

Краснов Владимир Львович

ОРГАНИЧЕСКИЕ ИЗОКРАТЫ

В статье предлагается термин "изократы" для органических веществ с различными молекулярными формулами, но одинаковым количественным элементным составом. Рассматривается решение задачи установления молекулярной формулы вещества по данным элементного анализа, основанное на применении алгебраических формул, отражающих отношения масс элементов. При выводе формул используется показатель цикличности и ненасыщенности углеводорода или его производного. Анализируются пути формального образования изократов, отличающиеся от перициклических реакций и процессов полимеризации. Такой подход полезен при обучении школьников и студентов классификации веществ в органической химии.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2017/3/15.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2017. № 3 (117). С. 53-56. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2017/3/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

УДК 547

Химические науки

В статье предлагается термин «изократы» для органических веществ с различными молекулярными формулами, но одинаковым количественным элементным составом. Рассматривается решение задачи установления молекулярной формулы вещества по данным элементного анализа, основанное на применении алгебраических формул, отражающих отношения масс элементов. При выводе формул используется показатель цикличности и ненасыщенности углеводорода или его производного. Анализируются пути формального образования изократов, отличающиеся от периферических реакций и процессов полимеризации. Такой подход полезен при обучении школьников и студентов классификации веществ в органической химии.

Ключевые слова и фразы: изократы; молекулярная формула органического вещества; показатель цикличности и ненасыщенности; элементный анализ; алгебраические формулы углеродного и кислородного чисел.

Краснов Владимир Львович, к. хим. н., доцент

Дзержинский политехнический институт (филиал)

Нижегородского государственного технического университета имени Р. Е. Алексеева

kv1052@mail.ru

ОРГАНИЧЕСКИЕ ИЗОКРАТЫ

Стандартным способом решения задачи установления формулы неорганического соединения по данным элементного анализа является расчет атомных факторов, представляющих собой отношение содержания элемента и атомной массы ($\omega(\text{Э})/\mu(\text{Э})$). После проведенных расчетов формула строится путем превращения отношения найденных атомных факторов в отношение целых чисел, которые и принимаются за нижние индексы в химической формуле вещества. Если число атомов в молекуле невелико, этот способ решения не доставляет учащимся обычно никаких затруднений. Однако настойчивые попытки устанавливать ровно таким же образом гораздо более сложные формулы органических веществ требуют большой точности в расчетах атомных факторов и того единственного коэффициента, при умножении на который все они одновременно превратятся в истинные количества атомов углерода, водорода, кислорода, азота, составляющих молекулярную формулу органического соединения.

Предлагаем иной способ решения задачи установления формулы органического соединения по данным элементного анализа. Если класс органического соединения известен, то задача часто сводится к определению углеродного числа n и кислородного числа m . Для всех углеводородов и кислородсодержащих производных справедлива общая химическая формула $\text{C}_n\text{H}_{2(n-k+1)}\text{O}_m$, причем для углеводородов $m=0$. Важной характеристикой формулы любого органического вещества является показатель цикличности и ненасыщенности k , который рассчитывается как сумма числа имеющихся в молекуле циклов, двойных связей, а также удвоенного числа тройных связей.

Содержание углерода, водорода и кислорода в моле вещества $\text{C}_n\text{H}_{2(n-k+1)}\text{O}_m$ равно (в граммах) соответственно $12n$, $2(n-k+1)$, $16m$. Поэтому массовые отношения элементов в этом веществе можно представить в виде параметров $x=m(\text{C})/m(\text{H})=\omega(\text{C})/\omega(\text{H})$ и $y=m(\text{O})/m(\text{H})=\omega(\text{O})/\omega(\text{H})$, которые для всех углеводородов и кислородсодержащих производных выражаются следующими уравнениями (1):

$$x = \frac{6n}{n-k+1}; y = \frac{8m}{n-k+1}. \quad (1)$$

Эти уравнения равносильны алгебраическим формулам (2), которые могут при $k \neq 1$ использоваться для решения задачи установления формулы соединения $\text{C}_n\text{H}_{2(n-k+1)}\text{O}_m$:

