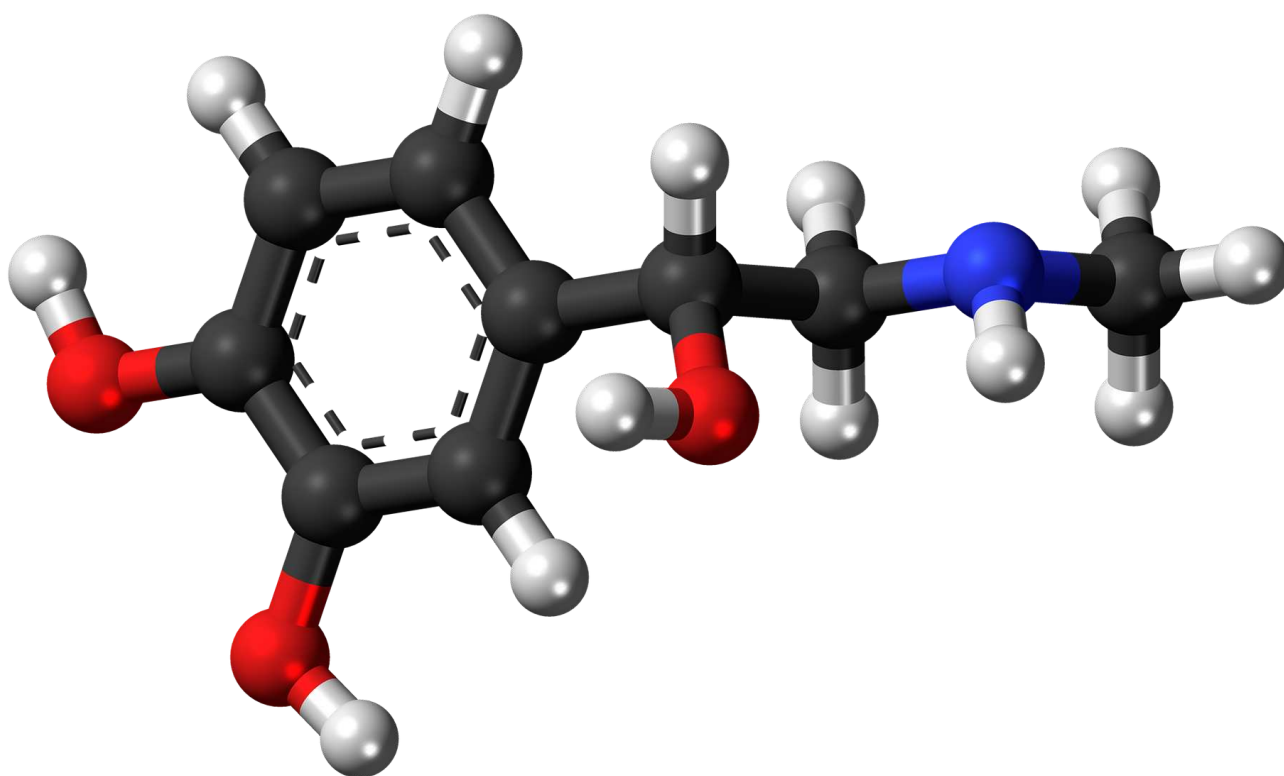
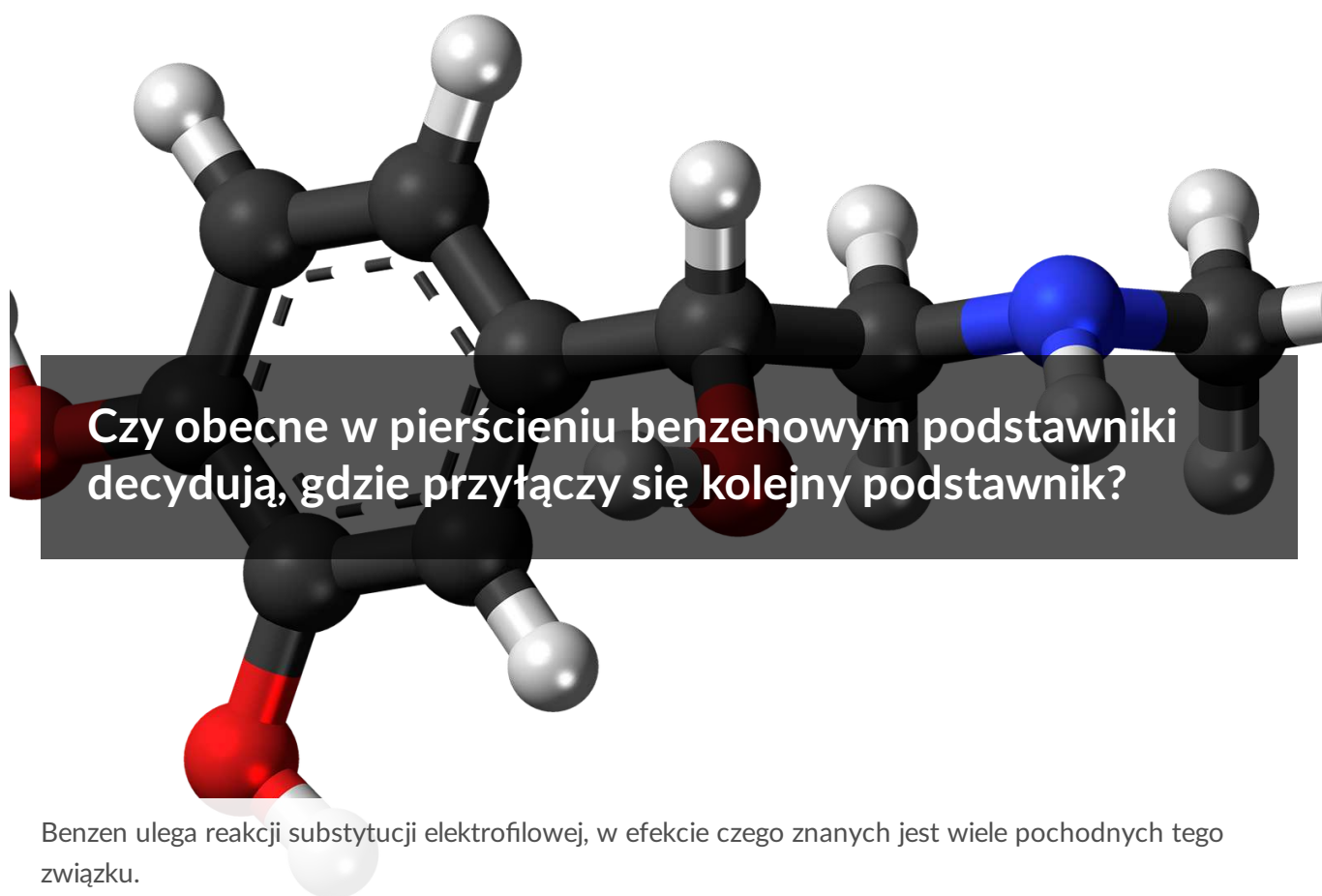




