



TARTU ÜLIKOOL
teaduskool

BRUTOVALEMID JA ISOMEERIDE LEIDMINE

Õppevahend TÜ teaduskooli õpilastele
Tartu 2017

Koostanud

Vladislav Ivaništšev, Heigo Ers ja Verner Säask

ETTEVALMISTUS KEEMIAOLÜMPIAADIKS II

BRUTOVALEMID

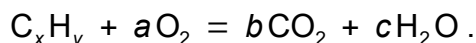
Brutovalem ehk molekulvalem ehk summaarne valem väljendab ühendi elementkoostist, kuid ei märgi kuidas on ühendis aatomid omavahel seotud. Seetõttu võib ühele brutovalemile vastata mitu ühendit. Need ühendid võivad sisaldada erinevaid funktsionaalrühmi ja olla erinevate keemiliste ning füüsikaliste omadustega. Selleks, et leida brutovalemile vastavate ühendite seast just see, mis vastab ülesandes kirjeldatud omadustele, tuleb omada teadmisi nii isomeeriast kui ka funktsionaalrühmadele iseloomulikest reaktsioonidest.

Ülesanne 1

Süsivesiniku põlemisel tekkis 3,08 mg süsihappegaasi ja 1,44 mg vett. Leidke antud süsivesiniku brutovalem.

Lahendus:

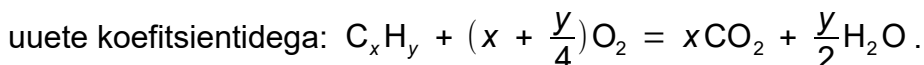
Esmalt märkame, et tegemist on süsivesinikuga. Järelikult tema brutovalemi võib esitada kujul C_xH_y . Kirjutame antud süsivesiniku põlemisreaktsiooni:



Esialgul võib tunduda, et tundmatuid koefitsiente on liiga palju. Vaatamata sellele, on neid päris lihtne leida, sest süsihappegaasis olev süsinik võib pärineda ainult süsivesinikust. Seega tekkinud süsihappegaasi koefitsient peab olema võrdne süsivesinikus oleva süsiniku koefitsiendiga, ehk $b = x$.

Sama moodi on ka vee molekulis sisalduva vesinikuga. Ainult et tulenevalt asjaolust, et vees on kaks vesinikku, siis $c = \frac{y}{2}$.

Hapniku koefitsiendi võime väljendada kui tekkinud süsihappegaasi ja tekkinud vee koefitsientide summana $a = b + \frac{c}{2} = x + \frac{y}{4}$. Paneme reaktsiooni kirja



Brutovalemi määramiseks tuli leida $n(C)$ ja $n(H)$. Reaktsioonivõrrandist järeldub, et $n(C) = n(CO_2)$ ning $n(H) = 2n(H_2O)$ (vees on kaks vesinikku).

Arvutame süsihappegaasi ja vee moolide arvu

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot \frac{1,44 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 16 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{3,08 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Leiame nüüd x ja y väärtused:

$$x:y = n(\text{C}):n(\text{H}) = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} : 16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 7:16$$

Vastus: Antud süsivesiniku brutovalem on C_7H_{16} .

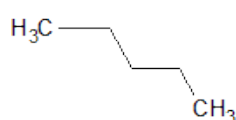
Isomeeria

Isomeerid on ühendid, millel on ühesugune brutovalem, kuid erinevad struktuurilt kõrvalahelate ruumilise asendi, paigutuse või funktsionaalrühma poolest.

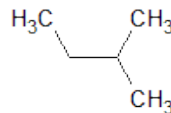
Kaks ühendit on üksteise suhtes struktuuriisomeerid, kui nad erinevad üksteisest selle poolest, kuidas ühendis olevad aatomid on omavahel seotud.

