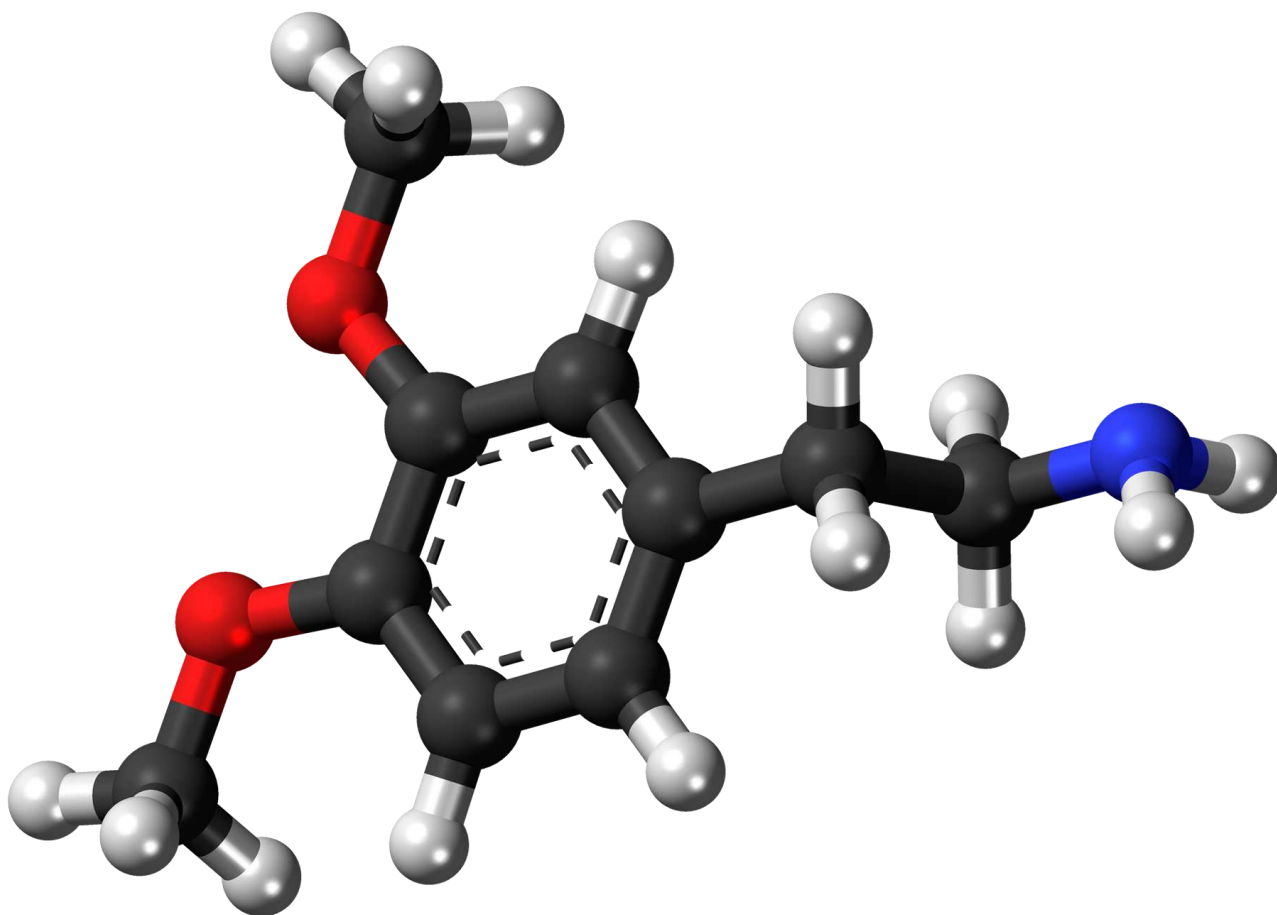
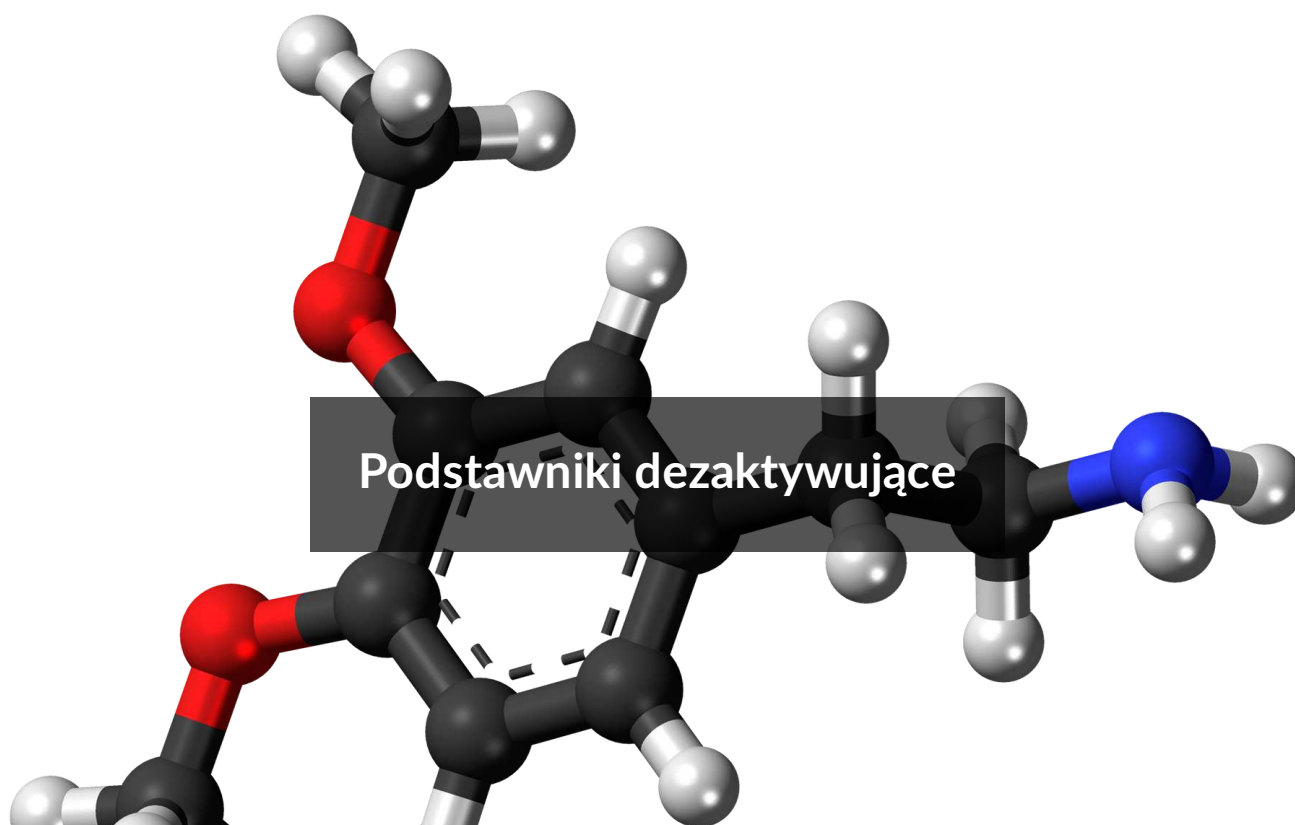