Czy obecne w pierścieniu benzenowym podstawniki decydują, gdzie przyłączy się kolejny podstawnik?

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



Benzen ulega reakcji substytucji elektrofilowej, w efekcie czego znanych jest wiele pochodnych tego związku.

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

Zupełnie naturalne jest, że gospodarz domu decyduje o tym, kto gdzie zasiada przy stole. Podobna sytuacja ma miejsce również w chemii. Otóż próby podstawienia atomu wodoru lub atomów wodoru w pierścieniu benzenowym są uzależnione od podstawników już obecnych w pierścieniu. Niektóre z nich wolą mieć nowych „gości” blisko siebie, a inne wolą zachować więcej „przestrzeni”. Jak nazywa się ten efekt? Czy potrafisz wymienić przykłady podstawników aktywujących i dezaktywujących pierścień w kolejnych reakcjach substytucji elektrofilowych?

Twoje cele

- Poznasz efekt kierujący podstawników w pierścieniu benzenowym.
- Wymienisz podstawniki aktywujące i dezaktywujące.
- Przeanalizujesz korelację pomiędzy efektem kierującym podstawnika a jego reaktywnością.

Przeczytaj

Efekt kierujący podstawników w pierścieniu benzenu

Benzen (C_6H_6) jest związkiem organicznym, stanowiącym najprostszy aromatyczny węglowodór. Aren ten ulega reakcji substytucji elektrofilowej, w efekcie czego znanych jest wiele pochodnych benzenu.

Związki te, ze względu na swoje zróżnicowane właściwości, mają różnorodne zastosowania: w farmacji do syntezy leków (np. kwas acetylosalicylowy), w przemyśle polimerów (np. styropian z polistyrenu), w rolnictwie (np. insektycydy jak karbaryl) czy w przemyśle farbiarskim. Większość z nich stanowi związki o różnych podstawnikach, do których otrzymania należy stosować wieloetapowe syntezy. W wyniku substytucji elektrofilowej, z benzenu można otrzymać wyłącznie jedną pochodną jednopodstawioną. Pozostaje pytanie – w jaki sposób będzie zachodzić reakcja z udziałem podstawionego uprzednio pierścienia benzenowego?

Podstawniki już obecne w benzenie mogą wpływać zasadniczo na dwa aspekty:

1. Na reaktywność pierścienia w reakcjach substytucji.

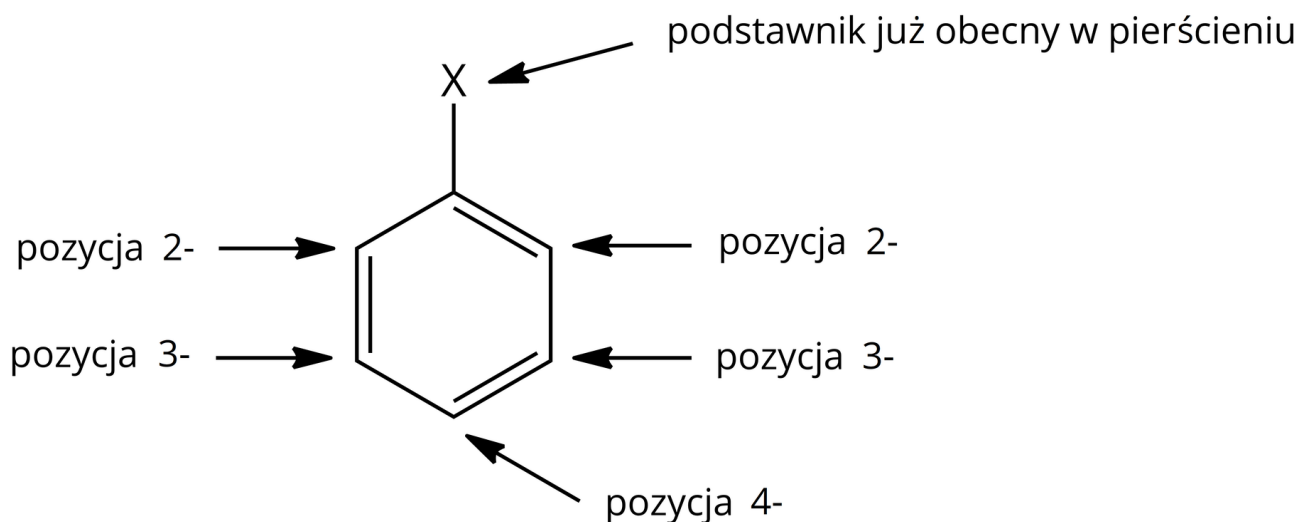
Niektóre z przyłączonych do pierścienia benzenowego podstawników mogą aktywować pierścień, powodując, że jest on bardziej reaktywny niż benzen, lub też dezaktywować go, w wyniku czego staje się mniej reaktywny od benzenu.

