Vladislav Ivaništšev, Heigo Ers ja Verner Sääsk (Tartu Ülikool)

ПОДГОТОВКА К ХИМИЧЕСКИМ ОЛИМПИАДАМ III

БРУТТО-ФОРМУЛЫ

Брутто-формула, она же **молекулярная формула**, выражает элементный состав соединения, но не показывает как именно атомы связаны между собой в этом соединении. Поэтому одной брутто-формуле может соответствовать несколько соединений. Они могут содержать различные функциональные группы, а так же обладать разными химическими и физическими свойствами. Для того чтобы определить, какое из соответствующих брутто-формуле соединений удовлетворяет условиям задачи, необходимого иметь представление об изомерии органических соединений и о химических свойствах различных функциональных групп.

Задача 1

При горении углеводорода образовалось 3,08 мг углекислого газа и 1,44 мг воды. Найдите брутто-формулу этого соединения.

Решение:

Заметим, что мы имеем дело с углеводородом. Следовательно, его брутто-формула имеет вид C_xH_y. Запишем реакцию горения данного углеводорода:

$$C_xH_y + aO_2 = bCO_2 + cH_2O$$

Может показаться, что в этом уравнении слишком много неизвестных. Однако их количество можно сократить, рассуждая логически: углерод, содержащийся в выделившемся углекислом газе, изначально содержался только в углеводороде, а количество атомов углерода в возникшем углекислом газе должно равняться количеству атомов углерода в углеводороде. Другими словами: $b = x$.

Похожая ситуация и с водородом. Однако стоит заметить, что в образовавшейся воде на одну молекулы воды приходится два атома водорода, а коэффициент нужно поделить на два: $c = y/2$.

Количество необходимого кислорода выразим через коэффициенты углекислого газа и воды: $a = b + c/2 = x + y/4$. Перепишем уравнение реакции через x и y: $C_xH_y + (x + y/4)O_2 = xCO_2 + y/2H_2O$.

Для нахождение брутто-формулы нужно найти n_C и n_H. Из уравнения следу-

ет, что $n(\mathrm{C}) = n(\mathrm{CO_2})$ и $n(\mathrm{H}) = 2n(\mathrm{H_2O})$ (напомним, что в воде было два водорода).

Рассчитаем количество молей в углекислом газе и воде:

$$n(\mathrm{H}) = 2n(\mathrm{H_2O}) = 2 \cdot 1{,}44 \cdot 10^{-3}\ \text{г} / 18\ \text{г/моль} = 16 \cdot 10^{-5}\ \text{моль}$$

$$n(\mathrm{C}) = n(\mathrm{CO_2}) = 3{,}08 \cdot 10^{-3}\ \text{г} / 44\ \text{г/моль} = 7 \cdot 10^{-5}\ \text{моль}$$

Теперь найдём подходящие коэффициенты *x* и *y*:

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

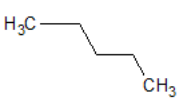
Ответ: Брутто-формула углеводорода – C_7H_{16}.

Изомерия

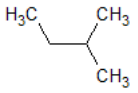
Изомерами называют соединения, имеющие одну и ту же брутто-формулу, но различное расположение боковых цепей и функциональных групп. Два соединения называют структурными изомерами друг друга, если их различие состоит в том, каким образом связаны атомы в соединении.

Структурные изомеры подразделяют на:

- Изомеры углеродной цепи – соединения, у которых отличается углеродный скелет. Например:

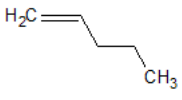


Пентан

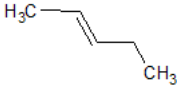


2-метилбутан

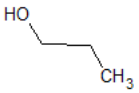
- Изомеры положения – соединения, функциональные группы или боковые цепи которых присоединены к разным атома углерода. Например:



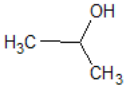
Пент-1-ен



Пент-2-ен

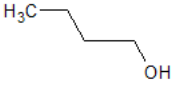


Пропан-1-ол

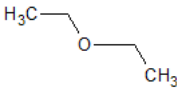


Пропан-2-ол

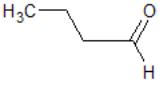
- Изомеры функциональной группы – соединения, у которых различаются функциональные группы.