Podstawniki dezaktywujące

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



Odpowiednie podstawniki w pierścieniu aromatycznym pozwalają przeprowadzić reakcję substytucji elektrofilowej, w wyniku której otrzymamy żądany produkt.

Źródło: dostępny w internecie: pixabay.com, domena publiczna.

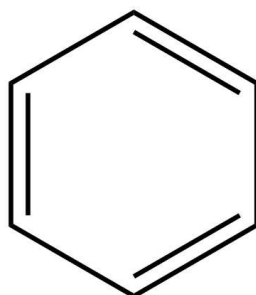
Jednym z wyzwań chemii organicznej jest otrzymanie konkretnego związku chemicznego z dużą wydajnością. W przypadku syntez organicznych, możliwe jest powstanie nawet wielu produktów ubocznych. Taką podstawową reakcją w chemii organicznej jest reakcja substytucji elektrofilowej. Czy jest to możliwe, aby przewidzieć przebieg reakcji chemicznej? Jakie czynniki wpływają na powstanie konkretnego produktu? Odpowiedzi szukaj w dalszej części materiału.

Twoje cele

- Wymienisz podstawniki dezaktywujące.
- Wyjaśnisz, jak podstawniki dezaktywujące wpływają na przebieg reakcji chemicznej.
- Zaproponujesz produkty reakcji substytucji elektrofilowej.
- Wyjaśnisz, jakie efekty wpływają na przebieg reakcji substytucji elektrofilowej.

