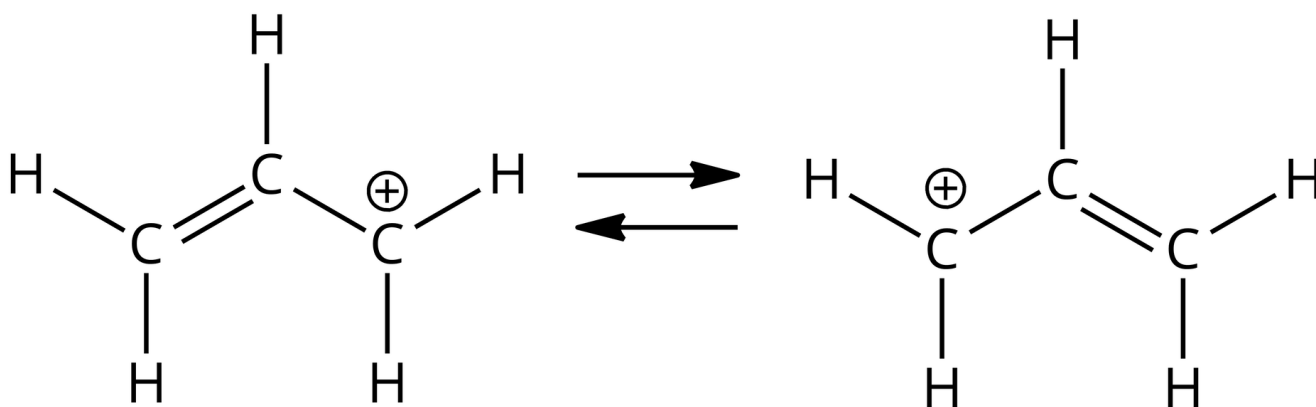
Im wyżej rzędowa halogenopochodna węglowodoru, tym mniej energii potrzeba do jej rozpadu homolitycznego. Wynika to z faktu, że karbokationy o wyższej rzędowości, które powstają po rozpadzie, charakteryzują się większą trwałością i stabilnością. Stąd substytucji nukleofilowej typu S_N1 najchętniej ulegają trzecio- i drugorzędowe halogenopochodne węglowodorów. Również powstające jako produkty przejściowe karbokationy – benzyłowy i allilowy – są bardzo trwałe dzięki stabilizacji, przez powstające struktury rezonansowe:



karbokation benzyłowy

Karbokation benzyłowy

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



karbokation alilowy

Karbokation alilowy

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

Słownik

substytucja nukleofilowa

reakcja podstawienia, polegająca na wymianie grupy X związanej z atomem węgla na odczynnik nukleofilowy (oznaczany często jako Nu); podstawnikiem X jest przeważnie grupa elektronoakceptorowa, która polaryzuje wiązanie C—X (np. —Cl, —Br, —OH) następnie odchodzi z parą elektronową, zaś nukleofilem jest drobina obdarzona ładunkiem ujemnym bądź/i parą elektronową

nukleofil

indywiduum chemiczne obdarzone ładunkiem ujemnym (np. Br^- , Cl^- , OH^-) lub cząsteczka obojętna, posiadająca wolne pary elektronowe (np. H_2O , Br_2 , Cl_2); zasady Lewisa

karbokation

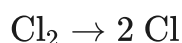
(łac. *carbo* „węgiel” gr. *katiōn* „idący w dół”) jon karboniowy, kation organiczny, w którym dodatni ładunek wywołany deficytem elektronów jest zlokalizowany na atomie węgla

halogenki alkilowe

związki chemiczne, w których atom fluorowca przyłączony jest do grupy alkilowej

homoliza

rozpad homolityczny, reakcja homolityczna; rozerwanie wiązania kowalencyjnego w cząsteczce związku chemicznego, przebiegające z utworzeniem atomów lub rodników; w reakcji homolitycznej para elektronów tworząca wiązanie chemiczne zostaje rozdzielona w taki sposób, że przy każdym z atomów połączonych uprzednio wiązaniem pozostaje jeden elektron; przykładem homolizy jest dysocjacja cząsteczek chloru pod wpływem światła:



Bibliografia

Encyklopedia PWN

McMurry J., *Chemia organiczna*, Warszawa 2000.

Animacja

Polecenie 1

Halogenki alkilowe ulegają reakcjom substytucji nukleofilowej, które mogą przebiegać zgodnie z dwoma różnymi mechanizmami: S_N2 lub S_N1 . Czy wiesz, jak zmienia się podatność halogenopochodnych węglowodorów na reakcję substytucji nukleofilowej? Zapoznaj się z poniższą animacją i wykonaj zadania.

