

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW W UKŁADZIE NIECIĄGŁEJ I CIĄGŁEJ OSI

§ 27. *Ogólne podstawy klasyfikacji szeregów homologicznych węglowodorów Jurkiewicza*

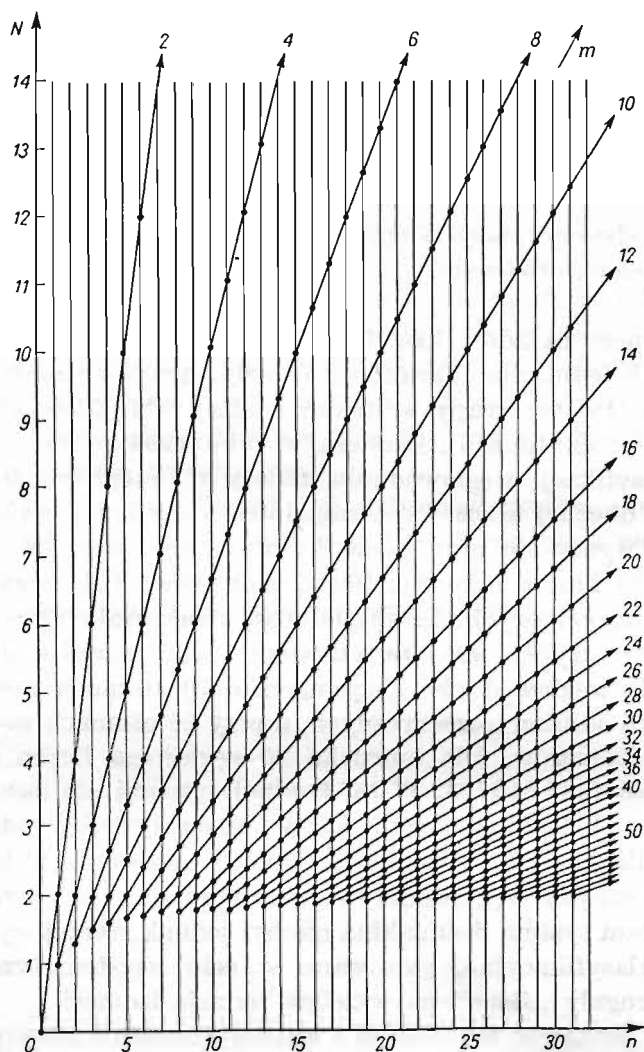
Szczególnym typem układów klasyfikacyjnych są systemy oparte na dwóch osiach, z których jedna ma charakter nieciągły, druga natomiast jest w zasadzie osią ciągłą. Do tej grupy systemów należy klasyfikacja węglowodorów zaproponowana przez Jana Jurkiewicza w roku 1954.

Problem klasyfikacji węglowodorów należy niewątpliwie do bardzo trudnych i w chwili obecnej kluczowych zagadnień klasyfikacji związków. Główny problem, który występuje przy porządkowaniu tej klasy połączeń, związany jest przede wszystkim z ogromną liczbą izomerów, zwłaszcza w przypadku węglowodorów łańcuchowych. Liczba odmian strukturalnych — jak wiadomo — wzrasta bardzo szybko wraz ze wzrostem liczby rdzeni węgla w łańcuchu. Obliczono, że dla węglowodorów nasyconych o 10 atomach węgla w łańcuchu może wystąpić 75 odmian izomerycznych, a przy 20 atomach węgla w łańcuchu — już 366319 izomerów. Dla łańcucha 30-węglowego liczba odmian osiąga zawrotną wartość 4111846763. W tej trudnej sytuacji nie dało się do dzisiaj stworzyć układu klasyfikacyjnego, który przewidywałby oddzielny punkt w klasyfikacji dla każdego z izomerów. Pewne usiłowania w kierunku ujęcia odmian izomerycznych węglowodorów zostały omówione uprzednio w § 12. Przedstawiony tam system Szemiakina nie był jednak szerzej wykorzystywany. Inne metody klasyfikacyjne, stosowane w celu usystematyzowania węglowodorów, są z reguły „ślepe” na wszelkie rodzaje izomerii.