$$n = \frac{x(k-1)}{x-6}; m = 0,125y(n-k+1). \quad (2)$$

Для алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($k=0$, $m=0$) параметр $x = \frac{6n}{n+1} < 6$, это значит, что $\omega(\text{C}) < 6\omega(\text{H})$. Если учесть, что для углеводородов $\omega(\text{C}) + \omega(\text{H}) = 100\%$, то для алканов получаем неравенство $7\omega(\text{H}) > 100\%$, или $\omega(\text{H}) > 14,286\%$. Это соответствует содержанию углерода $\omega(\text{C}) < 85,714\%$. Углеродное число n алкана связано с данными элементного анализа формулами (3):

$$n = \frac{x}{6-x}; n + 1 = \frac{6}{6-x}. \quad (3)$$

Например, требуется установить формулу органического соединения, содержащего 84,375% углерода и 15,625% водорода. Алгоритм решения включает следующие действия:

- 1) $\omega(\text{C}) + \omega(\text{H}) = 84,375 + 15,625 = 100\%$, и $\omega(\text{H}) > 14,286\%$, значит данное соединение алкан $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$;
- 2) расчет параметра $x = \omega(\text{C})/\omega(\text{H}) = 84,375/15,625 = 5,4$;
- 3) $n = \frac{x}{6-x} = \frac{5,4}{6-5,4} = \frac{5,4}{0,6} = 9$;
- 4) $2n+2 = 2 \times 9 + 2 = 20$. Ответ: C_9H_{20} – нонан.

Не вызывает сомнения, что полученное для алканов алгебраическое выражение зависимости отношения массовых долей углерода и водорода от углеродного числа $x = \frac{6n}{n+1}$, представленное выше в виде формул (3), может использоваться для расчета углеродного числа кислородсодержащих производных алканов $C_nH_{2n+2}O_m$ – одноатомных и многоатомных спиртов и простых эфиров ($k=0, m \neq 0, x < 6$). Несмотря на то, что содержание кислорода $\omega(O)$ в веществе при элементном анализе чаще всего не определяется, оно вычисляется из тождества: $\omega(C) + \omega(H) + \omega(O) = 100\%$. Параметр y , равный отношению массовых долей кислорода и водорода, согласно формуле (1), при значении показателя цикличности и ненасыщенности $k=0$ выражается уравнением $y = \omega(O)/\omega(H) = \frac{8m}{n+1}$, которое соответствует формулам (4) для вычисления кислородного числа m соединений $C_nH_{2n+2}O_m$:

$$m = 0,125y(n+1); m = \frac{0,75y}{6-x}. \quad (4)$$

Например, требуется установить формулу органического соединения, содержащего 44,12% углерода и 8,82% водорода, получающегося при взаимодействии уксусного альдегида с избытком формальдегида и гидроксидом натрия. Алгоритм решения задачи включает следующие действия:

1) $\omega(C) + \omega(H) = 44,12 + 8,82 = 52,94\% < 100\%$, это соединение – кислородсодержащее, и $\omega(O) = 100 - 52,94 = 47,06\%$;

2) расчет параметра $x = \omega(C)/\omega(H) = 44,12/8,82 = 5 < 6$, формула – $C_nH_{2n+2}O_m$;

3) $n = \frac{x}{6-x} = \frac{5}{6-5} = 5$, формула – $C_5H_{12}O_m$;

4) $y = \omega(O)/\omega(H) = 47,06/8,82 = 5,333$;

5) $m = 0,125y(n+1) = 0,125 \times 5,333 \times 6 = 4$, формула – $C_5H_{12}O_4$.

Действительно, продуктом реакции является пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$:



Для алкенов и изомерных им циклоалканов значение показателя цикличности и ненасыщенности $k=1$. Формула C_nH_{2n} соответствует постоянному отношению масс углерода и водорода $x = m(C):m(H) = 12n:2n = 6$. Поэтому все представители этих классов имеют одинаковый элементный анализ: $\omega(C) = 85,714\%$; $\omega(H) = 14,286\%$. Назовем изократами вещества с одинаковым содержанием всех элементов и различной молекулярной массой. Существование изократов возможно для органических соединений, в формулах которых показатель цикличности и ненасыщенности $k > 0$.