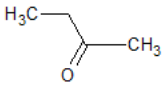
Бутан-1-ол



Диэтиловый эфир



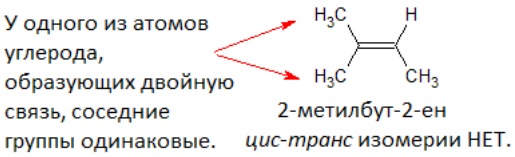
Бутанал



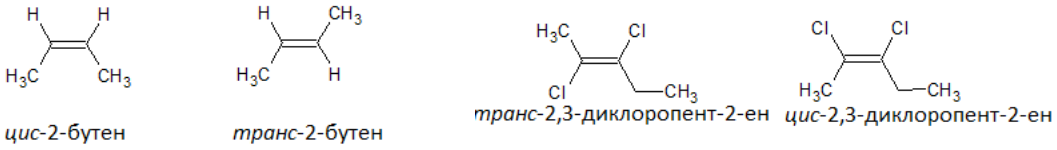
Бутан-2-он

Стереоизомерами называют соединения, которые отличаются только пространственным расположением боковых цепей. В данном материале мы ограничимся лишь *цис-транс* изомерией.

- *Цис-транс* изомерия встречается в алкенах, где ни у одного атома углерода, участвующих в образовании двойной связи, нет двух одинаковых соседних групп или соседнихатомов.



Изомер, у которого у двух атомов углерода, участвующих в образовании двойной связи, равнозначные соседние группы или соседние атомы находятся по одну и ту же стороны двойной связи, называется *цис* изомером. Изомер, у которого у двух атомов углерода, участвующих в образовании двойной связи, равнозначные соседние группы или соседние атомы находятся по разные стороны двойной связи, называется *транс* изомером.



Нахождение структур соединения по брутто-формуле

Теперь рассмотрим поэтапно как найти все изомеры, соответствующие одной брутто-формуле. Для этого нужно:

1. Определить степень ненасыщенности соединения. На основании этого сделать вывод сколько π-связей или циклов оно может содержать.
2. Выписать все возможные в данном случае скелеты и пронумеровать их.
3. Для каждого из выписанных на втором этапе скелетов изобразить структурные формулы всех возможных изомеров положения (различные положения могут занимать кратные связи или группы заместители).
4. Для соединений, содержащих двойные связи между атомами углерода, рассмотреть возможность существования стереоизомеров.
5. Выписать индексы всех изомеров и пересчитать их.

Разберём каждый конкретный пункт.

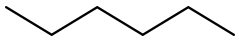
Степень ненасыщенности (*k*) показывает сколько π-связей или циклов содержит органическое соединение. Для её определения следует, во-первых, заменить все одновалентные атомы в брутто-формуле на водород. Полученная брутто-формула должна иметь форму $C_nH_{2n+2-2k}$. Если в соединении есть двухвалентные атомы, например кислород, форма будет следующей $C_nH_{2+2-2k}O_m$. По этой формуле вычислить значение *k.* Важно помнить, что разные функциональные группы могут по-разному соединяться с углеродом. Данная форма правдива для эфиров и спиртов, но не для карбоксильных кислот.

Скелет соединения – это цепь из атомов углерода, который показывает как связаны между собой атомы углерода в данном изомере. Найдём степень ненасыщенности и все возможные скелеты вещества C_6H_{10}.

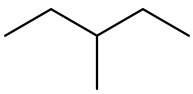
Начнём с определения степени ненасыщенности: $C_6H_{10} \rightarrow C_6H_{14-2k}$. Получаем, что *k* = 2. Значит, в данном соединении может быть или одна π-связь и один цикл, или две π-связи, или два цикла.

Начнём с нахождения всех скелетов, не содержащих цикл. Такие скелеты называются ациклическими. Для систематического нахождения скелетов следует начать с самой длинной возможной углеродной цепочки и двигаться постепенно к всё меньшим цепочкам. Самая длинная возможная углеродная цепочка в данном соединении состоит из шести атомов углерода.