Przykładowo, dla reakcji nitrowania podstawnik $—OH$ powoduje zwiększenie

aktywności o tysiącokrotnie (względem benzenu), a podstawnik —NO₂ sprawia, że podstawiony pierścień benzenowy jest $2 \cdot 10^7$ razy mniej reaktywny.

2. Na orientację podstawienia w pierścieniu benzenowym.

Podstawniki decydują o miejscu wprowadzenia kolejnych podstawników w pozycje 2-, 3- lub 4- względem siebie. Efekt ten nazywa się kierującym [efektem podstawnika](#) (lub kierującej roli podstawnika). Należy mieć jednak na uwadze fakt, że powstaje wówczas na ogół mieszanina różnych produktów. Wśród nich największą wydajność ma ten, który został podstawiony zgodnie z efektem tego podstawnika. Podstawniki dzielą się na trzy grupy:



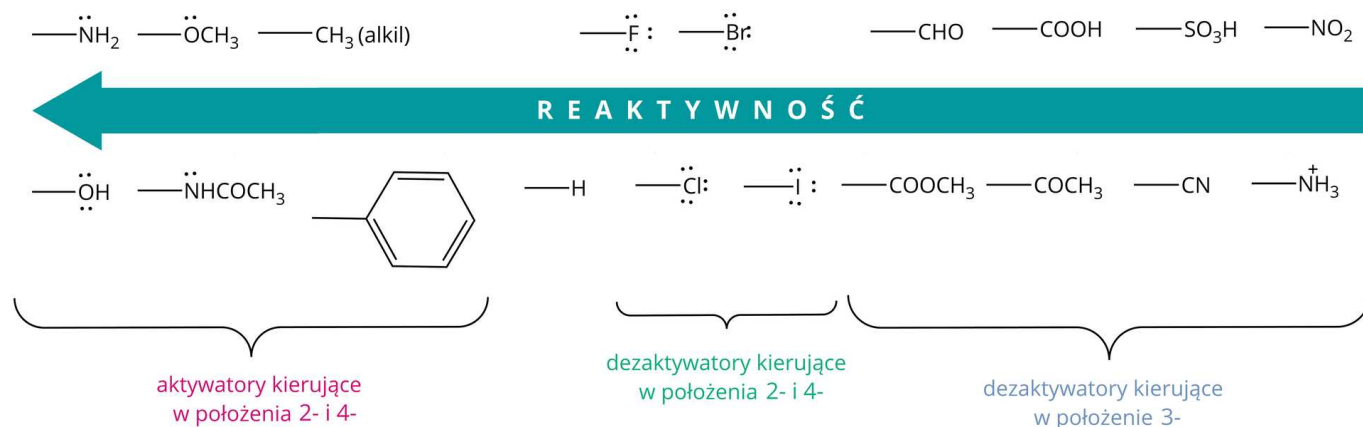
Podstawnik w pierścieniu benzenu może kierować w pozycje *orto*, *meta* lub *para*.

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

- aktywujące kierujące w położenie 2- i 4-;
- dezaktywujące kierujące w położenie 2- i 4-;
- dezaktywujące kierujące w położenie 3-.

Czy istnieje związek reaktywności z efektem kierującym?

Odpowiedzią na to pytanie może być poniższy schemat. Można z niego wywnioskować, że grupy kierujące w pozycje 2- i 4- mają charakter aktywujący, a grupy kierujące w pozycję 3- mają charakter dezaktywujący.



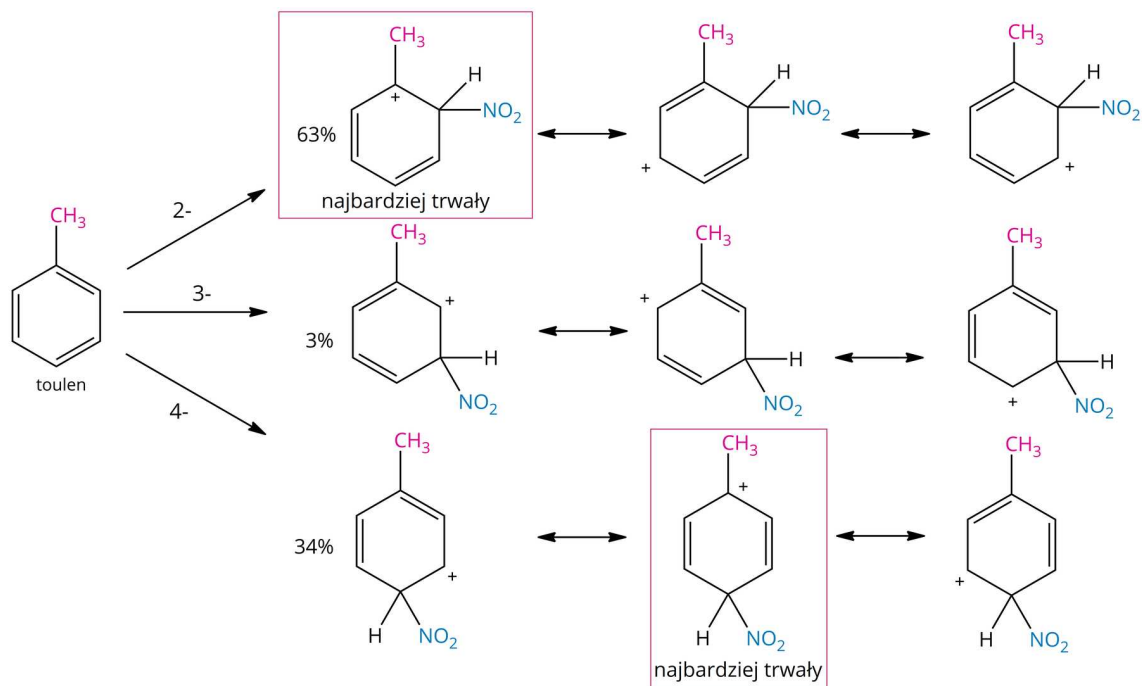
Schemat ilustrujący przykłady różnych podstawników i ich zależność reaktywności z efektem kierującym