Niewątpliwy postęp w tej trudnej i ważnej dziedzinie stanowią prace Jana Jurkiewicza [36, 37], które doprowadziły do stworzenia pewnego całościowego systemu klasyfikacyjnego węglowodorów. Mimo braku możliwości rozróżniania odmian izomerycznych i braku powiązań przemianami chemicznymi poszczególnych punktów klasyfikacji reprezentujących węglowodory, system stworzony przez Jurkiewicza stanowi najbardziej w tej chwili zaawansowaną metodę klasyfikowania tej ogromnej i tak różnorodnej klasy połączeń.

W drodze wnikliwej obserwacji struktur węglowodorów Jurkiewicz dochodzi do wniosku, że przyczyną komplikacji ich budowy przy przejściu od węglowodorów nasyconych do nienasyconych, hydroaromatycznych i aroma-

tycznych, jest deficyt protonów w stosunku do liczby rdzeni węgla w cząsteczce związku chemicznego. W tym ujęciu najprostszym węglowodorem jest metan, w którym stosunek liczby rdzeni wodoru do liczby rdzeni węgla w cząsteczce osiąga wartość najwyższą, nie spotykaną w innych węglowodorach. Biorąc za podstawę ten najprostszy węglowodór, proponuje Jurkiewicz wprowadze-



Rys. 64. Podstawowa siatka węglowodorów według Jurkiewicza

nie ogólnego wzoru węglowodorów, który odzwierciedlając stosunek ilościowy węgla i wodoru pozwalałby jednocześnie na określenie „deficytu” protonów w węglowodorze w stosunku do metanu. Ustalając liczbę rdzeni węgla we wzorze ogólnym na wartości takiej jak w metanie, tj. 4, określa Jurkiewicz wzajemny stosunek pierwiastków jednym wskaźnikiem liczbowym N , reprezentującym udział węgla w cząsteczce. W ten sposób dochodzi się do wzoru ogólnego

nego węglowodorów w postaci:



Wskaźnik N ujmuje w pewnym sensie „odległość” węglowodoru od struktury metanu i może być obliczony z sumarycznego wzoru konwencjonalnego



Jeżeli dany węglowódor można opisać wzorem konwencjonalnym $C_n H_m$ i wzorem Jurkiewicza $C_N H_4$, to na skutek stałości stosunku liczby rdzeni węgla do liczby rdzeni wodoru musi być spełniona zależność

$$\frac{n}{m} = \frac{N}{4}$$

a stąd wskaźnik N jest równy:

$$N = \frac{4n}{m}$$

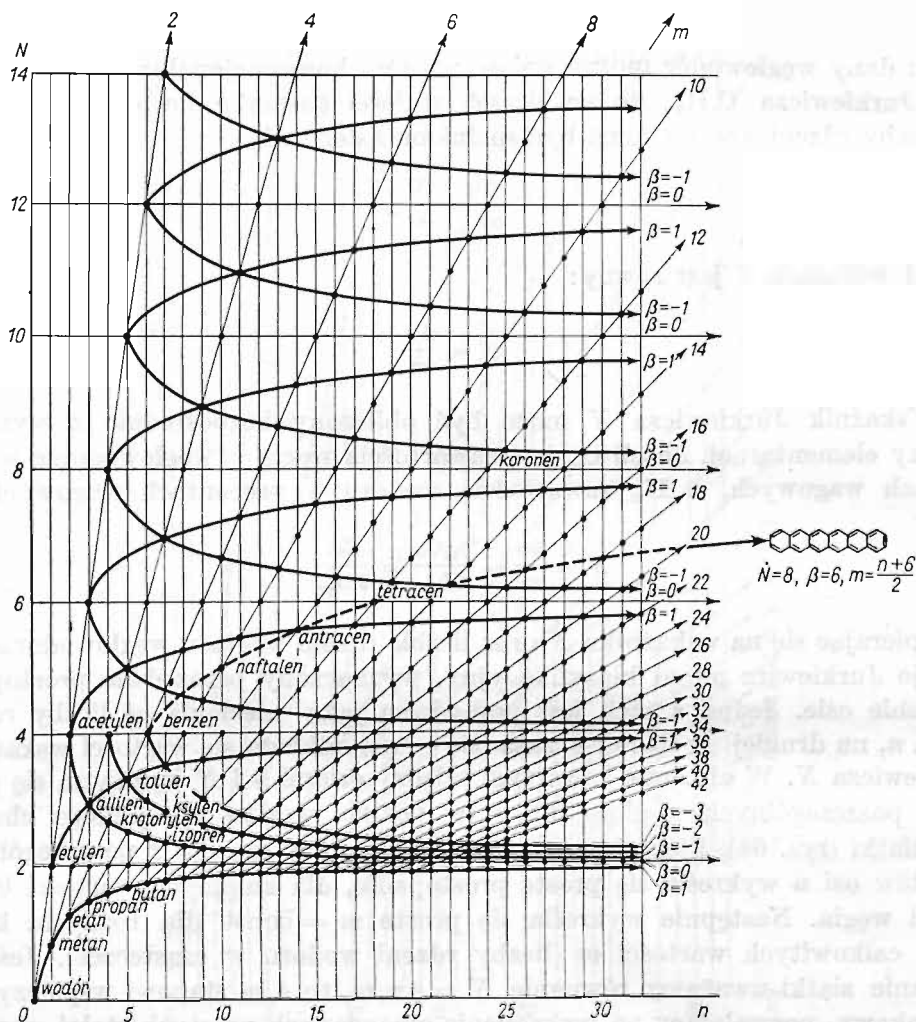
Wskaźnik Jurkiewicza N może być obliczony bezpośrednio z wyników analizy elementarnej. Jeżeli C_w jest zawartością węgla w węglowodorze w procentach wagowych, a H_w zawartością wodoru w procentach wagowych, to

$$N = \frac{4n}{m} = \frac{4/12 C_w}{H_w} = \frac{C_w}{3 H_w}$$

Opierając się na wskaźniku N oraz liczbie rdzeni węgla w węglowodorach n , buduje Jurkiewicz układ klasyfikacyjny, wyznaczony przez dwie prostopadłe do siebie osie. Jedna z nich jest pomyślana jako nieciągła oś liczby rdzeni węgla n , na drugiej — ciągłej w zasadzie — osi odkłada się wartości wskaźnika Jurkiewicza N . W obszarze zawartym między osiami n i N wyznacza się położenia poszczególnych węglowodorów, w postaci węzłów specjalnego charakteru siatki (rys. 64), którą buduje się w następujący sposób: z poszczególnych punktów osi n wykreśla się proste prostopadłe, dla kolejnych wartości liczby rdzeni węgla. Następnie wykreśla się proste $m = \text{const}$ dla różnych, kolejnych, całkowitych wartości m (liczby rdzeni wodoru w cząsteczce). Jeśli za równanie siatki uważamy równanie $N = 4n/m$, to $4/m$ stanowi współczynnik kierunkowy, pozwalający na wykreślenie omawianych prostych stałej wartości liczby rdzeni wodoru w cząsteczce. Węzły otrzymanej w taki sposób siatki, przedstawionej na rys. 64 (tj. przecięcia prostych $n = \text{const}$ z prostymi $m = \text{const}$), reprezentują składy sumaryczne węglowodorów zgodnie ze wzorem $C_n H_m$. W tego rodzaju układzie klasyfikacyjnym znajdziemy oddzielne pozycje klasyfikacyjne dla węglowodorów różniących się od siebie wzorem sumarycznym $C_n H_m$. Wszystkie natomiast izomery danego węglowodoru są odzwierciedlone jednym punktem. Mimo tego niewątpliwego ograniczenia system Jurkiewicza pozwala — jak okaże się w dalszych rozważaniach — na przeprowadzenie klasyfikacji węglowodorów w dość szerokim zakresie i umożliwia wnios-

kowanie pełniejsze niż jakikolwiek inny znany system klasyfikacji tych związków.