Struktuuriisomeerid jagatakse:

- Ahela-isomeerideks – ühendid, millel on erinev süsivesinikahel. Näiteks:

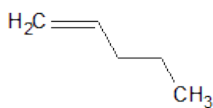


Pentaan

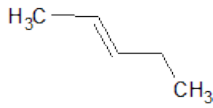


2-metüülbutaan

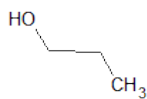
- Asendiisomeerideks – ühendid, mille funktsionaalrühmad või kõrvalahelad paiknevad süsivesinikahelas erinevate süsinike juures



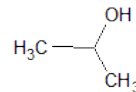
Pent-1-een



Pent-2-een

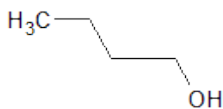


Propaan-1-ool

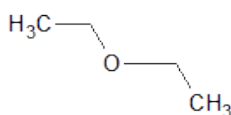


Propaan-2-ool

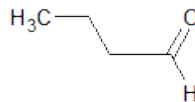
- Funktsionaalrühma isomeerid – ühendid, millel on erinevad funktsionaalrühmad



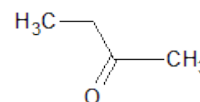
Butaan-1-ool



Dietüüleeter



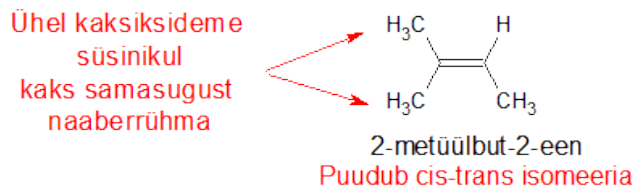
Butanaal



Butaan-2-oon

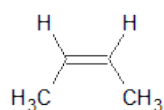
Stereoisomeerid on ühendid, mis erinevad üksteisest ainult kõrvalahelate ruumilise asetuse poolest. Siin materjalis piirdume *cis-trans* isomeeriaga.

- *Cis-trans* isomeeria esineb alkeenides, kus ükski kaksiksidet moodustav süsinik pole seotud kahe samasuguse naaberrühma või -aatomiga.

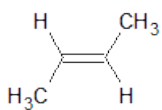


Isomeeri, kus kahel kaksiksidemega seotud süsinikuaatomil on sama naaberaatom või -rühm ühel pool kaksiksidet nimetatakse *cis* isomeeriks.

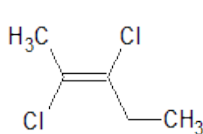
Isomeeri, kus kahel kaksiksidemega seotud süsinikuaatomil on sama naaberaatom või -rühm erineval pool kaksiksidet nimetatakse *trans* isomeeriks.



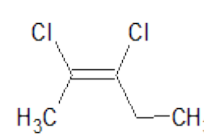
cis-but-2-een



trans-but-2-een



trans-2,3-dikloropent-2-een



cis-2,3-dikloropent-2-een

BRUTOVALEMILE VASTAVATE STRUKTUURIDE LEIDMINE

Nüüd vaatame etappide kaupa, kuidas leida kõik vajalikud isomeerid, mis vastavad ühele brutovalemile. Selleks on vaja:

1. Tuvastada ühendi küllastumatusaste. Selle alusel leida mitu π -sidet või tsüklit see ühend võib sisaldada.
2. Kirjutada välja kõik võimalikud ühendite skeletid ning need nummerdada.
3. Kirjutada välja iga skeleti kõik võimalikud stukturiisomeerid.
4. Leida kõik ühendid, kus on süsinike vahel kaksikside ning vaadelda nende puhul stereoisomeeride olemasolu võimalust. Kui stereoisomeerid on olemas, siis kirjutada need välja.
5. Nummerdada kõik leitud isomeerid.

Järgnevas näites teeme läbi eelpool toodud isomeeride leidmise etapid.