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

Kontrola reaktywności i orientacji nowych podstawników w pierścieniu związana jest z efektem indukcyjnym i rezonansowym. Oba te efekty pozwalają na wyjaśnienie, dlaczego dany podstawnik kieruje pozostałe w takie, a nie inne pozycje w pierścieniu. Efekty indukcyjne są związane z elektroujemnością atomów i polarnością wiązań w grupach funkcyjnych. Zatem elektrony są „wyciągane” lub „oddawane” przez wiązania σ (sigma). Przykładowo: podstawniki, tj. halogeny, „wyciągają” elektrony, a z kolei grupy alkilowe je „oddają”. Efekty rezonansowe są związane z nakładaniem się dwóch orbitali (orbitalu p podstawnika i orbitalu p pierścienia). Ich wynikiem jest „wyciąganie” lub dostarczanie elektronów przez wiązania π . Znow – analizując podstawniki nitrylowy i karbonylowy, to te „wyciągają” elektrony na skutek tego efektu.

Wszystkie grupy aktywujące dostarczają elektrony, co powoduje stabilizację produktu pośredniego – [karbokationu](#), i sprawiają, że jest on szybciej tworzony. Grupy dezaktywujące „wyciągają” elektrony, tym samym destabilizując karbokation (tworzy się wolniej). Obydwa efekty nie muszą działać zgodnie w jednym kierunku.

Przykład 1



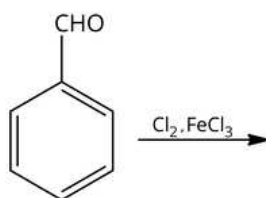
Schemat przedstawia reakcję nitrowania toluenu w trzech pozycjach.

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

W prezentowanym przykładzie, nitrowanie toluenu może nastąpić w trzech pozycjach. Jednak analiza tworzonych karbokationów pozwala zauważyć, że najbardziej trwałe są podstawione w pozycji *orto* i *para*, ponieważ ładunek dodatni jest zgromadzony na trzeciorzędowym atomie węgla.

Przykład 2

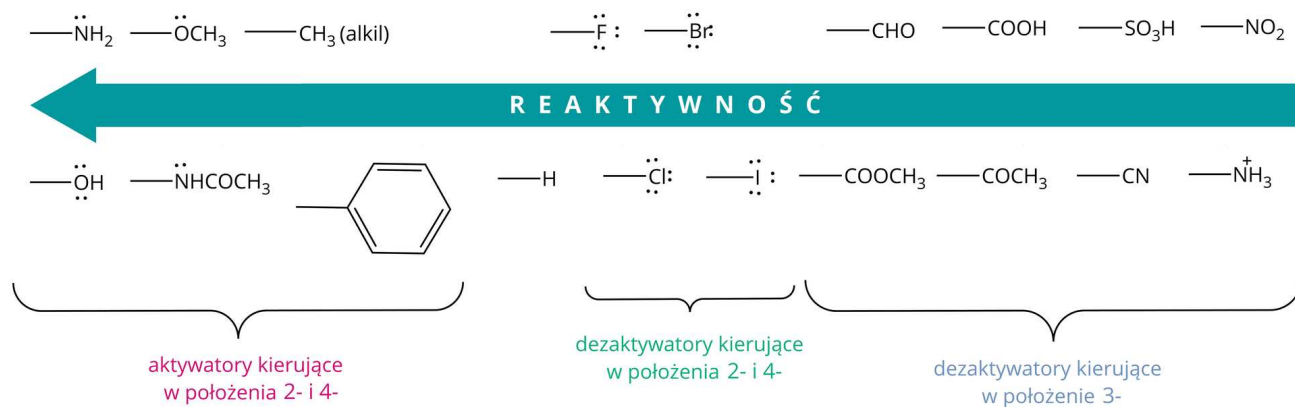
Jaki produkt główny powstanie w wyniku poniższej reakcji?



Efekt kierujący podstawnika (etap 1.)

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

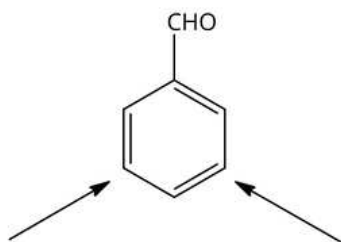
Należy ustalić efekt kierujący grupy —CHO .



Schemat ilustrujący przykłady różnych podstawników i ich zależność reaktywności z efektem kierującym

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

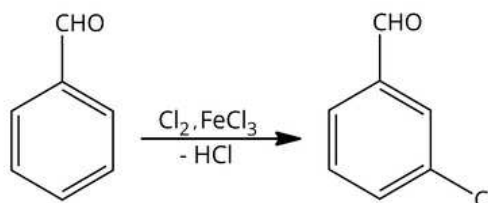
Efekt kierujący tej grupy jest w pozycję 3-.



Efekt kierujący podstawnika (etap 2.)