Przeczytaj

Benzen jest związkiem który należy do grupy [związków aromatycznych](#). Zbudowany jest z sześciu atomów węgla, a każdy z nich posiada hybrydyzację sp^2 . Długość wiązania węgiel-węgiel w cząsteczce benzeny wynosi $1,39 \text{ \AA}$, co jest wartością odpowiadającą długości wiązania pomiędzy wiązaniem pojedynczym a podwójnym. Sześć elektronów atomu węgla jest zlokalizowana na wiązaniach π , powstałych w wyniku nakładania się orbitali p tych atomów. Z budowy cząsteczki benzeny wynika, że jest on mniej reaktywny, niż inne cząsteczki posiadające wiązania podwójne, które nie są związkami aromatycznymi.



Wzór szkieletowy cząsteczki benzeny

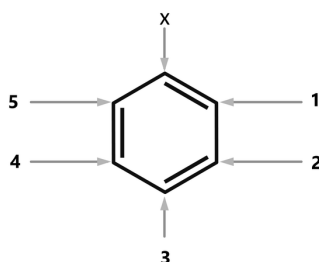
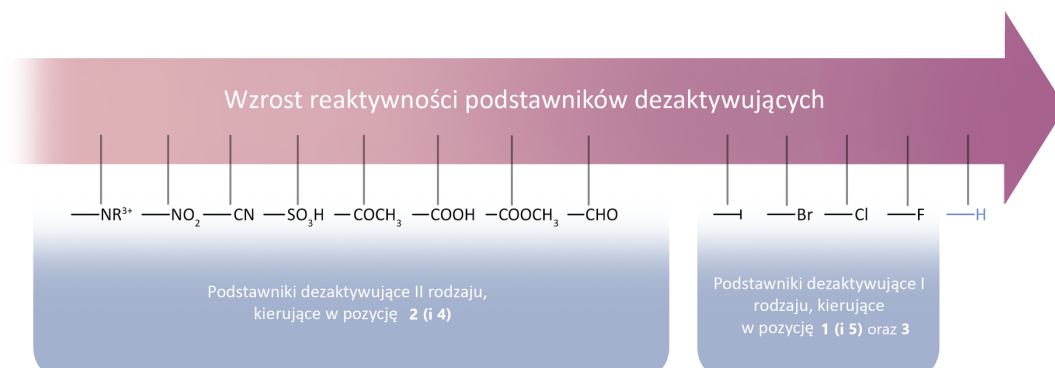
Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Jedną z charakterystycznych właściwości benzeny, jak i jego pochodnych, jest uleganie reakcji [substytucji elektrofilowej](#). Polega ona na przyłączeniu się określonej [grupy funkcyjnej](#) i odłączeniu atomu wodoru z pierścienia aromatycznego.

Podstawniki dezaktywujące

Podstawniki dezaktywujące możemy podzielić na dwa rodzaje:

- podstawniki I rodzaju są to podstawniki dezaktywujące kierujące w reakcję substytucji elektrofilowej w pozycje 1 (i 5) oraz 3 pierścienia aromatycznego. Należą do nich fluorowce.
- podstawniki II rodzaju są to podstawniki dezaktywujące, kierujące reakcję substytucji elektrofilowej w położenie 2 pierścienia aromatycznego.



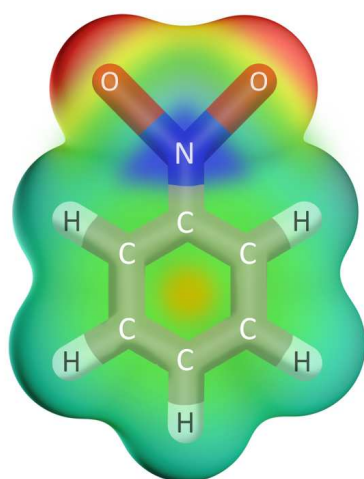
Wzrost reaktywności podstawników dezaktywujących

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

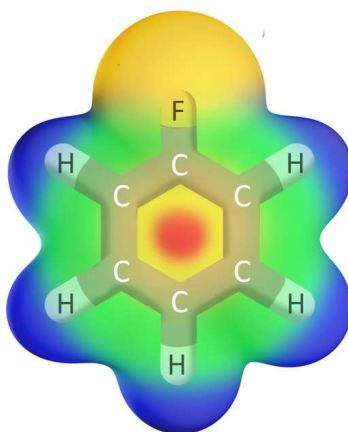
Efekty wpływające na orientację przebiegu aromatycznej substytucji elektrofilowej

Na reaktywność oraz orientację reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej wpływają dwa efekty. Jednym z nich jest **efekt indukcyjny**.