Если алкильные радикалы соединяются с карбонильной ($C=O$), карбоксильной ($COOH$) или сложноэфирной (COO) функциональными группами, то формула получающихся кислородсодержащих производных – альдегидов, кетонов, монокарбоновых кислот и их сложных эфиров $C_nH_{2n}O_m$ – может принимать различные значения кислородного числа m при замещении атомов водорода гидрокси- или алкоксигруппами, так же как и для изомерных им одноатомных и многоатомных циклоалканолов или алкенолов и их простых эфиров. Для всех этих соединений показатель цикличности и ненасыщенности $k=1$, что соответствует постоянному отношению масс углерода и водорода: $x = m(C)/m(H) = \omega(C)/\omega(H) = 6$. Учитывая, что отношение содержания кислорода $\omega(O) = 800m/(7n+8m) = 100 - 7\omega(H)$ и водорода $\omega(H) = 100n/(7n+8m)$ для соединений $C_nH_{2n}O_m$ можно представить в виде уравнения $y = \omega(O)/\omega(H) = (100 - 7\omega(H))/\omega(H) = \frac{8m}{n}$, получаем алгебраическую формулу (5) для определения отношения углеродного и кислородного чисел (n/m):

$$\frac{n}{m} = \frac{8\omega(H)}{100 - 7\omega(H)} = \frac{8m(H)}{m(CnH_{2n}O_m) - 7m(H)} = \frac{4\omega(C)}{3\omega(O)} \quad (k=1). \quad (5)$$

Формула (5) предсказывает существование изократов – соединений $C_nH_{2n}O_m$ с одинаковым отношением углеродного (n) и кислородного (m) чисел. Например, для моносахаридов $m = n$, отношение $n/m = 1$. Это означает, что все моносахариды $C_nH_{2n}O_n$ имеют один и тот же элементный анализ: $\omega(H) = 100/15 = 6,67\%$; $\omega(C) = 6\omega(H) = 40,0\%$; $\omega(O) = 8\omega(H) = 53,33\%$. Для монокарбонильных соединений – альдегидов и кетонов – $m=1$, для монокарбоновых кислот и их сложных эфиров $m=2$, для оксикислот и их эфиров $m=3$. Поэтому каждому карбонильному соединению найдется изократная карбоновая кислота или сложный эфир, имеющие в два раза больше атомов углерода, оксикислота или ее эфир, содержащие в три раза больше атомов углерода, и т.д. Например, в ацетоне C_3H_6O и капроновой кислоте $C_6H_{12}O_2$ значение отношения n/m одинаково ($n/m=3$), значит, исходя из приведенной формулы (5): $\omega(H) = 300/29 = 10,03\%$, $\omega(C) = 6\omega(H) = 60,18\%$; $\omega(O) = 29,79\%$.

Из формулы (2) следует, что в разных классах углеводов $C_nH_{2(n-k+1)}$, характеризующихся показателем $k \geq 2$, имеются изократы. Отношение углеродных чисел таких одинаковых по элементному анализу веществ равно отношению разностей $(k-1)$, которые легко определить по молекулярным формулам этих веществ. Наименьшее углеродное число соответствует изократу, имеющему формулу C_nH_{2n-2} , для которого $k=2$. Углеродные числа всех изократов этого вещества равны произведению $n \times (k-1)$. Так, например, изократами ацетилен C_2H_2 являются моноциклические полиеновые углеводороды аннулены $C_{2(k-1)}H_{2(k-1)}$, содержащие в цикле $(k-1)$ сопряженных двойных связей, в число которых входит бензол C_6H_6 ($k=4$). Изократами пропиена C_3H_4 ($k=2$) являются циклогексадиен C_6H_8 ($k=3$) и ароматический углеводород мезитилен C_9H_{12} ($k=4$). Заметим, что молекулярные формулы изократов могут не быть кратны друг другу, имея тем не менее «наименьшего общего» изократа с формулой C_nH_{2n-2} . Например, терпены являются изократами изопрена C_5H_8 ($k=2$).

Соответствующая этим соединениям общая формула $C_{5(k-1)}H_{8(k-1)}$ при значениях показателя $k = 3, 4, 5, 7$ относится к монотерпенам $C_{10}H_{16}$, сесквитерпенам $C_{15}H_{24}$, дитерпенам $C_{20}H_{32}$ и тритерпенам $C_{30}H_{48}$ соответственно [2].