Küllastumatusaste (k) näitab mitu π -sidet või tsüklit sisaldab orgaaniline ühend. Selle määramiseks tuleb asendada kõik brutovalemis sisalduvad ühevalentsed aatomid vesinikuga. Saadud brutovaalem avaldub kujul: $C_n H_{(2n+2)-2k}$ või kui ühendis on hapnikku $C_n H_{(2n+2)-2k} O_m$. Selle valemi järgi saab leida k väärtuse.

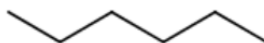
Ühendi skelett on ainult süsinike ahel, mis näitab millist süsinike paigutust võimaldab antud ühend. Leiame ühendi C_6H_{10} küllastumatuse astme ja kõik võimalikud skeletid:

Alustame küllastumatuse astme määramisest: $C_6H_{10} \rightarrow C_6H_{(14-2 \cdot k)}$, ehk $k = 2$.

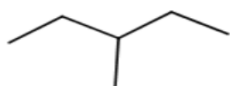
Järelikult ühendis võib olla kas üks π -side ja üks tsükkel, kaks π -sidet või kaks tsüklit.

Nüüd üritame leida kõik tsükleid mitte sisaldavaid skelette. Skelettide leidmiseks on vaja alustada kõige pikemast võimalikust süsinikahelast ning minna järjest väiksemate juurde. Hetkel koosneb kõige pikem ahel kuuest süsinikust:

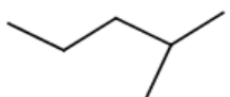
Märgin selle skeleti numbriga 1.



Järgmine põhiahel peab olema ühe võrra väiksem. Üle jääb üks süsinik, mis läheb liitub ahelaga metüülrühmana:



Metüülrühm asub kolmanda süsiniku aatomi küljes. Märkin selle skeleti numbriga 2 ning lisan eristamiseks teisest sama pikast skeletist A. Ehk antud skeleti number on 2A.



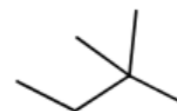
Metüülrühm asub teise süsiniku küljes. Märkin selle skeleti 2B.

Järgmine põhiahel koosneb neljast süsinikust. Üle jääb kaks süsinikku, mis võivad liituda põhiahelale kui kaks metüülrühma või kui etüülrühm. Kuna meie põhiahela pikkus on neli süsinikku, siis etüülrühma lisamisel tekiksid vastavalt skeletid 1 või 2A. Seega on võimalikud skeletid:

Metüülrühmad on kahe erineva süsiniku küljes. Olgu see skelett 3A.



Mõlemad metüülrühmad on ühe süsiniku küljes. Olgu see skelett 3B.

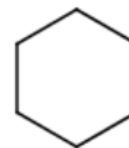


Järgmises põhiahelas on kolm süsinikku. Üle jääb veel kolm süsinikku:

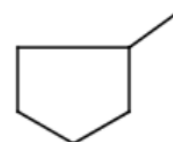
üks propüül-, üks etüül- ja üks metüül- või kolm metüülrühma. Lisades kolme süsiniku pikkusele põhiahelale propüül- või etüülrühma pikendab see põhiahelat, mistõttu jõuaksime eelpool leitud skelettideni. Seega sobib variant, kus liituvad kolm metüülrühma. Ainuke süsinik, mille külge saab panna metüülrühma nii, et ei pikeneks põhiahel on keskmine süsinik, mis ei saa seostuda veel kolme metüülrühmaga.

Järelikult pole võimalik kolmest süsinikust koosnev skelett.

Alles on jäänud tsüklit sisaldavad skeletid. Kõige suurem tsükkel koosneb kuuest süsinikust. Märgive selle skeleti numbriga 4.

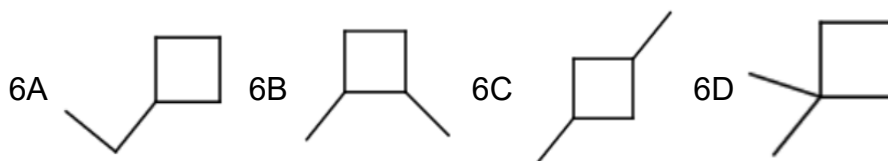


Järgmine tsükkel koosneb viiest süsinikust. Üle jääb üks metüülrühm. Märgive selle skeleti numbriga 5.