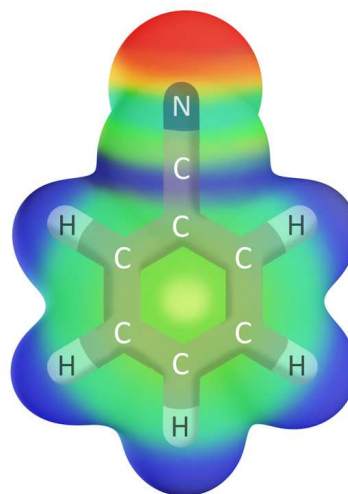
Przeanalizuj następujące grafiki przedstawiające rozkład potencjału elektrostatycznego. Kolorami niebieskim i zielonym są przedstawione miejsca z częściowym ładunkiem dodatnim, a żółtoczerwonym miejsca, w których występuje częściowy ładunek ujemny.



Nitrobenzen



Fluorobenzen



Benzonitril

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

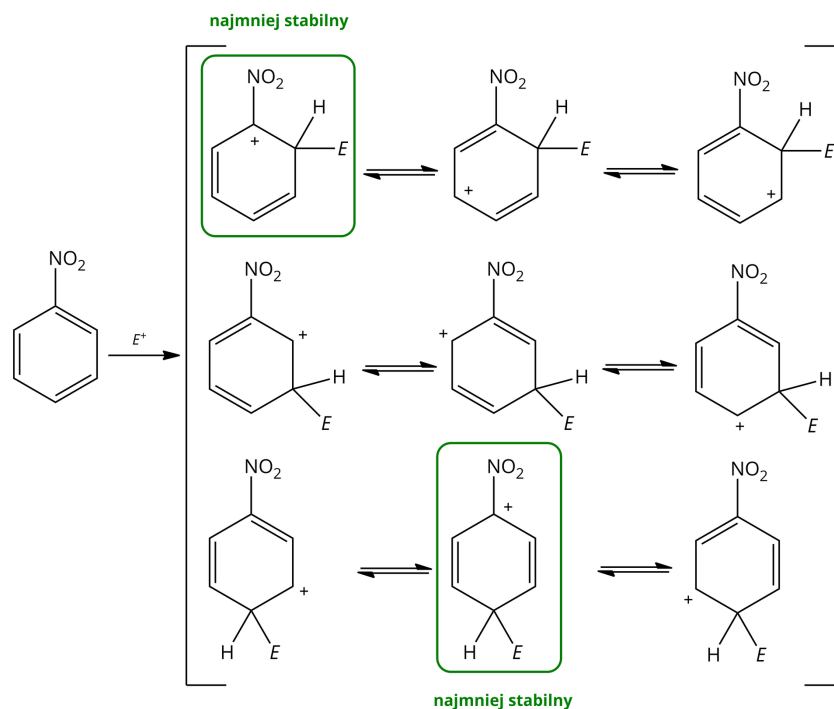
W podstawnikach dezaktywujących można zaobserwować przyciągnięcie elektronów w wiązaniu σ , między atomem węgla a podstawnikiem. Efekt ten jest silnie związany z różnicą elektroujemności.

W cząsteczce nitrobenzenu można zaobserwować przesunięcie chmury elektronowej, co powoduje zmianę gęstości elektronowej z całego pierścienia aromatycznego w kierunku podstawnika nitrowego ($-\text{NO}_2$). Stąd też grupa nitrowa jest jednym z najsilniej dezaktywujących podstawników. W benzonitrylu ładunek dodatni występuje na atomie węgla grupy nitrylowej ($\text{C} \equiv \text{N}$), a silnie ujemny na atomie azotu tej samej grupy. W przypadku fluorobenzenu, ładunek ujemny zlokalizowany jest na atomie fluoru oraz w pierścieniu aromatycznym.

Kolejnym efektem, który wpływa na reaktywność pierścienia aromatycznego w substytucji elektrofilowej, jest **efekt rezonansowy**.

Efekt rezonansowy polega na nakładaniu się orbitalu p atomu węgla pierścienia aromatycznego z orbitalem p podstawnika. Podstawniki dezaktywujące mają tendencję do wyciągania elektronów z powstałego wiązania π .

Rozważmy reakcję substytucji elektrofilowej nitrobenzenu.