Film dostępny pod adresem <https://zpe.gov.pl/a/D1G2krtUq>

Animacja pt. „Podatność halogenopochodnych węglowodorów na reakcję substytucji nukleofilowej a budowa ich cząsteczek”

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

W filmie omówione zostały mechanizmy substytucji jedno- i dwucząsteczkowej.

Ćwiczenie 1

Dopasuj podane sformułowania do odpowiedniego typu substytucji nukleofilowej (S_N1 , S_N2).

S_N1

Im wyższa rzędowość halogenku alkilowego, tym bardziej uprzywilejowana reakcja.

S_N2

Przeszkody steryczne utrudniające atak nukleofila uniemożliwiają reakcję.

Kluczowym etapem reakcji jest samorzutna dysocjacja halogenu.

Podczas reakcji dochodzi do utworzenia się karbokationów.

Im niżej rzędowy halogenek alkilowy, tym łatwiej zachodzi atak nukleofilowy.

W reakcji biorą udział dwie cząsteczki.

Ćwiczenie 2

Na podstawie obejrzanej animacji, uzupełnij poniższą tabelę.

konkuruje z reakcją eliminacji E2, nie zachodzi, uprzywilejowana w rozpuszczalnikach hydroksylowych

Typ halogenku	SN2	SN1
		nie zachodzi
	konkuruje z reakcją eliminacji E2	
		uprzywilejowana w rozpuszczalnikach hydroksylowych

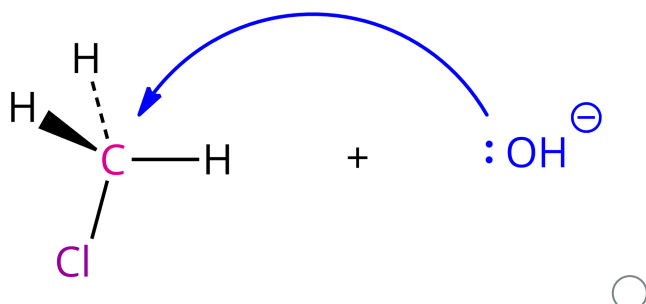
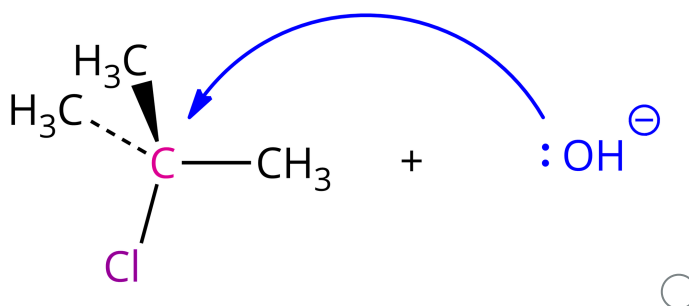
Sprawdź się

Pokaż ćwiczenia:   

Ćwiczenie 1



Wybierz, w którym z poniższych przypadków dostęp do atomu węgla jest znacznie bardziej utrudniony.



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

Ćwiczenie 2



Uzupełnij poniższe zdanie, wybierając i podkreślając prawidłowe sformułowania.

W przypadku halogenków o niskiej/ wysokiej rzędowości, dostęp nukleofila/ elektrofila do atomu węgla/ halogenu jest bardzo utrudniony, wobec czego związki te są/ nie są podatne na atak nukleofilowy/ elektrofilowy w substytucji typu S_N2.

Ćwiczenie 3



Dokończ poniższe zdanie, wybierając prawidłową odpowiedź.

Im powstający w wyniku spontanicznej dysocjacji karbokation jest trwalszy, tym łatwiej i szybciej zachodzi substytucja nukleofilowa typu:

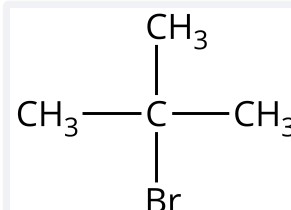
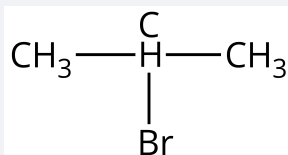
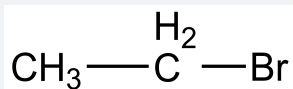
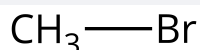
☐ S_N2.

☐ S_N1.