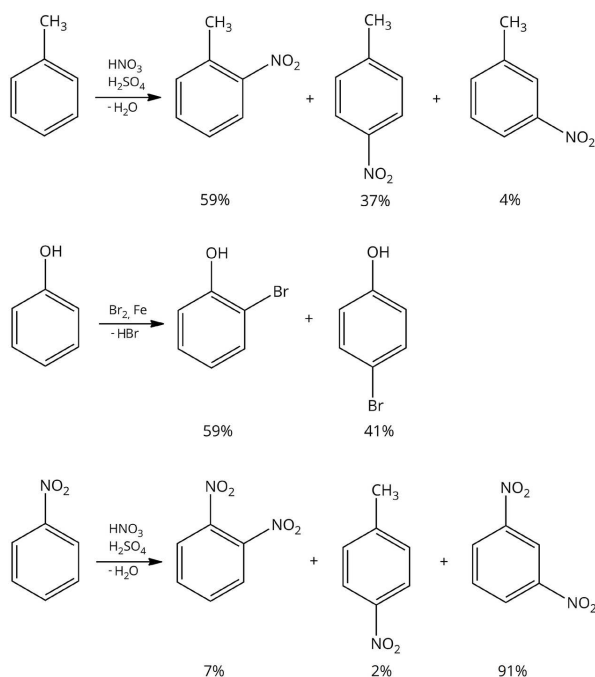
Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Dlatego produktem głównym tej reakcji będzie benzaldehyd, podstawiony w pozycji 3- (3-chlorobenzaldehyd).



Efekt kierujący podstawnika (etap 3.)

Przykłady efektu kierującego podstawników



Schemat przedstawia efekt kierujący niektóre podstawniki benzenu.

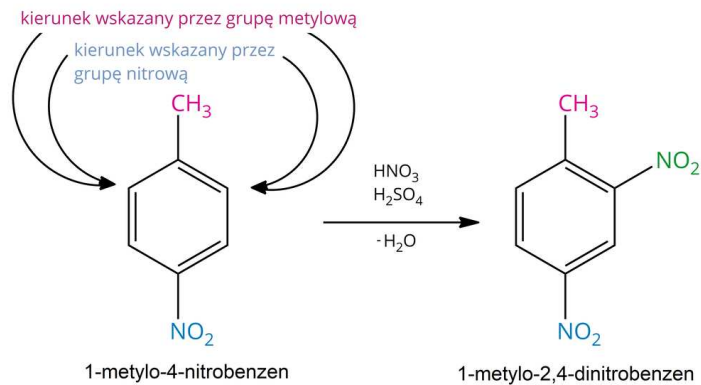
Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Jak widać w przypadku prezentowanych przykładów, pomimo efektu kierującego, często otrzymywana jest mieszanina różnie podstawionych produktów. To, jaką ilość danego produktu otrzymamy, możemy wyznaczyć doświadczalnie. Ale o tym, jaki produkt główny powstanie w wyniku danej reakcji, wywnioskujemy już po efekcie kierującym podstawnika.

Addytywność efektu podstawnikowego

Addytywność efektu podstawnikowego jest związana z efektem indukcyjnym i rezonansowym. Zależy ona od trzech zasad:

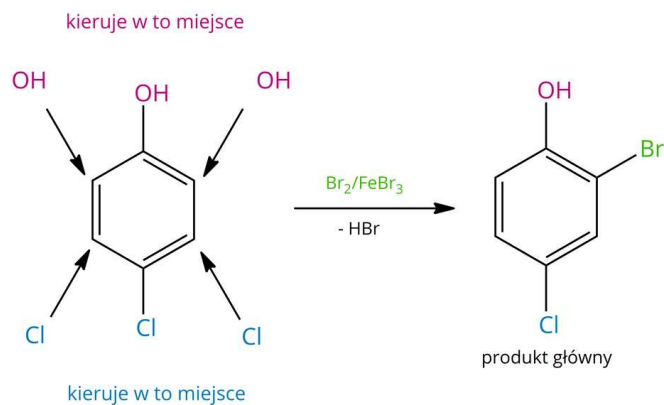
1. Jeśli efekty kierujące dwóch podstawników są zgodne i kierują podstawnik w to samo miejsce, to tylko wzajemnie się wzmacniają, w efekcie czego powstaje jeden produkt substytucji elektrofilowej, np.:



Schemat przedstawia pierwszą zasadę addytywności efektu podstawnikowego.

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

2. Jeśli efekty kierujące dwóch podstawników są niezgodne, w efekcie powstaje w głównej mierze produkt (często mieszaniny produktów), sugerowany przez silniejszą grupę aktywującą, np.:

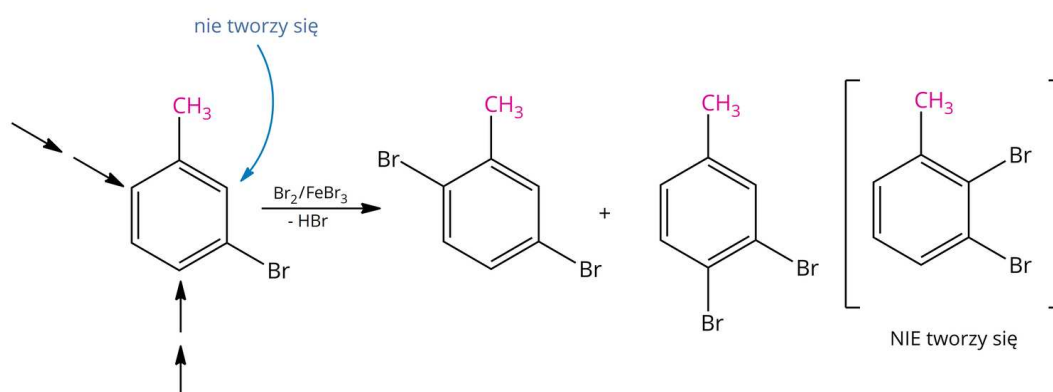


Schemat przedstawia drugą zasadę addytywności efektu podstawnikowego.

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

W przypadku reakcji substytucji elektrofilowej fenolu zwykle powstaje pochodna tri, podstawiona ze względu na silnie aktywujący wpływ grupy hydroksylowej.

3. Jeśli podstawienie trzeciej grupy ma mieć miejsce w związku z podstawieniem w pozycji 3-, to możliwe jest tylko powstawanie dwóch typów związków. Rzadko kiedy zostaje podstawiona pozycja pomiędzy dwoma podstawnikami, ponieważ jest ona wówczas sterycznie zbyt zatłoczona.