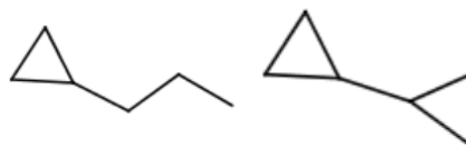
Järgmine tsükkel koosneb neljast süsinikust. Üle jäävad kas üks etüülrühm või kaks metüülrühma.

Märgive skeleti etüülrühmaga 6A. Lisaks tähistame skeleti kahe kõrvuti oleva metüülrühmaga 6B, kahe vastamisi metüülrühmaga 6C ja skeleti kahe metüülrühmaga ühe süsiniku küljes 6D.

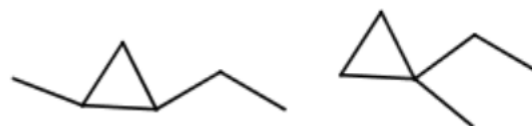


Edasi vaatame skelette, kus tsükkel koosneb kolmest süsinikust. Üle jäävad veel kolm süsinikku. Sobivad variandid: propüül-, üks etüül- ja üks metüül- või kolm metüülrühma:

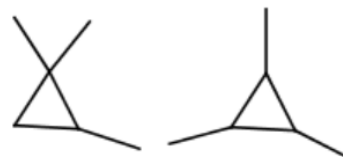
Märgive propüülrühmaga skeletid 7A-ks ja 7B-ks.



Märgive need kaks skeletti 7C-ks ja 7D-ks.



Märgive need kaks skeletti 7E-ks ja 7F-ks.

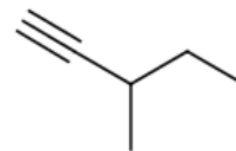


Ühendit, mis sisaldaks kahte kolme süsinikuga tsüklit, me ei kirjuta, kuna selline skelett on ülimalt ebastabiilne. Seega oleme leidnud kõik võimalikud skeletid ühendile C_6H_{10} . Kokku saime 17 skeletti.

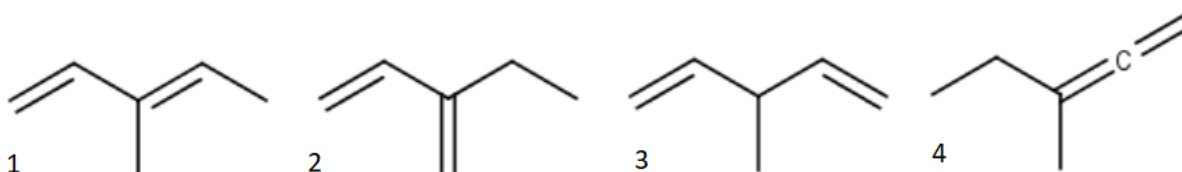
Näitame nüüd skeleti 2A näitel struktuursete isomeeride välja kirjutamist. Me teame, et antud ühendit iseloomustav küllastumatusaste on kaks. Kuna skelett 2A ei sisalda

tsükleid, siis peab antud skeletiga isomeerid sisaldama kahte π -sidet. Järelikult nendes isomeerides on kas kaks kaksiksidet või üks kolmikside. Alustame kolmiksidet sisaldavatest isomeeridest:

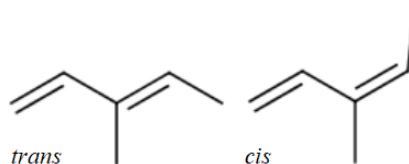
Sellise skeleti puhul on kolmikside võimalik ainult äärmiste süsinikuaatomite vahel. Seega on ainult üks kolmiksidet sisaldav isomeer.