Struktury rezonansowe reakcji substytucji elektrofilowej nitrobenzenu

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

Zwróć uwagę, że **struktury rezonansowe**, w których **karbokation** występuje przy atomie węgla połączonym z podstawnikiem, są najmniej stabilne, ponieważ występują podczas substytucji w pozycjach 1 (i 5) oraz 3 pierścienia aromatycznego. Stabilne struktury rezonansowe mają miejsce tylko w pozycji 2 pierścienia aromatycznego.

Można zatem powiedzieć, że podstawniki dezaktywujące pierścień aromatyczny uniemożliwiają podstawienie się w pozycjach 1 (i 5) oraz 3 pierścienia aromatycznego.

W przypadku struktur rezonansowych fluorowców, efekt rezonansowy nie jest tak silny, dlatego w tym wypadku mogą powstać produkty podstawienia we wspomnianych pozycjach 1 (i 5) oraz 3 pierścienia aromatycznego.

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

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

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

struktury rezonansowe

służą najczęściej do opisu cząsteczek, które mają sprzężone wiązania π -elektronowe, np. cząsteczek związków aromatycznych, polialkenów o sprzężonych wiązaniach oraz niektórych grup funkcyjnych (np. karboksylowa)

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

Morrison R.T., Boyd R.N., *Chemia organiczna*, t. 1, wyd. 5, Warszawa 2010.

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

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

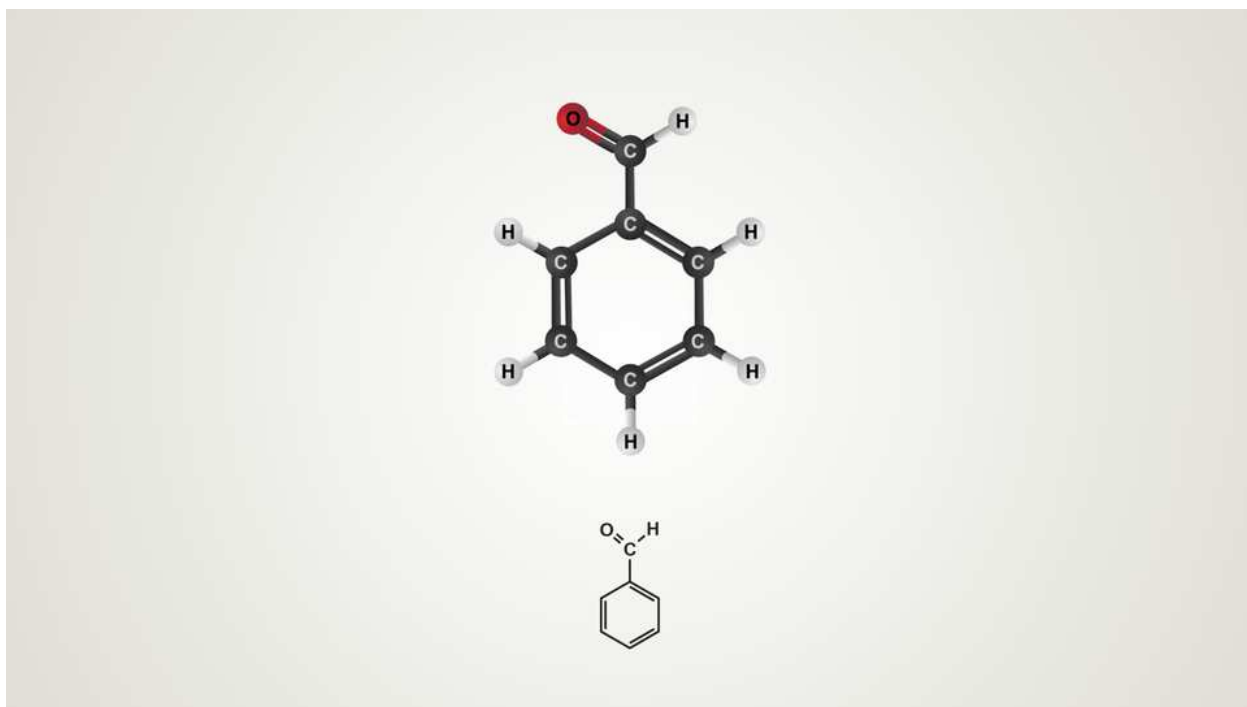
Encyklopedia PWN

Animacja

Polecenie 1

Jak już wiesz, benzen i jego pochodne ulegają reakcji substytucji elektrofilowej. Czy wiesz, jak podstawnik, przyłączony do pierścienia aromatycznego, wpływa na jego reaktywność?