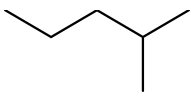
Отметим данный скелет номером 1.



Следующая основная цепочка содержит, соответственно, на один углерод меньше. Лишним остаётся один углерод, который присоединяется в виде метильной группы. Метильная группа присоединена к третьему атому углерода. Отметим данный скелет номером два и добавим заглавную букву А, чтобы отличить его от второго изомера, с основной цепочкой такой же длинны. Значит, обозначение данного изомера: 2А.

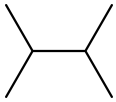


В третьем скелете метильная группа присоединена ко второму атому углерода. Отметим данный скелет обозначением 2В.

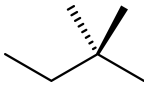


Следующая основная цепочка содержит уже четыре углерода. Лишними остаются два атома углерода, которые могут присоединиться в виде двух метильных групп или одной этильной группы. Присоединение этильной группы к четырём атомам углерода удлинило бы основную цепочку и у нас образовались бы ранее найденные скелеты 1 или 2A. Значит, возможны лишь скелеты 3A и 3B.

Метильные группы присоединены к различным атомам углерода. Обозначим этот скелет как 3A.

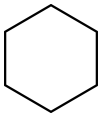


Обе метильной группы присоединены к одному и тому же атому углерода. Обозначим этот скелет как 3B.

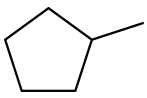


В следующей основной цепочке должно быть три атома углерода. Лишними остаются три атома углерода, которые могут образовать одну пропильную, одну метильную и одну этильную или три метильные группы. Присоединив к основной цепи длинной в три углерода пропильную или этильную группу мы в любом случае удлиним основную цепочку, получив уже найденные скелеты. Остаётся вариант с тремя метильными группами. Единственный атом углерода, присоединение к которому не удлинит основную цепочку — средний атом углерода. Однако у него уже две связи. Поэтому к нему нельзя присоединить все три метильные группы. Следовательно, для данного соединения не существует скелетов с основной цепочкой длинной в три атома углерода.

Остались скелеты содержащие цикл, то есть циклические скелеты. Самый большой цикл содержит шесть атомов углерода. Обозначим его 4.

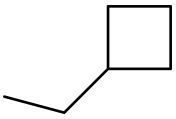


Последовательно уменьшим количество атомов углерода в цикле. Следующий цикл состоит из пяти атомов углерода. Остаётся одна метильная группа. Обозначим такой скелет 5.

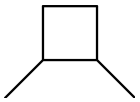


Следующий цикл состоит из четырёх атомов углерода. Присоединяются одна этильная или две метильные группы.

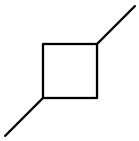
Обозначим скелет с этильной группой 6A, скелет с двумя метильными группами расположенными рядом – 6B, с двумя метильными группами расположенными напротив друг друга – 6C, и с двумя метильными группами присоединёнными к одному и тому же атому углерода – 6D.



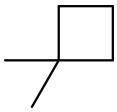
6A



6B

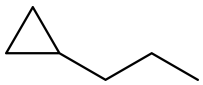


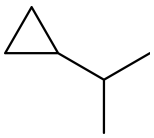
6C



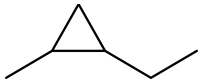
6D

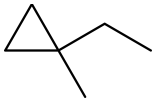
Далее рассмотрим скелеты, где цикл состоит из трёх атомов углерода. Присоединяются пропильная или этильная и одна метильная или три метильные группы. Обозначим два скелета с пропильной группой 7A и 7B.



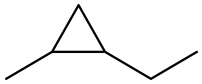


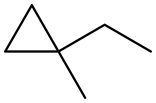
Два с этильной и метильной группами – 7C и 7D.





С тремя метильными – 7E и 7F.

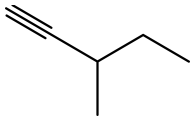




Остался вариант с двумя циклами. В случае данного соединения — скелет с двумя циклами это два цикла из трёх атомов углерода присоединённых друг к другу. Но такое соединение нестабильно, поэтому его мы выписывать не станем. Следовательно, мы нашли все возможные скелеты для соединения C_6H_{10}. Всего их получилось 17.