Paigutame ühe kaksiksideme äärmiste süsinike vahele ning leiame kõik võimalikud teise kaksiksideme asukohad. Neljas isomeer, kus kaks kaksiksidet on kõrvuti, on ebastabiilne. Me võime selle välja kirjutada, kuid parem on seda mitte arvestada.



Lisaks struktuursetele isomeeridele vaatame stereoisomeeride olemasolu. Kolmest leitud püsivast isomeerist ainult ühe ühendi kaksiksideme juures on erinevad rühmad, mis on aluseks *cis*- või *trans*-isomeeriale. See on 1. isomeeri side 3. ja 4. süsiniku vahel. Leiame isomeerid:



Kokku saime skeletile 2A 5 struktuuriisomeeri, millest 4 on stabiilsed, ning 2 stereoisomeeri. Kuna igal skeetil võib olla mitu struktuuriisomeeri, siis selleks, et mitte ajada segamini erinevatele skelettidele kuuluvaid isomeere, märgime leitud stabiilsed struktuuriisomeerid tähtedega a, b, c ja d. Leitud stereoisomeerid märgime lisades vastavale struktuuriisomeeri märgistavale tähele alumise või ülemise kriipsu. Kuna me leidsime isomeerile 1 (ehk b) kaks stereoisomeeri, märgime need \underline{b} ja \bar{b} . Pane tähele, et leitud stereoisomeerid ei lisandu varem leitud 2Ab isomeerile, vaid asendavad seda. Selleks, et leida kõik ühendile C_6H_{10} vastavad isomeerid tuleks samal viisil jätkata ja käia läbi kõik leitud skeetid. On selge, et isomeere tuleb väga palju, ent kui igat sammu teha tähelepanelikult, siis see osutub mahukaks, kuid mitte raskeks ülesandeks. Vaatame nüüd ülesannet, kus on vaja otsida isomeere brutovalemi järgi.

Ülesanne 2

1,76 grammi orgaanilise aine põlemisel tekkis 3,52 grammi süsihappegaasi ja 1,44 grammi vett. Antud orgaanilise aine aurude tihedus õhu suhtes on 1,52. Tooge kõik antud ülesande tingimusi rahuldavate orgaaniliste ainete struktuurivalemid. Milline neist ainetest annab reaktsioonil alkoholiga poolatsetaali?

Lahendus:

Erinevalt ülesandest 1, antud orgaaniline aine võib sisaldada ka hapnikku, kuna pole öeldud, et tegemist on just süsivesinikuga. Järelikult selle orgaanilise aine brutovalem avaldub kujul $C_xH_yO_z$. Kasutades sama loogikat nagu ülesandes 1 kirjutame kirjeldatud reaktsioonivõrrandi: $C_xH_yO_z + aO_2 = xCO_2 + \frac{y}{4}H_2O$.

Hapniku koefitsienti väljendame tundmatuga, kuna me ei tea täpselt kui palju hapniku on antud orgaanilises aines. Analoogselt ülesandele 1 leiame süsiniku ja vesiniku moolide arvu:

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \frac{1,44 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,16 \text{ mol}$$

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{3,52 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,08 \text{ mol}$$

Selleks, et määrata hapniku moolide arvu ühendis, leiame selles sisalduva hapniku massi: $m(C_xH_yO_z) = m(C) + m(H) + m(O)$ ehk $m(O) = m(C_xH_yO_z) - m(C) - m(H)$.

$$m(C) = 0,08 \text{ mol} \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,96 \text{ g}$$

$$m(H) = 0,16 \text{ mol} \cdot 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,16 \text{ g}$$

$$m(O) = 1,76 \text{ g} - 0,96 \text{ g} - 0,16 \text{ g} = 0,64 \text{ g},$$

millest $n(O) = \frac{0,64 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,04 \text{ mol}$. Nüüd saame leida antud aine brutovalem: $x:y:z = n(C):n(H):n(O) = 0,08 \text{ mol}:0,16 \text{ mol}:0,04 \text{ mol} =$
 $= 0,08:0,16:0,04 = 2:4:1$