Potrafisz wymienić podstawniki dezaktywujące pierścień benzenu? Czy umiesz wyjaśnić, z czego to wynika? Zapoznaj się z poniższą animacją i wykonaj zadania.



Film dostępny pod adresem <https://zpe.gov.pl/a/DeZWZry1Q>

Animacja pt. „Podstawniki dezaktywujące”

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

Film nawiązujący do treści materiału – dotyczy benzenu i jego pochodnych, nazw podstawników dezaktywujących.

Ćwiczenie 1

Czym jest efekt rezonansowy?

- ☐ Efekt kierujący podstawniki w pierścieniu aromatycznym w położenia: 1 (i 5), 3 oraz 2 (i 4).
- ☐ Wytworzenie dodatniego ładunku na pierścieniu aromatycznym.
- ☐ Wpływ grup funkcyjnych i ogólnie wszelkich podstawników, bardziej lub mniej elektroujemnych od wodoru, na rozkład gęstości elektronowej w sąsiedztwie tego podstawnika.
- ☐ Zdolność grup funkcyjnych i ogólnie wszelkich podstawników do zmniejszania lub zwiększania reaktywności związków chemicznych na skutek nakładania się ich orbitali π lub p z orbitalami p lub π atomów, do których są one przyłączone.

Ćwiczenie 2

Zaznacz główny produkt reakcji chlorowania nitrobenzenu.

- ☐ 2,4-dichloronitrobenzen
- ☐ 2-chloronitrobenzen oraz 3-chloronitrobenzen
- ☐ 2-chloronitrobenzen
- ☐ 4-chloronitrobenzen
- ☐ 3-chloronitrobenzen
- ☐ 2-chloronitrobenzen oraz 4-chloronitrobenzen

Ćwiczenie 3

Zaznacz prawidłową odpowiedź: grupy dezaktywujące to:

☐ aldehydowa, aminowa, alkoksylowa.

☐ alkilowa, hydroksylowa, aldehydowa.

☐ nitrylowa, aminowa, alkilowa.

☐ karboksylowa, nitrowa, nitrylowa.

Sprawdź się

Pokaż ćwiczenia:   

Ćwiczenie 1



Zaznacz poprawne zdania dotyczące podstawników dezaktywujących.

☐

Podstawniki dezaktywujące II rodzaju prowadzą głównie do powstania izomeru z podstawnikiem w pozycji 2 (i 4) pierścienia aromatycznego.

☐

Podstawniki dezaktywujące II rodzaju prowadzą głównie do powstania izomerów z podstawnikiem w pozycji 2 (i 4) oraz 3 pierścienia aromatycznego.

☐

Podstawniki dezaktywujące I rodzaju prowadzą głównie do powstania izomerów z podstawnikami w pozycji 1 (i 5) oraz 2 (i 4) pierścienia aromatycznego.

☐

Podstawniki dezaktywujące I rodzaju prowadzą głównie do powstania izomerów z podstawnikami w pozycji 1 (i 5) oraz 3 pierścienia aromatycznego.

Ćwiczenie 2



Zaznacz zestaw podstawników, które zaliczamy do podstawników dezaktywujących.

☐

$-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$

☐

$-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$

☐

$-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$

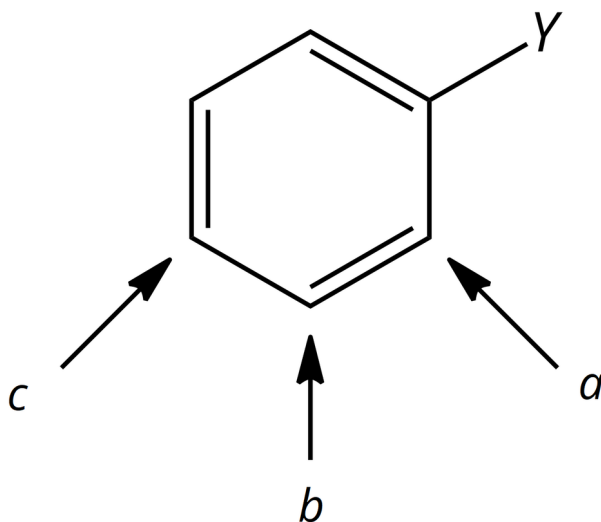
☐

$-\text{CH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{NH}_2$

Ćwiczenie 3



Przedstawioną poniżej pochodną fluorobenzenu (gdzie symbol *Y* oznacza dowolny atom fluorowca) poddano reakcji substytucji elektrofilowej. W jakiej pozycji elektrofil podłączy się do pierścienia aromatycznego?