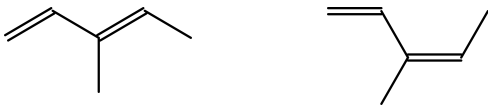
Теперь покажем нахождение структурных изомеров на примере скелета 2A. Мы знаем, что данное соединение имеет степень ненасыщенности равную двум. Скелет 2A ациклический, значит, изомеры с данным скелетом должны содержать две π-связи. Следовательно, такие изомеры содержат либо две двойные связи, либо одну тройную. Начнём с тройной связи:

В случае данного скелета, тройную связь могут образовать крайние два атома углерода. Поскольку скелет симметричен, то образуется всего один изомер с тройной связью.



Расположим одну двойную связь между двумя крайними атомами углерода и найдём все варианты расположения второй двойной связи. Четвёртый изомер, где две двойные связи рядом, является нестабильным. Выпишем его, но лучше его не учитывать.

Кроме структурных изомеров, найдём ещё и стереоизомеры! Из трёх стабильных изомеров, у одного изомера к обоим образующим двойную связь атомам углерода присоединены разные группы, что является условием для *цис*- и *транс*-изомеров. Этим изомером является изомер с его двойной связи между 3. и 4. атомами углерода. Его *цис*- и *транс*-изомеры:



транс *цис*

Всего мы нашли для скелета 2A пять структурных изомера, а так же два возможных стереоизомера. Так как у каждого скелета может быть много разных структурных изомеров, то для систематического подсчёта советуется отмечать найденные структурные изомера буквами a, b, c, d и т. д. Найденные стереоизомеры можно отмечать добавляя к обозначению структурного изомера чёрточку сверху или снизу. Так как мы нашли, что у изомера 1 (который был вторым найденным, то есть b) есть два стереоизомера, отметим их $\underline{b}$ и $\overline{b}$. Тут следует заметить, что при подсчёте найденные стереоизомеры не прибавляются к изомеру 2Ab, а заменяют его. Таким образом перечень всех изомеров скелета 2A выглядит как: 2Aa, 2A$\underline{b}$ и 2A$\overline{b}$, 2Ac и 2Ad. Чтобы найти все изомеры соединения C_6H_{10} нужно аналогичным образом продолжить находить изомеры ко всем ранее найденным скелетом. Понятное дело, что в итоге изомеров будет очень много, однако если к каждому шагу относиться внимательно, то это задание будет долгим, но не сложным. Теперь рассмотрим задачу на нахождение изомеров по брутто-формуле.

Задача 2

> При горении 1,76 грамма органического вещества образовалось 3,52 грамма углекислого газа и 1,44 грамма воды. Плотность паров данного органического соединения по воздуху 1,52. Приведите структурные формулы всех веществ, удовлетворяющих условие задачи.

Решение:

В отличие от задачи 1, данное органическое соединение может содержать ещё и кислород, т. к не было сказано, что мы имеем дело именно с углеводородом. Значит, брутто-формула этого соединения имеет вид $C_xH_yO_z$. Используя ту же логику, что и в первой задаче, напишем уравнение реакции: $C_xH_yO_z + aO_2 = xCO_2 + y/4\,H_2O$.

В этот раз мы не можем точно выразить значение коэффициента перед кислородом, так как мы не знаем точно, сколько в возникших воде и углекислом газе кислорода из горевшего органического соединения, а сколько из воздуха. Оставим этот коэффициент как есть. Аналогично первой задаче найдём количество молей углерода и водорода:

$n(\mathrm{H}) = 2n(H_2O) = 2 \cdot 1{,}44\ \text{г}/18\ \text{г/моль} = 0{,}16\ \text{моль}$

$n(\mathrm{C}) = n(CO_2) = 3{,}52\ \text{г}/44\ \text{г/моль} = 0{,}08\ \text{моль}$

Для того, чтобы определить количество молей кислорода в данном соединении, найдём сначала массу кислорода в соединении:

$m(C_xH_yO_z) = m(\mathrm{C}) + m(\mathrm{H}) + m(\mathrm{O})$ и $m(\mathrm{O}) = m(C_xH_yO_z) - m(\mathrm{C}) - m(\mathrm{H})$.