Bardziej szczegółowe rozpatrzenie siatki klasyfikacyjnej węglowodorów pozwala na stwierdzenie szeregu prawidłowości, które nie występują w klasyfikacji Jäneckeego, dysponującej dla połączeń dwupierwiastkowych jedynie



Rys. 65. Ogólny układ krzywych szeregów homologicznych węglowodorów w klasyfikacji Jurkiewicza

układem jednowymiarowym — linią prostą. Cały układ klasyfikacyjny można podzielić na obszary oddzielone od siebie prostymi równoległymi do osi n , wyznaczonymi przez położenia węglowodorów, w których stosunek węgla do wodoru nie zależy od liczby atomów węgla w łańcuchu. Pierwszą taką prostą jest prosta o $N = \text{const} = 2$. Jest ona wyznaczona przez położenia takich związków chemicznych, w których na każdy rdzeń węgla w cząsteczce przypa-

dają dwa rdzenie wodoru. Znajdziemy tu położenia węglowodorów nienasyconych szeregu etylenu oraz węglowodorów nasyconych cyklicznych (rys. 65). Następna prosta, charakteryzowana wielkością $N = \text{const} = 4$, wyznaczona jest m. in. przez położenie acetylenu; na linii tej znajduje się również benzen, w którym — podobnie jak w acetylenie — na jeden rdzeń węgla przypada jeden rdzeń wodoru.

Każda taka prosta równoległa do osi n jest nazywana prostą macierzystą, a charakteryzujący ją wskaźnik N nazywany N macierzystym i oznaczany \dot{N} . Wartość \dot{N} macierzystego jest związana z konkretnym stosunkiem węgla do wodoru w cząsteczkach tak, że związki leżące na prostej $\dot{N} = 2$ można przedstawić sumarycznym wzorem $(\text{CH}_2)_n$, a przy $\dot{N} = 4$ — wzorem $(\text{CH})_n$ itd. Proste macierzyste mają szczególne znaczenie w przedstawionym systemie klasyfikacyjnym, przede wszystkim dlatego że dzielą cały obszar klasyfikacyjny na części, w których występują określone typy związków chemicznych. Tak np. w obszarze leżącym poniżej prostej macierzystej $\dot{N} = 2$ znajdziemy jedynie położenia węglowodorów nasyconych. W obszarze między prostymi macierzystymi $\dot{N} = 2$ i $\dot{N} = 4$ wystąpią węglowodory nienasycone, wielopierścieniowe węglowodory nasycone oraz węglowodory aromatyczne z łańcuchami bocznymi. Wyżej w klasyfikacji, tj. w obszarze zawartym między prostą macierzystą $\dot{N} = 4$ i $\dot{N} = 6$ znajdziemy węglowodory pierścieniowe typu wielofenylów oraz węglowodory aromatyczne z bocznymi łańcuchami. Między prostymi $\dot{N} = 6$ i $\dot{N} = 8$ wystąpią węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe o budowie wstęgowej, przy czym wstęgi te mogą być jedno- lub dwupierścieniowej szerokości. I wreszcie przy wyższych wartościach \dot{N} (≥ 8) będziemy mieli do czynienia z plastrami aromatycznymi.

Stwierdzić zatem można, że w miarę wzrostu wskaźnika N struktury stopniowo stają się bardziej skomplikowane — w sensie pojawiania się najpierw węglowodorów nasyconych, nienasyconych i pierścieniowych alifatycznych, a następnie węglowodorów aromatycznych. Warto zwrócić uwagę, że zagadnienie izomerii, tak złożone w przypadku połączeń łańcuchowych, zwłaszcza węglowodorów nasyconych, w przypadku węglowodorów pierścieniowych staje się mniej istotne, a różnorodność odmian izomerycznych jest bez porównania mniejsza. W miarę więc wzrostu liczby N siatka Jurkiewicza pozwala coraz lepiej rozróżniać istniejące odmiany strukturalne.