☐ *c*

☐ *b*

☐ *a*

Ćwiczenie 4



U szereguj poniższe podstawniki względem malejącej mocy, dezaktywującej pierścień aromatyczny w substytucji elektrofilowej.

–NO₂



–Cl



–NR₃⁺



–COOCH₃



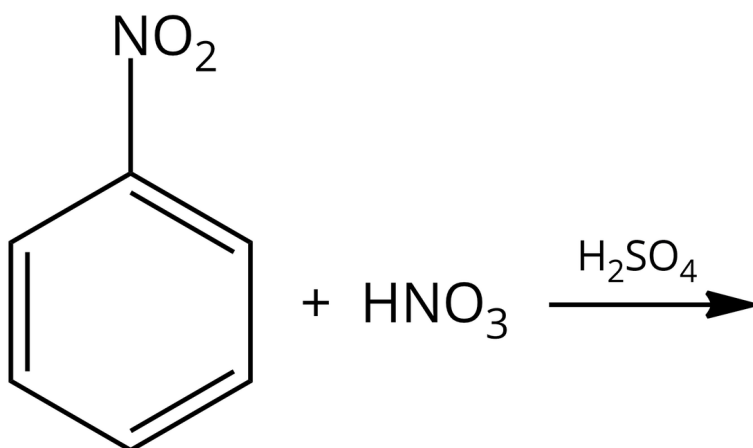
–CN



Ćwiczenie 5



Dokończ poniższe równanie reakcji nitrowania (zapisz tylko główny produkt).



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

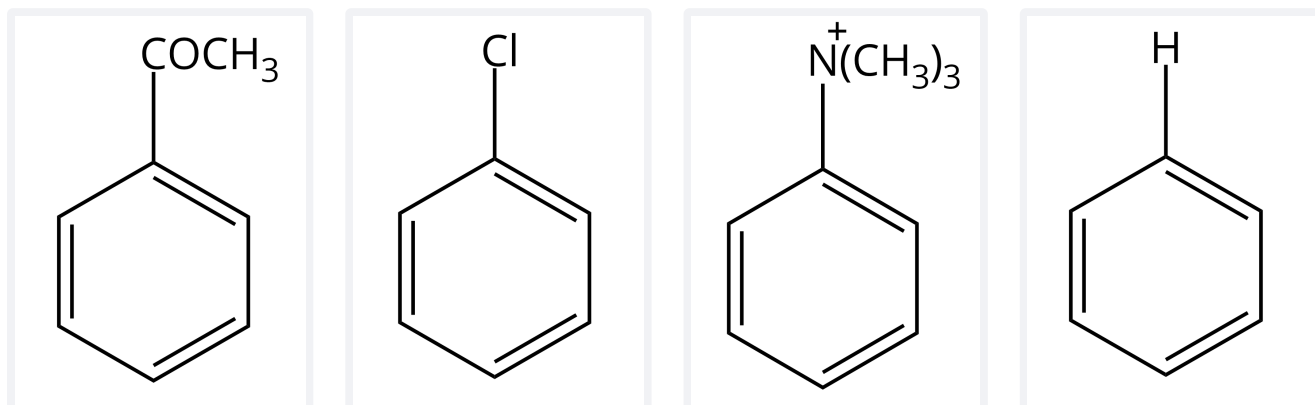
Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszyte do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 6



Uszereguj podane związki wg rosnącej reaktywności w reakcjach substytucji elektrofilowej.



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

Ćwiczenie 7



Efekt indukcyjny polega na wyciąganiu bądź dostarczaniu elektronów do pierścienia aromatycznego. Natomiast efekt rezonansowy polega na wyciąganiu elektronów z wiązania π poprzez nakładające się orbitale p podstawnika z orbitalami pierścienia aromatycznego.

Jakie efekty będzie wykazywać podstawnik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$?