$m(\mathrm{C}) = 0{,}08\ \text{моль} \cdot 12\ \text{г/моль} = 0{,}96\ \text{г}$ и $m(\mathrm{H}) = 0{,}16\ \text{моль} \cdot 1\ \text{г/моль} = 0{,}16\ \text{г}$,

отсюда $n(\mathrm{O}) = (1{,}76\ \text{г} - 0{,}96\ \text{г} - 0{,}16\ \text{г})/16\ \text{г/моль} = 0{,}040\ \text{моль}$. Зная количество молей всех веществ, находим коэффициенты
$x : y : z = n(\mathrm{C}) : n(\mathrm{H}) : n(\mathrm{O}) = 2 : 4 : 1$.

Значит, брутто-формула вещества $(C_2H_4O)_q$. Коэффициент q показывает, что данное вещество может иметь формулу $C_4H_8O_2$ (q = 1) или $C_6H_{12}O_3$ (q = 2) и т. д. Чтобы найти значение q используем плотность паров данного вещества. Согласно закону Авогадро, в одинаковых условиях деление плотностей паров двух газов равняется делению их молярных масс. Следовательно: $M(C_2H_4O)_q / M_{\text{воздух}} = 1{,}52$, откуда $M(C_2H_4O)_q = 44\ \text{г/моль}$.

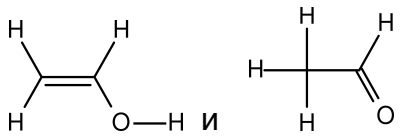
Так как $M(C_2H_4O) = M(C_2H_4O)_q$, то q = 1, иначе говоря структурная формула данного соединения C_2H_4O. Теперь найдём все структурные изомеры этого соединения:

Находим степень ненасыщенности $C_2H_4 \rightarrow C_2H_{6-2k}$, то есть k = 1. Значит, данное соединение может содержать один цикл или одну π-связь. Найдём для начала ациклические скелеты:

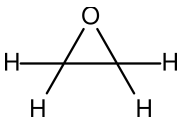
Самая длинная основная цепочка состоит из двух атомов углерода.

Т. к. атомов углерода только два, то основная цепочка не может быть короче. Значит, это единственный возможных ациклический скелет. Скелет, в которых два атома углерода соединены одним атомом кислорода (диметиловый эфир), не отвечает требованиям, т. к. в таком соединении не возможна двойная связь.

У данного скелета два возможных изомера положения: двойная связь находится между атомами углерода или одним атомом углерода и кислородом:



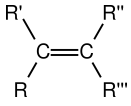
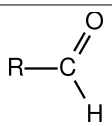
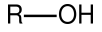
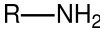
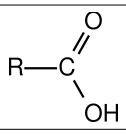
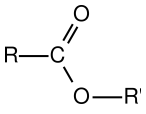
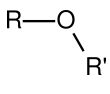
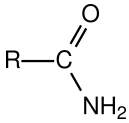
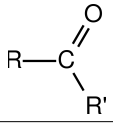
Теперь рассмотрим циклические изомеры. Единственный возможный в этом случае цикл это гетероцикл с кислородом, иначе говоря эпоксид:



Типичные химические реакции различных функциональных групп

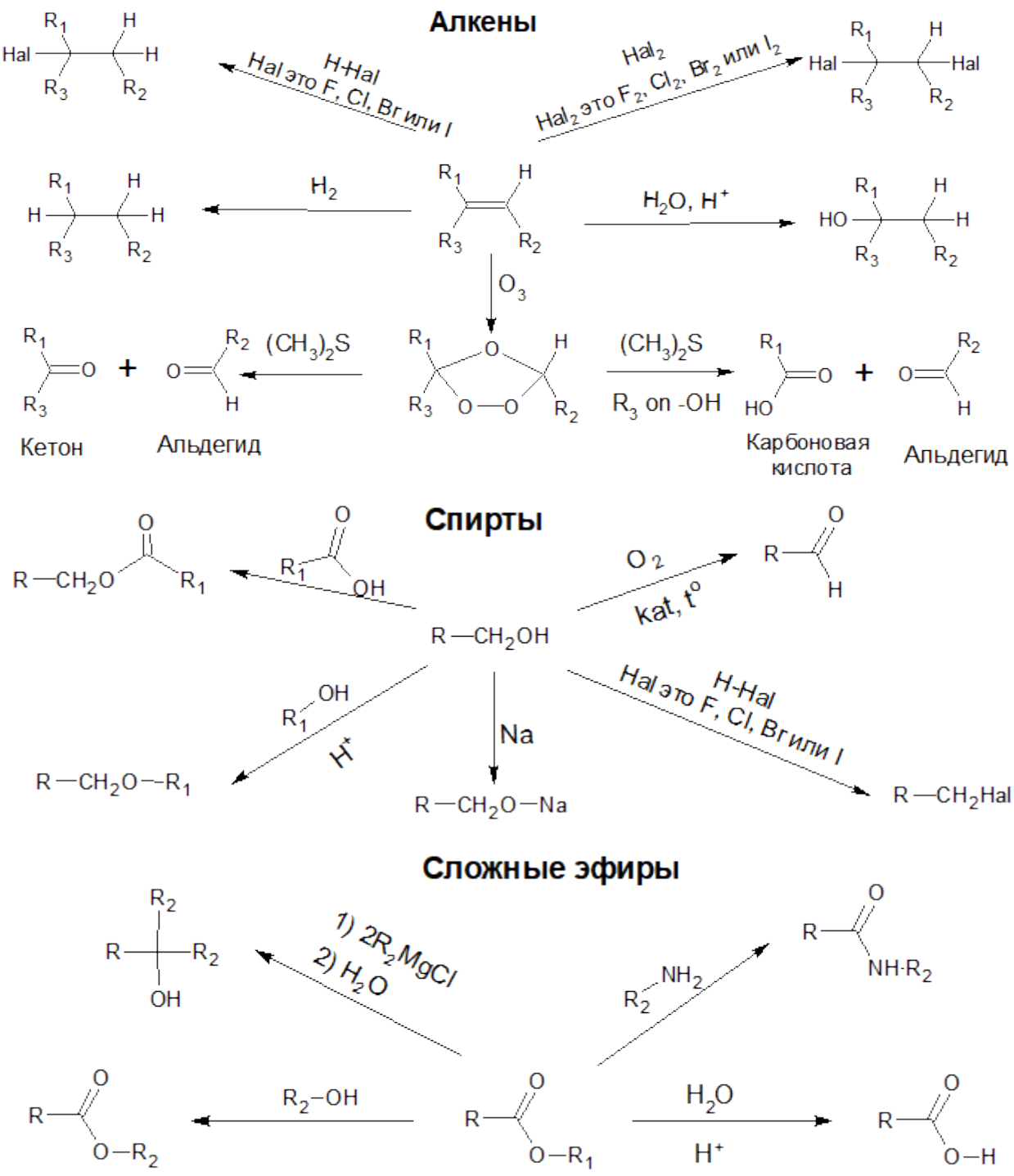
В задачах на определение брутто-формулы часто фигурируют химические реакции между различными органическими соединениями. Приведём ниже самые распространённые химические реакции по классам веществ.