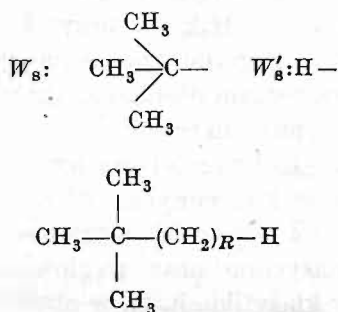
Z drugiej strony — proste macierzyste są osiami zbieżności krzywych wyznaczonych przez położenia węglowodorów należących do jednego szeregu homologicznego określonego typu. Jeżeli będziemy traktować każdy szereg homologiczny jako wywodzący się z węglowodoru startowego, reprezentującego sobą fragmenty struktury, których nie można jednoznacznie przedstawić w postaci wielokrotności tzw. różnicy homologicznej (tj. stałego elementu struktury stanowiącego różnicę między poszczególnymi członami szeregu), oraz z części, która jest rozbudowywana w drodze kolejnego dokładania elementu stanowiącego różnicę homologiczną, to wówczas można stwierdzić, że w miarę wzrostu liczby rdzeni węgla do nieskończoności skład całego związku zbliża się do składu charakterystycznego dla różnicy homologicznej, co jest

zrozumiałe w świetle poniższego wzoru sumarycznego węglowodoru:

$$W_s(\Delta)_R W'_s$$

gdzie W_s i W'_s — elementy struktury węglowodoru startowego (w szczególnym przypadku może to być i wodór), Δ — różnica homologiczna, R — numer kolejny węglowodoru w szeregu: $R = 0, 1, 2, 3, 4$. Dla węglowodoru startowego $W_s = W'_s$ $R=0$.

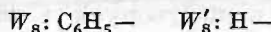
Gdy R dąży do nieskończoności, wówczas skład całości dąży do składu Δ . W konkretnym przypadku szeregu węglowodorów nasyconych, o różnicy homologicznej CH_2 , i węglowodoru startowego — izobutanu przedstawia się to następująco:



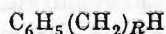
Okazuje się, że wskaźniki Jurkiewicza różnic homologicznych ΔN odpowiadają macierzystem \dot{N} , tak że $\Delta N = \dot{N}$; gdy $R \rightarrow \infty$, wówczas wskaźnik Jurkiewicza w rozpatrywanym szeregu związków:

$$N \rightarrow \dot{N} = \frac{4n}{m} = \frac{4}{2} = 2$$

Podobnie, gdy węglowodorem startowym jest benzen C_6H_6 , wtedy



i wzór analogicznego szeregu przedstawia się następująco:



$$\text{gdy } R \rightarrow \infty, \text{ to } N \rightarrow \dot{N} = \frac{4n}{m} = 2.$$

Obydwa wymienione tu przykładowo szeregi są więc położone na krzywych stycznych do prostej macierzystej $\dot{N} = 2$. Różnice między szeregami homologicznymi, wyznaczonymi przez krzywe styczne do tej samej prostej macierzystej, wywodzą się jedynie z różnic między węglowodorami startowymi. W zasadzie każdy węglowódor może być węglowodorem startowym szeregu homologicznego, leżącego na stycznej do określonej prostej macierzystej, a wszystkie te szeregi zaliczamy do jednej rodziny charakteryzowanej wartością \dot{N} prostej macierzystej (wartością wskaźnika Jurkiewicza różnicy homologicznej).

W ramach rodziny szeregi homologiczne są oznaczone wskaźnikiem β w kolejności położenia względem prostej macierzystej. Okazuje się przy tym celowe

przypisać szeregom homologicznym leżącym na prostej macierzystej wskaźnik $\beta = 0$, natomiast szeregom, dla których prosta macierzysta jest ograniczeniem górnym — kolejne wzrastające dodatnie wartości β (1, 2, 3, ...). Szeregom, dla których prosta macierzysta jest kresem dolnym, przypisuje się kolejno malejące wartości ujemne wskaźnika β , a więc $\beta = -1, -2, -3, \dots$ (rys. 65). Okazuje się, że wskaźnik β jest związany ze składem stechiometrycznym węglowodorów danego szeregu. Opierając się na wartości \dot{N} macierzystego i na wskaźniku β , można na podstawie wzoru $N = 4n/m$ otrzymać zależność na \dot{N} macierzyste w następującej postaci:

$$\dot{N} = \frac{4(n + \beta)}{m}$$

Równanie to ma charakter uproszczony i jest słuszne tylko wówczas, gdy \dot{N} jest wyrażane liczbą parzystą. Po przekształceniu tej zależności uzyskujemy wzór na:

$$\beta = \frac{\dot{N}m}{4} - n$$

Ze wzoru tego możemy obliczyć wartości wskaźnika β dla szeregu homologicznego, jeśli znamy wzór jednego z członów (tj. wskaźniki n i m) oraz skład różnicy homologicznej $\dot{N} = \frac{4\Delta n}{\Delta m}$, gdzie Δn i Δm są odpowiednio liczbami rdzeni węgla i wodoru różnicy homologicznej.

Wstawiając na miejsce m i n liczby rdzeni wodoru i węgla w węglowodórze startowym m_s i n_s , otrzymujemy:

$$\beta = \frac{\dot{N}m_s}{4} - n_s$$

Dla danej rodziny szeregów $\dot{N} = \text{const}$ współczynnik β zależy więc od rodzaju węglowodoru startowego.

Rozwiązując wyżej wymienione równanie na \dot{N} względem liczby rdzeni wodoru, dochodzimy do zależności:

$$m = \frac{4(n + \beta)}{\dot{N}}$$

która pozwala na sformułowanie ogólnego wzoru węglowodorów, należących do szeregu homologicznego o określonej wartości \dot{N} macierzystego i określonej wartości β . Na tej podstawie można przedstawić ogólny wzór węglowodorów, uwzględniający przynależność do konkretnego szeregu homologicznego, w sposób następujący:

$$C_n H_{4 \frac{(n + \beta)}{\dot{N}}}$$

który jest słuszny jedynie w przypadku parzystych wartości \dot{N} macierzystego i w którym wartości n podlegają pewnym ograniczeniom. Ustalenie \dot{N} macierzystego przekształca wzór ogólny we wzór węglowodorów danej grupy sze-

regów, a ustalenie obydwu wartości \dot{N} i β ogranicza go do konkretnego szeregu homologicznego.

Na podstawie zależności:

$$N = \frac{4n}{m} \quad \text{i} \quad m = \frac{4(n + \beta)}{\dot{N}}$$

można dla szeregów o parzystych wartościach \dot{N} wyprowadzić wzór na \dot{N} węglowodoru w zależności od \dot{N} , n i β ; ma on postać

$$\dot{N} = \frac{\dot{N} \cdot n}{n + \beta}$$

Wzór ogólny węglowodoru należącego do szeregu o dowolnej wartości \dot{N} jest nieco bardziej złożony:

$$\frac{C_n H_{4(n + \beta \frac{2}{\Delta m})}}{\dot{N}}$$

gdzie Δm jest liczbą atomów wodoru w różnicy homologicznej, a liczby n mogą przybierać tylko pewne wartości, zależne od numeru porządkowego R węglowodoru w szeregu.

Omówione właściwości systemu klasyfikacyjnego Jurkiewicza wskazują na jego użyteczność przede wszystkim jako układu systematyzującego szeregi homologiczne węglowodorów w zależności od \dot{N} macierzystego i wskaźnika β . W tabelicy 83 zestawiono w ujęciu Jurkiewicza przykłady szeregów homologicznych o $\dot{N} = 2$.