Ćwiczenie 4



Ułóż halogenki alkilowe rosnąco od lewej do prawej w taki sposób, aby przedstawiały wzrost podatności na atak nukleofilowy w substytucji nukleofilowej typu S_N2.



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

Ćwiczenie 5



Ułóż karbokationy w taki sposób, aby przedstawić szybkość ich powstawania w substytucji nukleofilowej typu S_N1. Powstające najszybciej umieść na dole, powstające najwolniej umieść na górze.

karbokation trzeciorzędowy



karbokation metylowy



karbokation pierwszorzędowy



karbokation drugorzędowy



Ćwiczenie 6



Uporządkuj poniżej przedstawione halogenopochodne węglowodorów wg rosnącej reaktywności, w reakcji substytucji nukleofilowej typu S_N1 .



chloroetan

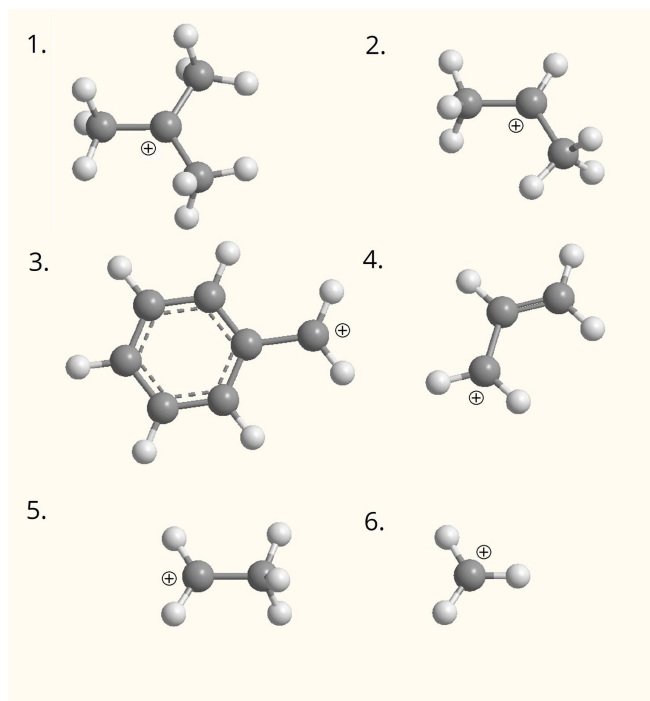
2-chloropropan

2-chloro-2-metylobutan

chlorofenylometan

1-chloropropen

Dopasuj typ karbokationu do odpowiedniego wzoru strukturalnego.



Wzory strukturalne karbokationów

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

2.

karbokation benzyłowy

4.

karbokation trzeciorzędowy

3.

karbokation metylowy

6.

karbokation drugorzędowy

1.

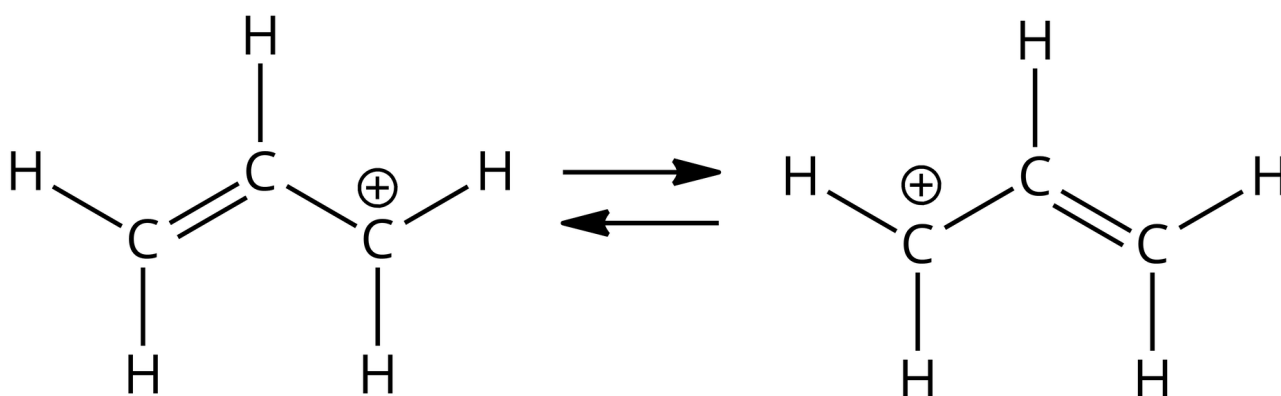
karbokation pierwszorzędowy

5.