Кислородсодержащим органическим соединениям с показателем цикличности и ненасыщенности $k=2$ соответствует формула $C_nH_{2n-2}O_m$. Это циклические и ненасыщенные альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, а также не содержащие циклов и кратных углерод-углеродных связей диальдегиды, дикетоны, дикарбоновые кислоты, оксокислоты, их гидроксиды или алкоксипроизводные или гидроксипроизводные бициклоалканов, циклоалкенов, алкадиенов или алкинов и их эфиры. Из формулы (2) при $k=2$ для соединений $C_nH_{2n-2}O_m$ следуют формулы (6), выражающие зависимости углеродного (n) и кислородного (m) чисел от параметров $x = \omega(C)/\omega(H)$ и $y = \omega(O)/\omega(H)$:

$$n = \frac{x}{x-6}; n-1 = \frac{6}{x-6}; m = 0,125y(n-1) \quad (k=2). \quad (6)$$

Для формулы $C_nH_{2n-2}O_m$ справедливо также соотношение (7):

$$m = \frac{0,75y}{x-6} \quad (k=2). \quad (7)$$

Обобщая выведенные формулы для определения углеродного (n) и кислородного (m) чисел всех остальных многочисленных классов кислородсодержащих соединений с показателем цикличности и ненасыщенности $k > 2$, к которым относятся, например, фенолы и другие ароматические кислородсодержащие соединения, используем общую химическую формулу кислородсодержащих соединений $C_nH_{2(n-k+1)}O_m$ и получаем формулы (8):

$$n = \frac{x(k-1)}{x-6}; m = \frac{0,75y}{x-6}(k-1) \quad (k \neq 1). \quad (8)$$

Сравнение формул (6) и (8) показывает, что для соединения $C_nH_{2n-2}O_m$ существуют многочисленные изократы $C_{n(k-1)}H_{2(n-1)(k-1)}O_{m(k-1)}$, для которых значения углеродного и кислородного чисел равны произведениям $n \times (k-1)$ и $m \times (k-1)$ соответственно. Таким образом разность $(k-1)$ имеет смысл коэффициента кратности для изократа с показателем цикличности и ненасыщенности $k > 2$.

Для азотсодержащих соединений справедливо «азотное правило»: Если число атомов азота в молекуле нечетно, то и молекулярная масса нечетная, так как количество атомов водорода в этом случае нечетно. Если число атомов азота в молекуле четно или их нет вообще, то количество атомов водорода и молекулярная масса четные [1]. Несмотря на отличия формул азотсодержащих производных, законы появления изократов среди них такие же, как и для кислородсодержащих производных углеводородов.

Например, насыщенные амины ($k=0$) имеют формулу $C_nH_{2n+3}N$. Следовательно, молярная масса $\mu = (14n+17)$ г/моль; $\omega(C) = 1200n/(14n+17)$; $\omega(H) = (200n+300)/(14n+17)$, для аминов $C_nH_{2n+3}N$ справедливо уравнение (9):

$$x = m(C)/m(H) = \omega(C)/\omega(H) = \frac{12n}{2n+3}. \quad (9)$$

Это уравнение равносильно алгебраической формуле (10) для определения углеродного числа (n), применение которой приводит к решению задачи установления формулы амина по данным элементного анализа:

$$n = \frac{1,5x}{6-x} \quad (k=0). \quad (10)$$

Поскольку в формулу $C_nH_{2n+3}N$ входит азот, то при сгорании вещества образуется молекулярный азот (N_2), и при расчетах используют следующие соотношения: $v(N) = 2 \times v(N_2)$; $n = v(C)/v(N)$. Подобным образом в общем виде решается задача нахождения формулы и для представителей других классов азотсодержащих органических веществ $C_nH_{(2n+2+r)}N_rO_m$ (аминоспирты, полиамины), для которых показатель цикличности и ненасыщенности равен нулю. Из формул (11) для этих соединений следует, что они не имеют изократов:

$$n = \frac{x(1+0,5r)}{6-x}; n/r = v(C)/v(N) \quad (k=0). \quad (11)$$

Покажем, что при значении показателя $k=1$ для азотсодержащих органических веществ $C_nH_{(2n+r)}N_rO_m$ справедливы алгебраические формулы, объясняющие возможность существования изократов при постоянных значениях отношений n/r и m/r . Например, брутто-формула нитроалканов и аминокислот $C_nH_{2n+1}NO_2$ соответствует значениям $k=1$, $r=1$, $m=2$. Для этих соединений справедливы уравнения (12) и (13), равносильные формулам (14):

$$x = m(C)/m(H) = \omega(C)/\omega(H) = \frac{12n}{2n+r}; \quad (12)$$

$$y = m(O)/m(H) = \omega(O)/\omega(H) = \frac{16m}{2n+r}; \quad (13)$$

$$n = \frac{0,5rx}{6-x}; m = \frac{3ry}{8(6-x)} \quad (k=1). \quad (14)$$

Формулы (14) показывают, что при постоянных значениях параметров x и y , соответствующих определенному содержанию всех элементов соединения $C_nH_{(2n+r)}N_rO_m$, отношения n/g и m/g остаются постоянными.