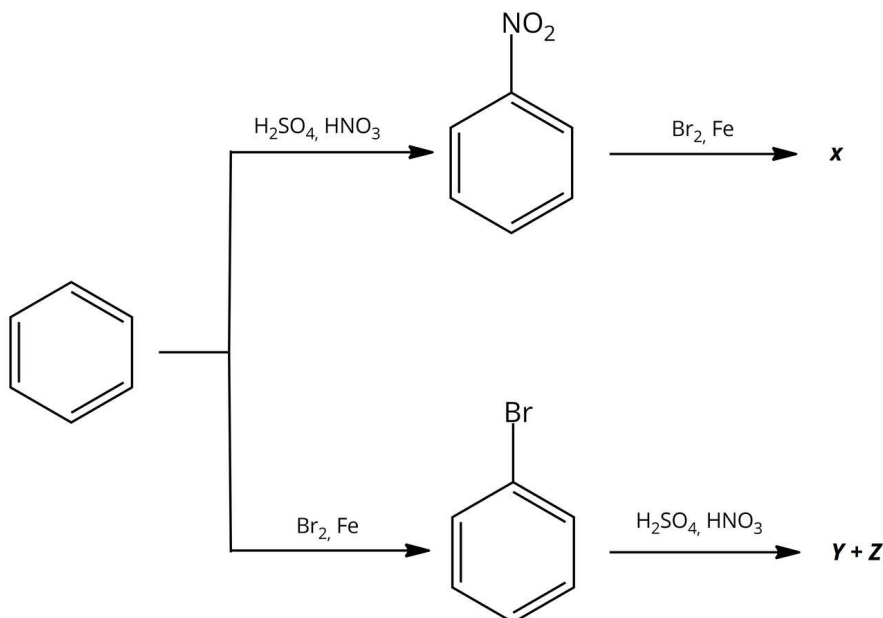
Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 8



Przeanalizuj schemat przedstawionych reakcji. Jakie główne produkty spodziewasz się otrzymać?



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

Na podstawie: R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Chemia organiczna*, t. 1, wyd. 5, Warszawa 2010 r.

Jakie związki kryją się pod oznaczeniem **X**, **Y** i **Z** podaj ich nazwy systematyczne?

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: Podstawniki dezaktywujące

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:

- wymienia podstawniki dezaktywujące;
- wyjaśnia, jak podstawniki dezaktywujące wpływają na przebieg reakcji chemicznej reakcji chemicznej;
- proponuje produkty reakcji substytucji elektrofilowej;
- wyjaśnia, jakie efekty wpływają na przebieg reakcji substytucji elektrofilowej.

Strategie nauczania:

- asocjacyjna;
- problemowa.

Metody i techniki nauczania:

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

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 pyta uczniów: Czy grupa funkcyjna w pierścieniu aromatycznym może wpływać na przebieg reakcji chemicznej? Czy możemy przewidzieć przebieg reakcji chemicznej?
2. Rozpoznanie wiedzy wyjściowej uczniów. Uczniowie starają się odpowiedzieć na pytanie: Jakie czynniki wpływają na powstanie konkretnego produktu?
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. Nauczyciel zadaje pytanie uczniom: „Jakie są podstawniki dezaktywujące?”.
W przypadku trudności, uczniowie mogą korzystać z treści zawartych w e-materiale w sekcji „Przeczytaj”.
2. Nauczyciel proponuje uczniom samodzielną pracę z animacją zawartą w e-materiale. Uczniowie zapoznają się z poleceniem i oglądają animację. Po wyznaczonym czasie nauczyciel zadaje uczniom pytanie do dyskusji: Jak podstawniki przedstawione w symulacji wpływają na przebieg reakcji chemicznej?

3. Uczniowie samodzielnie wykonują ćwiczenia zawarte w medium – animacja.
4. 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 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 sulfonowania benzaldehydu. Podaj nazwy systematyczne głównych produktów. 2. Uczniowie wykonują pozostałe ćwiczenia zawarte w e-materiale – „Sprawdź się”, których nie zdążyli wykonać na lekcji.

Wskazówki metodyczne opisujące różne zastosowania multimedium:

Animacja może być wykorzystana podczas lekcji do zobrazowania wpływu podstawników aktywujących na przebieg reakcji chemicznej. Uczniowie medium mogą wykorzystać 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 cenki dla uczniów.
2. Polecenia podsumowujące (nauczyciel przed lekcją zapisuje je na niewielkich kartkach):
 - Co to jest podstawnik dezaktywujący?
 - Jakie znasz podstawniki aktywujące?
 - Jakie efekty wpływają na reakcję substytucji elektrofilowej?
 - Czy wszystkie podstawniki dezaktywujące wpływają tak samo na pierścień?