karbokation allilowy



Pochodne allilowe i benzytowe tworzą karbokationy wyjątkowo podatne zarówno na substytucję nukleofilową typu S_N2 , jak i S_N1 . W przypadku mechanizmu typu S_N2 , wiązanie węgiel-halogen w pochodnych allilowych i benzytowych jest dość słabe, dzięki czemu łatwo ulega rozerwaniu podczas ataku nukleofila z przeciwnej strony. Natomiast w przypadku mechanizmu typu S_N1 , pochodne allilowe i benzytowe tworzą trwałe karbokationy, ze względu występowanie struktur rezonansowych stabilizujących cząsteczki. Karbokation allilowy tworzy dwie struktury rezonansowe, co można przedstawić w następujący sposób:

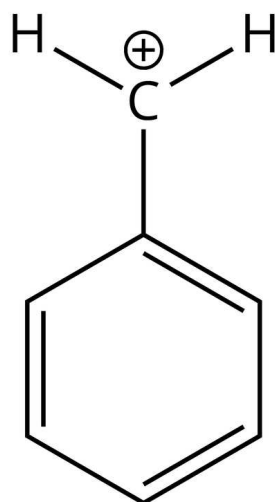


Informacja do zadania nr 8

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

Natomiast karbokation benzytowy tworzy cztery struktury rezonansowe powstające w analogiczny sposób.

Przedstaw kolejne trzy struktury rezonansowe karbokationu benzyłowego.



Karbokation benzytowy

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

Odpowiedź:

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

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Dla nauczyciela

Scenariusz zajęć

Autor: Daria Szeliga, Krzysztof Błaszczak

Przedmiot: chemia

Temat: Jak zmienia się podatność halogenopochodnych węglowodorów na substytucję nukleofilową?

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

Podstawa programowa:

Poziom podstawowy i rozszerzony

Wymagania ogólne

I. Pozyskiwanie, przetwarzanie i tworzenie informacji. Uczeń:

1) pozyskuje i przetwarza informacje z różnorodnych źródeł z wykorzystaniem technologii informacyjno-komunikacyjnych.

II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów. Uczeń:

1) opisuje właściwości substancji i wyjaśnia przebieg procesów chemicznych;

4) wskazuje na związek między właściwościami substancji a ich budową chemiczną.

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:

- formułuje wniosek dotyczący podatności halogenopochodnych węglowodorów na substytucję nukleofilową typu S_N2 oraz S_N1 ;

- klasyfikuje halogenki ze względu na ich podatność na substytucję nukleofilową typu S_N1 , a drugich na substytucję typu S_N2 .

Strategie nauczania:

- asocjacyjna.

Metody i techniki nauczania:

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

Formy pracy:

- praca całego zespołu klasowego;
- praca w parach;
- praca indywidualna.

Środki dydaktyczne:

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

Przebieg zajęć

Faza wstępna:

1. Zaciekawienie i dyskusja. Ustalenie tematu i celów lekcji. Lekcja rozpoczyna się od przypomnienia wiadomości bazowych:
 - Na czym polegają reakcje substytucji nukleofilowej?
 - Co to jest nukleofil?
 - Co to jest karbokation?
2. Rozpoznanie wiedzy wyjściowej uczniów. Uczniowie starają się odpowiedzieć na pytania: Jakie są znane typy substytucji nukleofilowej? Który etap reakcji S_N1 oraz S_N2 determinuje ich szybkość? 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 zapoznają się z treściami zawartymi w e-materiale w sekcji „przeczytaj” dotyczącymi substytucji nukleofilowej w celu poszerzenia swojej wiedzy do dyskusji w ciągu dalszym lekcji.
2. Nauczyciel przedstawia uczniom zależność podatności halogenopochodnych węglowodorów na substytucję nukleofilową typu S_N2 od ich rzędowości. Najbardziej podatne na atak nukleofila są halogenki metylowe, następnie halogenki pierwszorzędowe i w dalszej kolejności halogenki drugorzędowe. Natomiast halogenki trzeciorzędowe praktycznie nie ulegają reakcji typu S_N2 .
3. Nauczyciel zadaje pytanie uczniom: „Z czego może wynikać taka zależność”? (Utworzenie wiązania z nukleofilem jest wyżej energetyczne w przypadku sterycznego osłaniania atomu węgla, czyli występowania podstawników, które utrudniają atak nukleofila. Dlatego też substytucji typu S_N2 najchętniej ulegają halogenki metylowe oraz pierwszorzędowe, ponieważ nie występuje tam tzw. zawada steryczna.)
4. Nauczyciel zadaje pytanie uczniom: „Czy halogenki aryłowe i winylowe ulegają reakcji typu S_N2 ”? Chętny uczeń ma za zadanie narysować wzory półstrukturalne cząsteczek bromofenylometanu oraz 2-bromobut-2-enu. Nauczyciel przypomina uczniom, że w reakcji typu S_N2 mechanizm rozpoczyna się od ataku nukleofila na atom centralny z przeciwnej strony niż zajmuje grupa odchodząca. Halogenki aryłowe oraz winylowe nie ulegają reakcji typu S_N2 , ze względu na brak możliwości ataku nukleofila ze strony przeciwnej od halogenu, tak jak to ma miejsce w mechanizmie tego typu substytucji.
5. Nauczyciel zadaje pytanie uczniom: „W jaki sposób zachodzi reakcja typu S_N1 ”? Substytucja nukleofilowa typu S_N1 to reakcja jednocząsteczkowa, zachodząca w dwóch etapach. Samorzutna dysocjacja halogenu prowadzi do powstania karbokationu, który zostaje poddany atakowi nukleofila, dając odpowiedni produkt pośredni. Spontaniczna dysocjacja halogenu w halogenku alkilowym jest najwolniejszym etapem reakcji. Dlatego jej szybkość zależy od trwałości i stabilności karbokationu, który powstaje. Im wyżej rzędowy jest karbokation tym jest bardziej stabilny, więc szybciej zachodzi reakcja S_N1 .
6. Nauczyciel rysuje na tablicy wzory półstrukturalne kilku karbokationów.

Plik o rozmiarze 73.24 KB w języku polskim

7. Zadaniem uczniów jest uporządkowanie karbokationów, narysowanych przez nauczyciela na tablicy, względem ich reaktywności.

Plik o rozmiarze 53.26 KB w języku polskim

8. Nauczyciel wyjaśnia, że im bardziej podstawiony halogenek alkilowy, tym mniej energii potrzeba do dysocjacji halogenu. W związku z tym wyżej rzędowe karbokationy powstają łatwiej, czyli charakteryzują się większą trwałością i stabilnością. Dlatego też substytucji nukleofilowej typu S_N1 najchętniej ulegają trzecio- i drugorzędowe halogenki alkilowe.
9. Nauczyciel poleca pracę z animacją zawartą w e-materiale. Uczniowie zapoznają się z poleceniem i wykonują ćwiczenia zawarte w medium.

10. Uczniowie pracują w parach z częścią „Sprawdź się”. Uczniowie wykonują zadania. Nauczyciel może wyświetlić treść poleceń na tablicy multimedialnej. Po każdym przeczytanym poleceniu nauczyciel daje uczniom określony czas na zastanowienie się, a następnie chętny uczeń z danej pary udziela odpowiedzi/prezentuje rozwiązanie na tablicy. Pozostali uczniowie ustosunkowują się do niej, proponując ewentualnie swoje pomysły. Nauczyciel w razie potrzeby koryguje odpowiedzi, dopowiada istotne informacje, udziela uczniom informacji zwrotnej. Ćwiczenia, których uczniowie nie zdążą wykonać podczas lekcji mogą być zlecone do wykonania w ramach pracy domowej.

Faza podsumowująca:

1. Uczniowie na planszy z narysowaną baterią i zaznaczonymi poziomami jej naładowania, np. co 5-10% zaznaczają małymi kolorowymi samoprzylepnymi karteczkami 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:

Uczniowie wykonują pozostałe ćwiczenia w e-materiale – „Sprawdź się”, których nie zdążyli wykonać na lekcji.

Wskazówki metodyczne opisujące różne zastosowania multimedium:

Animacja może być wykorzystana przez uczniów podczas przygotowywania się do lekcji czy pracy kontrolnej.

Materiały pomocnicze:

1. Nauczyciel przygotowuje planszę z narysowaną baterią i zaznaczonymi poziomami jej naładowania, np. co 5-10% do oceny stopnia opanowania zagadnień oraz małe kolorowe samoprzylepne karteczki dla uczniów.
2. Polecenia podsumowujące (nauczyciel przed lekcją zapisuje je na niewielkich kartkach):
 - Które halogenopochodne węglowodorów są najbardziej podatne na substytucję nukleofilową typu S_N2 ?
 - Jak zmienia się podatność halogenopochodnych węglowodorów na substytucję nukleofilową typu S_N1 ?