Для соединений, содержащих один атом азота, при различных значениях показателя цикличности и ненасыщенности – $C_nH_{2(n-k+1,5)}NO_m$ – получаем уравнения (15), равносильные алгебраическим формулам (16), (17):

$$x = \frac{6n}{n-k+1,5}; y = \frac{8m}{n-k+1,5}; \quad (15)$$

$$n = \frac{x(k-1,5)}{x-6}; \quad (16)$$

$$m = 0,125y(n-k+1,5). \quad (17)$$

Для соединений, содержащих два атома азота – $C_nH_{2(n-k+2)}N_2O_m$, – получаем уравнения (18), равносильные алгебраическим формулам (19), (20):

$$x = \frac{6n}{n-k+2}; y = \frac{8m}{n-k+2}; \quad (18)$$

$$n = \frac{x(k-2)}{x-6}; \quad (19)$$

$$m = 0,125y(n-k+2). \quad (20)$$

Количество атомов азота в соединении оценивают по количеству образующегося при его сгорании молекулярного азота. Для соединений, содержащих r атомов азота – $C_nH_{2(n-k+1+0,5r)}N_rO_m$, – подходят формулы (21), (22):

$$n = \frac{x(k-1-0,5r)}{x-6}; \quad (21)$$

$$m = 0,125y(n-k+1+0,5r). \quad (22)$$

Легко показать, что и для азотсодержащих органических веществ с показателем цикличности и ненасыщенности $k \geq 2$ обязательно существуют изократы с таким же коэффициентом кратности, равным, как и для всех других ранее рассмотренных веществ, разности $(k-1)$.

Действительно, для веществ с показателем $k = 2$ выражения (21) и (22) превращаются в зависимости (23) и (24):

$$n = \frac{x(1-0,5r)}{x-6} \quad (k=2); \quad (23)$$

$$m = 0,125y(n-1+0,5r) \quad (k=2). \quad (24)$$

Умножаем в формулах (23) и (24) углеродное, азотное и кислородное числа n , r , m на коэффициент кратности $(k-1)$. Получаем значения углеродного, азотного и кислородного чисел в изократе, которые равны соответственно: $n_2 = n \times (k-1)$, $r_2 = r \times (k-1)$, $m_2 = m \times (k-1)$. Легко убедиться, что соотношения этих чисел вполне отвечают формулам (21) и (22). Значит, параметры x и y остаются в этих соединениях постоянными. Так устроены изократы – вещества с одинаковым элементным анализом, но различной молекулярной массой.

Список источников

1. **Мионов В. А., Янковский С. А.** Спектроскопия в органической химии. Сборник задач: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1985. 232 с.
2. **Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями:** учебное пособие: в 2-х ч. / М. В. Ливанцов [и др.]; под ред. академика РАН Н. С. Зефирова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 714 с.

ORGANIC ISOCRATES

Krasnov Vladimir L'vovich, Ph. D. in Chemistry, Associate Professor
Dzerzhinsk Polytechnic Institute (Branch)
of Nizhny Novgorod State Technical University named after R. E. Alekseev
kvl052@mail.ru

The article proposes the term “isocrates” for organic substances with different molecular formulae, but with the same quantitative element composition. The paper considers a solution of the problem of establishing the molecular formula of substance according to the data of the element analysis based on the use of algebraic formulae that reflect relation of elements masses. In deriving the formulae, the indicator of cyclicism and unsaturation of the hydrocarbon or its derivative is used. The ways of formal formation of isocrates, which differ from pericyclic reactions and polymerization processes, are analyzed. This approach is useful in teaching the classification of substances in organic chemistry to students.

Key words and phrases: isocrates; molecular formula of organic substance; indicator of cyclicism and unsaturation; element analysis; algebraic formulae of carbon and oxygen numbers.