Seega aine valem on $(C_2H_4O)_q$. Koefitsient q näitab, et leitud aine võib olla ka $C_4H_8O_2$ ($q = 1$) või $C_6H_{12}O_3$ ($q = 2$) jne tulenevalt sellest, et aatomite suhted on

neil samasugused. Selleks, et teha kindlaks q väärtuse, kasutame aine aurude tihedust. Avogaadro seaduse kohaselt on ühesugustes tingimustes kahe gaasi tiheduse jagatis võrdne nende molaarmasside jagatisega, ehk

$$\frac{\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q}{\rho_{\text{õhk}}} = \frac{M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q}{M_{\text{õhk}}} = 1,52,$$

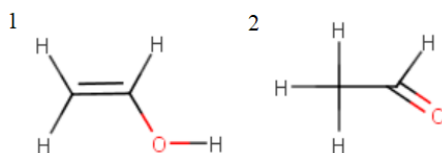
millest $M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q = 1,52 \cdot M_{\text{õhk}} = 1,52 \cdot 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Kuna $M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q$ siis $q = 1$, ehk antud aine valem ongi $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Nüüd leiame kõik seda valemit rahuldavad struktuuriisomeerid:

Küllastumatusaste on $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{(6-2 \cdot k)}$, ehk $k = 1$. Ehk antud aine võib sisaldada 1 tsüklit või 1 π -sidet. Leiame kõigepealt atsüklilised skeletid.

Kõige pikem süsiniku ahel võib koosneda kahest süsinikust:

— Kuna süsinikke on ainult kaks, siis lühemaks see minna ei saa. Ehk see on ka ainuke võimalik atsükliline skelett. Skeletti, kus kahe süsiniku vahel on hapnik me ka ei käsitle, kuna ühendis peab olema kaksikside, mis on dimetüületris võimatu. Antud skeetil on kaks võimalikku asendiisomeeri: kaksikside on kas süsinike vahel või ühe süsiniku ja hapniku vahel:



Vaatame nüüd tsüklilisi isomeere. Ainuke võimalik tsüklilise antud aine puhul on heteroatomaarne tsüklilise hapnikuga ehk epoksiid (isomeer 3):



Poolatsetaal tekib alkoholi reaktsioonil aldehüüdiga. Isomeer 2 vastab küsitule.