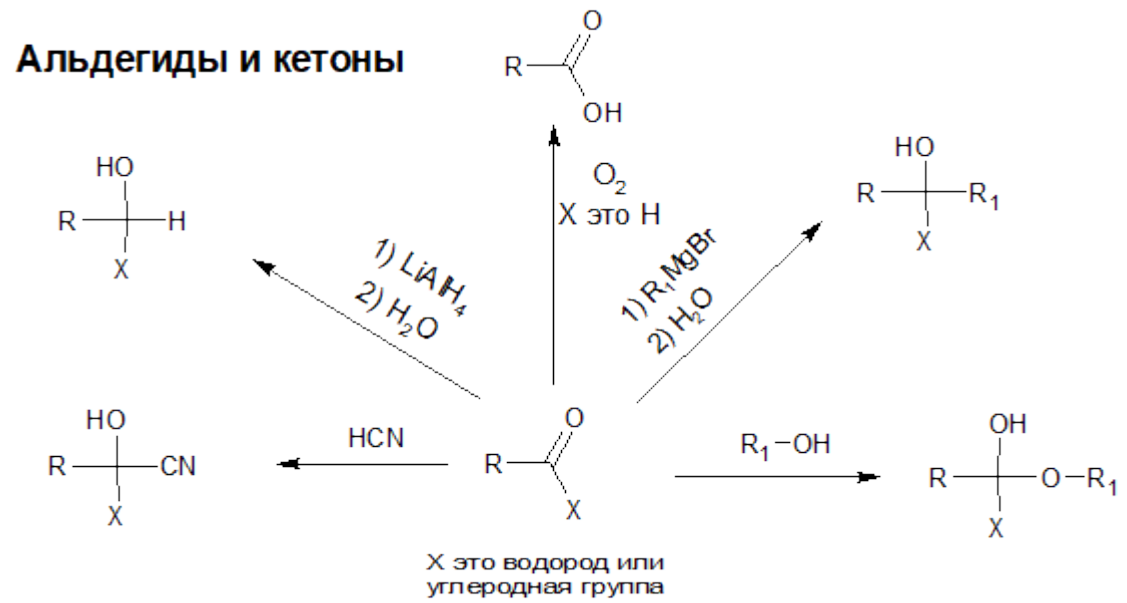
Для начала же приведём основные классы веществ и их функциональные группы.

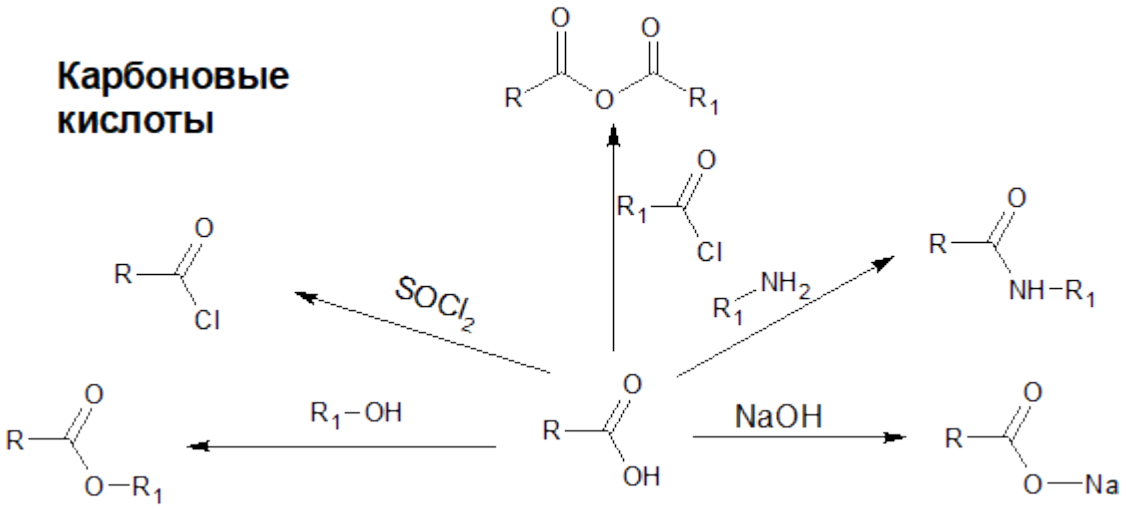
Класс вещества	Функциональная группа	Класс вещества	Функциональная группа
Алкен		Альдегид	
Спирт		Амин	
Карбоновая кислота		Сложный эфир	
Эфир		Амид	
Кетон			

Далее на схемах приведены типичные химические реакции для приведённых

классов веществ:




Альдегиды и кетоны
1) LiAlH4
2) H2O
O2
X это H
1) R1MgBr
2) H2O
HCN
R1–OH
X это водород или
углеродная группа


Карбоновые
кислоты
SOCl2
R1–OH
NaOH