Schemat przedstawia trzecią zasadę addytywności efektu podstawnikowego.

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

Słownik

benzen

związek organiczny o wzorze sumarycznym C₆H₆; stanowi podstawowy węglowodór aromatyczny (najprostszy aren)

efekt kierujący podstawnika

w trakcie substytucji elektrofilowej, obecny w pierścieniu benzenowym podstawnik decyduje o miejscu podstawienia nowo wprowadzanego podstawnika

karbokation

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

elektronów

substytucja elektrofilowa

reakcja charakterystyczna dla związków aromatycznych, w której czynnikiem atakującym w niej jest elektrofil; oznaczana symbolem S_E lub S_EAr ; przykładami tej reakcji są: halogenowanie, nitrowanie, sulfonowanie, alkilowanie Friedela-Craftsa, acylowanie Friedela-Craftsa, formylowanie Gattermana-Kocha

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.

www.chemia.uni.lodz.pl (dostęp: 06.09.2021)

Animacja

Polecenie 1

Cząsteczka benzenu może ulegać reakcji substytucji elektrofilowej, w wyniku której atom wodoru, związany z atomem węgla z pierścienia, zostaje podstawiony innym atomem lub grupą atomów, czyli podstawnikiem. Czy wiesz, jaki wpływ mają te podstawniki na reaktywność pierścienia aromatycznego? Czy wiesz o tym, że decydują, gdzie zostanie podstawiony kolejny podstawnik? Zapoznaj się z poniższą animacją i wykonaj zadania.

Film dostępny pod adresem <https://zpe.gov.pl/a/D1GaVwlGA>

Animacja pt. „Czy obecne w pierścieniu benzenowym podstawniki decydują gdzie przyłączy się kolejny podstawnik?”

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

Film nawiązujący do treści materiału dotyczącej podstawników obecnych w pierścieniu benzenowym oraz tego, czy decydują one, gdzie przyłączy się kolejny podstawnik w pierścieniu aromatycznym.

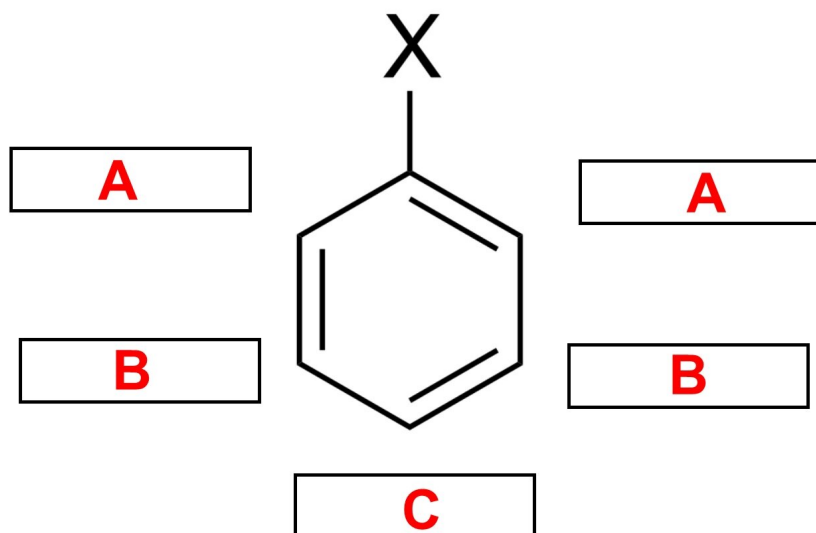
Ćwiczenie 1

Głównym produktem bromowania benzaldehydu jest:

- ☐ Powstaną dwa główne produkty: 2-bromobenzaldehyd i 4-bromobenzaldehyd.
- ☐ 3-bromobenzaldehyd.
- ☐ 2-bromobenzaldehyd.
- ☐ 4-bromobenzaldehyd.

Ćwiczenie 2

Połącz w pary oznaczenia literowe z nazwami pozycji podstawienia w pierścieniu benzenowym.



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

C	3-
A	4-
B	2-

Ćwiczenie 3

Zaznacz prawidłową odpowiedź. Grupy aktywujące to:

- ☐ nitrylowa, aminowa, estrowa, alkilowa.
- ☐ alkilowa, aminowa, hydroksylowa, alkoksylowa.
- ☐ aldehydowa, karboksylowa, nitrowa, nitrylowa.
- ☐ aldehydowa, aminowa, ketonowa, alkoksylowa.

Sprawdź się

Pokaż ćwiczenia:   

Ćwiczenie 1



Podane poniżej przykłady podstawników przyporządkuj do właściwej grupy podstawników.

Aktywujące kierujące w położenie 2- i 4-

— OR

— SO₃H

— CHO

— NH₂

— F

Dezaktywujące kierujące w położenie 2- i 4-

Dezaktywujące kierujące w położenie 3-

Ćwiczenie 2



Która z prezentowanych grup podstawników uszeregowana jest wg wzrastającej reaktywności? Wskaż poprawną odpowiedź.