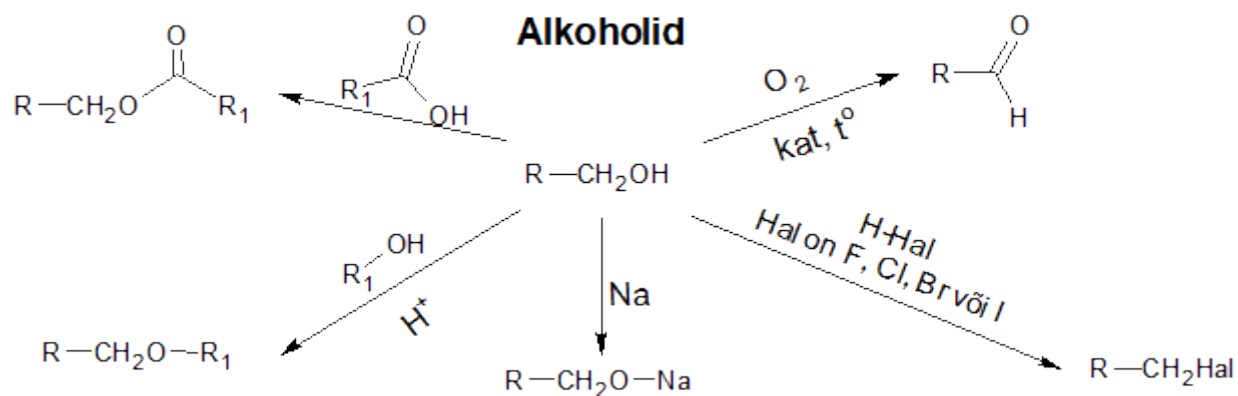
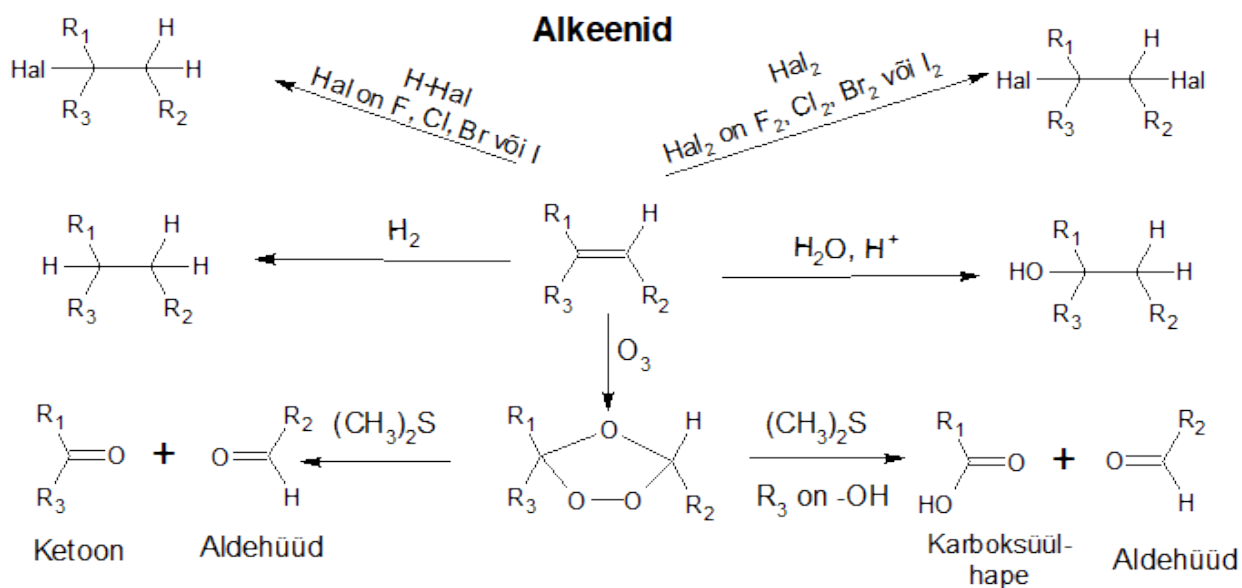
Erinevatele funktsionaalrühmadele iseloomulikud reaktsioonid

Brutovalemi ülesanded sisaldavad sageli reaktsioone erinevate orgaaniliste ainete vahel, mis aitavad tuvastada või sünteesida meile sobivat ühendit. Seetõttu toome siinkohal välja ülesannetes sagedasti esinevaid reaktsioone aineklasside kaupa.