☐ — Br, — Ar, — NO₂, — OH

☐ — NO₂, — Br, — Ar, — OH

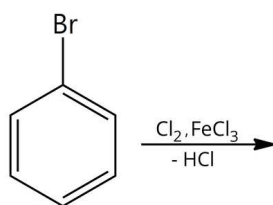
☐ — OH, — Ar, — Br, — NO₂

☐ — Br, — OH, — Ar, — NO₂

Ćwiczenie 3

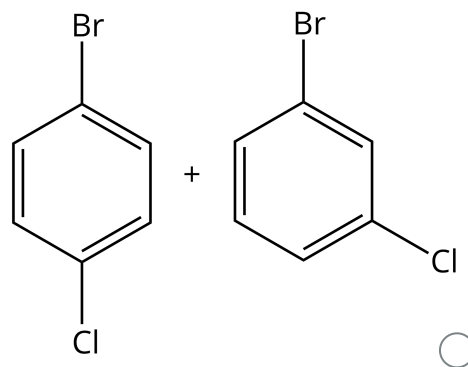
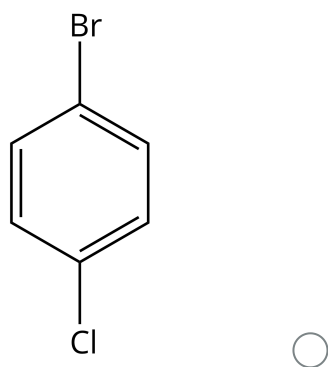
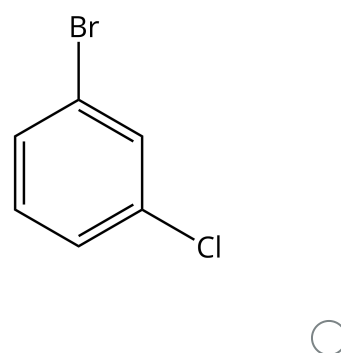
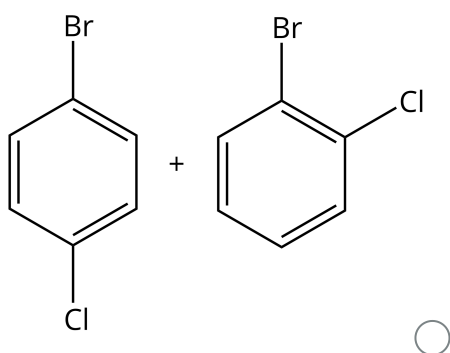


Wskaż poprawne dokończenie poniższego schematu.



Schemat reakcji

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

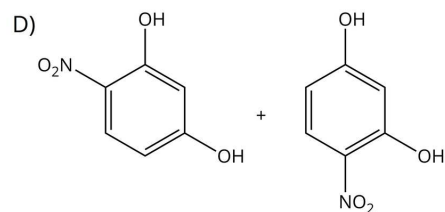
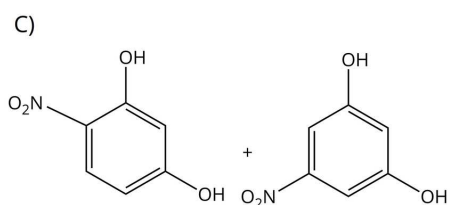
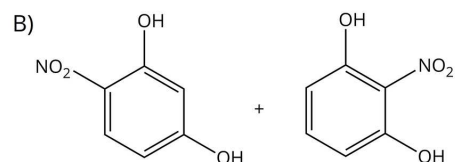
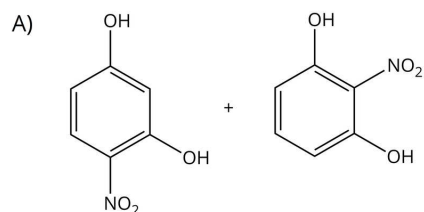
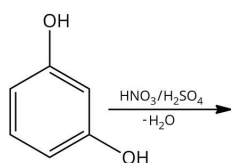


Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Ćwiczenie 4



Uzupełnij schemat poniższej reakcji.



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

☐ B

☐ D

☐ A

☐ C

Ćwiczenie 5



Dobierz właściwy substrat i ciąg reakcji, aby otrzymać 1-metylo-3-nitrobenzen. Poprawnych odpowiedzi jest więcej niż jedna.

☐ nitrobenzen (I-alkilowanie)

☐ benzen(I-alkilowanie, II-nitrowanie)

☐ toluen (I-nitrowanie)

☐ benzen (I-nitrowanie, II-alkilowanie)

Ćwiczenie 6



Narysuj wzór produktu reakcji, jaki powstanie w wyniku bromowania 4-metylofenolu. Podaj jego nazwę.

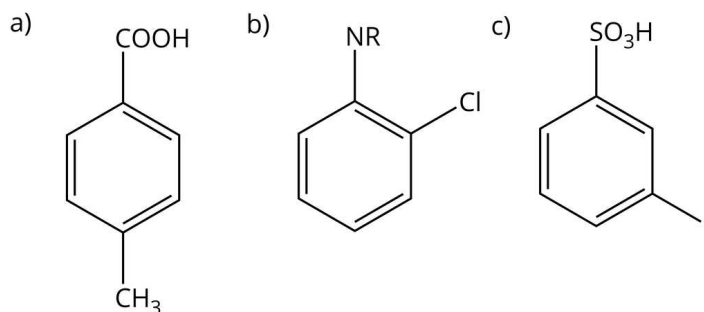
Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 7



Odpowiedz, w jakich położeniach można oczekiwać wprowadzenia nowego podstawnika w reakcji dla podanych poniżej związków?



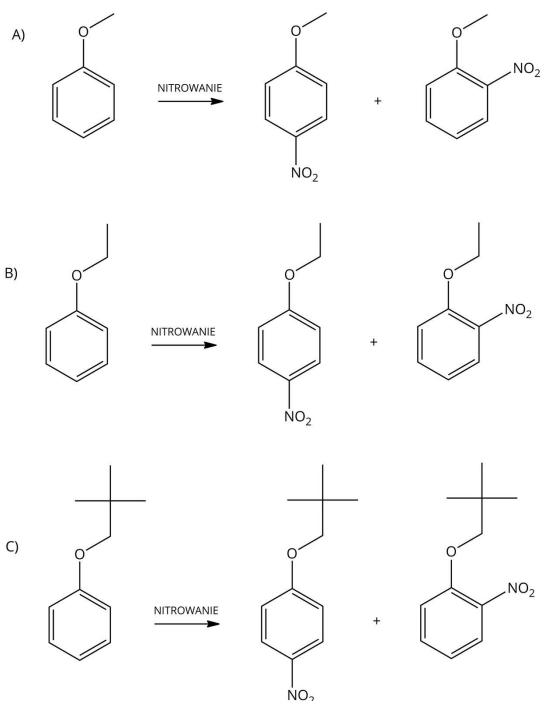
Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Odpowiedź:

Ćwiczenie 8



Mając na uwadze sposób, w jaki przebiega reakcja, gdy wzrasta zatłoczenie steryczne, uporządkuj schematy reakcji, zgodnie z rosnącą liczbą pochodnej, podstawionej w pozycji 4-. Wyjaśnij, dlaczego tak się dzieje.



Odpowiedź:

Dla nauczyciela

Scenariusz zajęć

Autor: Aleksandra Marszałek-Harych, Krzysztof Błaszczak

Przedmiot: chemia

Temat: Czy obecne w pierścieniu benzenowym podstawniki decydują, gdzie przyłączy się kolejny podstawnik?

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:

- omawia efekt kierujący podstawników w pierścieniu benzenowym;
- wymienia podstawniki aktywujące i dezaktywujące;
- analizuje korelację pomiędzy efektem kierującym podstawnika a reaktywnością.

Strategie nauczania:

- asocjacyjna.

Metody i techniki nauczania:

- kula śniegowa;
- analiza materiału źródłowego;
- dyskusja dydaktyczna;
- ćwiczenia uczniowskie;
- technika bateria;
- animacje.

Formy pracy:

- praca zbiorowa;
- praca w grupach;
- praca indywidualna.

Środki dydaktyczne:

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

Przebieg zajęć

Faza wstępna:

1. Zaciekawienie i dyskusja. Nauczyciel wyświetla uczniom na tablicy multimedialnej okładkę do lekcji z wprowadzenia do lekcji i pyta, czy wiedzą, z jakim tematem jest ona związana?
2. Ustalenie celów lekcji. Nauczyciel podaje temat zajęć i wspólnie z uczniami ustala cele lekcji, które uczniowie zapisują na kartkach i gromadzą w portfolio.
3. Rozpoznawanie wiedzy potocznej uczniów. Uczniowie zastanawiają się nad pytaniem: Na jakie aspekty wpływają obecne już podstawniki w pierścieniu benzenu?

Faza realizacyjna:

1. Kula śniegowa. Nauczyciel informuje uczniów, że będą poszukiwać odpowiedzi metoda kuli śniegowej na pytanie: Czym jest efekt kierujący podstawnika?
- Uczniowie najpierw indywidualnie opracują odpowiedź na zadane pytanie.
 - Potem połączą się w pary, porównają swoje propozycje, ustalają, która jest prawdziwa lub spiszą na osobnej kartce listę swoich wspólnych rozwiązań.

- Następnie uczniowie gromadzą się w czwórkach i w podobny sposób konfrontują swoje stanowiska, a zebrane rozwiązania zapisują na nowej kartce.
 - W dalszej części uczniowie łączą się w jeszcze liczniejsze grupy, aż wobec postawionego problemu wypowie się cała klasa. Wszystkie uzgodnione na forum całej klasy odpowiedzi wraz z argumentami zostaną zapisane na tablicy.
2. Po wykonaniu zadania i ustaleniu wspólnie przez uczniów rozwiązania/odpowiedzi/definicji, nauczyciel weryfikuje ją i w razie potrzeby uzupełnia.
 3. Następnie uczniowie mają za zadanie zapoznać się z fragmentem sekcji „Przeczytaj” e-materiału i na jego podstawie (mogą użyć też innych źródeł informacji) mają za zadanie oznaczyć kierunek strzałki reaktywności (z możliwością zaznaczenia pozycji np. za pomocą magnesu), a także zilustrować na niej grupy wszystkich możliwych podstawników, które wpływają na orientację podstawienia kolejnych podstawników.
 4. Następnie uczniowie proszeni są o zapoznanie się z treścią przykładu nr 2 e-materiału. Ich zadaniem jest rozwiązanie go przy asyście nauczyciela na tablicy, z wykorzystaniem schematu ilustrującego przykłady różnych podstawników oraz mają przedstawić zależność ich reaktywności z efektem kierującym.
 5. Następnie uczniowie proszeni są o zapisanie wzorów trzech przykładowych substratów do substytucji elektrofilowej na oddzielnych karteczkach. Karteczki z nazwami reakcji substytucji elektrofilowej ma nauczyciel i on je losuje (np. nitrowanie, sulfonowanie, halogenowanie jodem).
 6. Przygotowane przez uczniów przykłady umieszczone zostają w kartonie lub w jakiejś kuli. Uczniowie, np. wg kolejności alfabetycznej w dzienniku, podchodzą losują jeden przykład, a nauczyciel czyta, jakie równanie reakcji chemicznej ma dla niego zapisać na tablicy lub na kartce. Uczeń, posługując się schematem, zapisuje odpowiednie rozwiązanie.
 7. Uczniowie pracują w parach z częścią „Sprawdź się”. Wykonują zadania. Nauczyciel może wyświetlić treść poleceń na tablicy multimedialnej. Po każdym przeczytanym poleceniu 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 kolorowymi samoprzylepnymi karteczkami (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:

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 podczas przygotowania się do lekcji lub pracy kontrolnej. Uczniowie nieobecni na lekcji mogą wykorzystać laboratorium samorozwoju celem 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 kolorowe samoprzylepne karteczki (cenki) dla uczniów.
2. Nauczyciel przygotowuje karteczki z nazwami reakcji substytucji elektrofilowej np. nitrowanie, sulfonowanie, halogenowanie jodem.
2. Nauczyciel przygotowuje tabelę podstawników aktywujących i dezaktywujących:

Plik o rozmiarze 105.35 KB w języku polskim