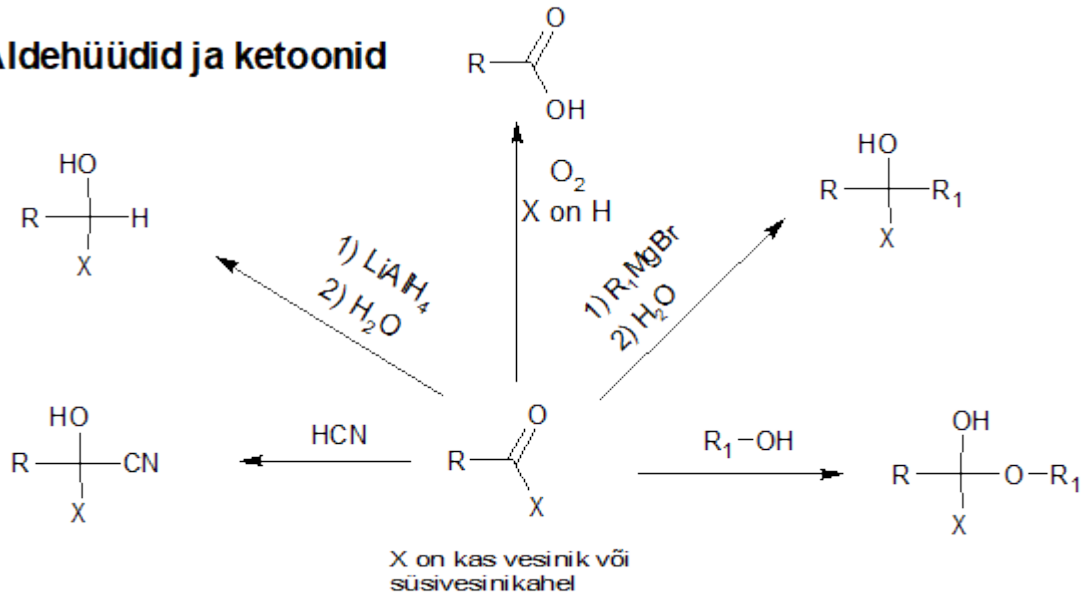
Esmalt toome aga välja peamised aineklassid ja nende funktsionaalrühmad.

Aineklass	Funktsionaalrühm	Aineklass	Funktsionaalrühm
Alkeenid	$\begin{array}{c} R_1 & & R_4 \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ R_2 & & R_3 \end{array}$	Aldehüüd	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ H \end{array}$
Alkohol	$R-OH$	Amiin	$R-NH_2$
Karboksüülhape	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ OH \end{array}$	Ester	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ O-R_1 \end{array}$
Eeter	$R-O-R_1$	Amiid	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ NH_2 \end{array}$
Ketoon	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ R_1 \end{array}$		

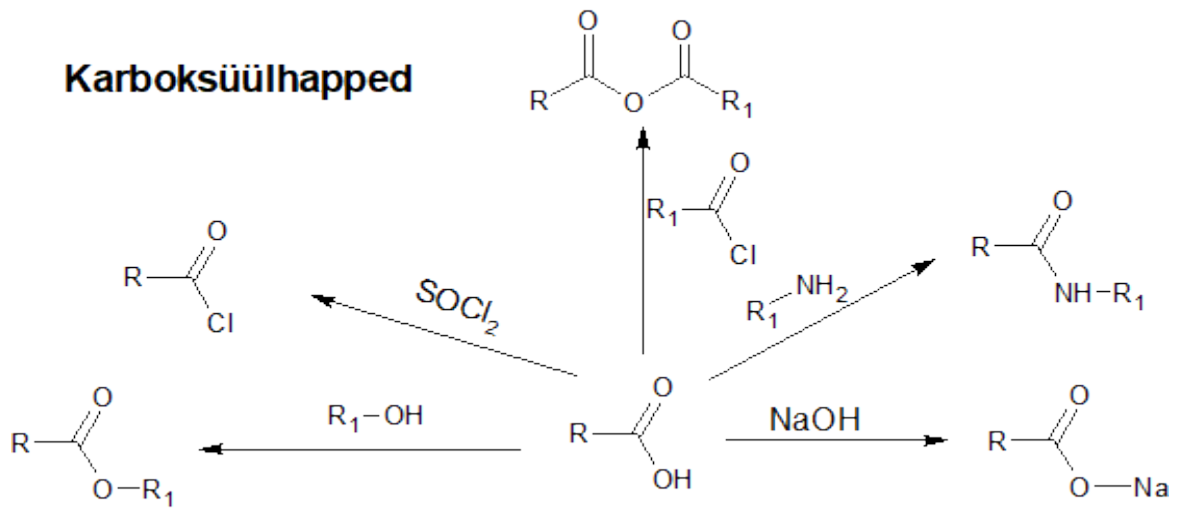
Järgnevalt on skeemidel toodud nimetatud aineklassile iseloomulikud reaktsioonid:



Aldehüüdid ja ketoonid



Karboksüülhapped



Estrid