Należy podkreślić, że poszczególne punkty siatki klasyfikacyjnej odzwierciedlają określone składy stechiometryczne cząsteczek (punkty powstają na

TABLICA 83

Przykłady szeregów węglowodorów łańcuchowych w klasyfikacji Jurkiewicza

Szereg $C_n H_{4 \frac{n + \beta}{\dot{N}}}$	Nazwa węglowodoru	Wzór $C_n H_m$	$C_N H_4$	n	m	\dot{N}
parafinowy $C_n H_{2n+2}$ $\dot{N} = 2$ $\beta = 1$	metan	CH_4	CH_4	1	4	1
	etan	$C_2 H_6$	$C^{4/3}_3 H_4$	2	6	1,33
	propan	$C_3 H_8$	$C^{3/2}_4 H_4$	3	8	1,5
	butan	$C_4 H_{10}$	$C^{2/5}_5 H_4$	4	10	1,6
	pentan	$C_5 H_{12}$	$C^{5/3}_6 H_4$	5	12	1,66
	heksan	$C_6 H_{14}$	$C^{12/7}_7 H_4$	6	14	12/7
etylenowy $C_n H_{2n}$ $\dot{N} = 2$ $\beta = 0$	etylen	$C_2 H_4$	$C_2 H_4$	2	4	2
	propylen	$C_3 H_6$	$(C_2 H_4)^{3/2}$	3	6	2
	butylen	$C_4 H_8$	$(C_2 H_4)_2$	4	8	2
	pentylen	$C_5 H_{10}$	$(C_2 H_4)^{5/2}$	5	10	2
acetylenowy $C_n H_{2n-2}$ $\dot{N} = 2$ $\beta = -1$	acetylen	$C_2 H_2$	$C_4 H_4$	2	2	4
	propyn	$C_3 H_4$	$C_3 H_4$	3	4	3
	butyn	$C_4 H_6$	$C^{3/3}_5 H_4$	4	6	2,66
	izopren	$C_6 H_8$	$C^{5/2}_7 H_4$	5	8	2,5

przecięciu prostych $n = \text{const}$ i $m = \text{const}$), i są, w niektórych przypadkach, zwłaszcza w zakresie wyższych wartości N , powiązane ze strukturą. Między punktami jednak — wobec tego, że obie osie są klasyfikacyjnie słabe — nie występują takie relacje, jakie mają miejsce w klasyfikacji homologicznej drobin prostych czy w klasyfikacji wywodzącej się z trójkąta Jäneckiego. Jak wiadomo, w tych systemach, opartych na osiach klasyfikacyjnie silnych, poszczególne pola czy punkty są powiązane ze sobą przemianami chemicznymi tak, że przejście od związku do związku w ramach systemu jest związane z konkretnymi typami przemian chemicznych.

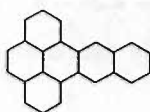
Zaklasyfikowanie węglowodoru do odpowiedniego szeregu homologicznego polega na określeniu dwóch wielkości, a mianowicie: \dot{N} macierzystego, które stanowi wskaźnik Jurkiewicza N różnicy homologicznej, oraz liczby porządkowej szeregu β , zależnej od charakteru węglowodoru startowego. Rozpatrzmy to zagadnienie na przykładzie węglowodorów aromatycznych pochodnych pirenu:



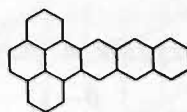
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$
piren
 $R = 0$



$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$
benzopiren
 $R = 1$



$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$
naftopiren
 $R = 2$



$\text{C}_{28}\text{H}_{16}$
antrapiren
 $R = 3$

gdzie przez R oznaczamy numer kolejny węglowodoru w szeregu, zaczynając od węglowodoru startowego, dla którego $R = 0$. Różnica homologiczna dla tego szeregu wynosi:

$$\text{C}_{28}\text{H}_{16} - \text{C}_{24}\text{H}_{14} = \text{C}_{24}\text{H}_{14} - \text{C}_{20}\text{H}_{12} = \text{C}_{20}\text{H}_{12} - \text{C}_{16}\text{H}_{10} = \text{C}_4\text{H}_2$$

w związku z czym \dot{N} macierzyste obliczamy na podstawie wzoru:

$$\dot{N} = \frac{4 \Delta n}{\Delta m} = \frac{4 \cdot 4}{2} = 8$$

Wskaźnik β oblicza się ze wzoru:

$$\beta = \frac{\dot{N}m}{4} - n$$

Wstawiając na m i n liczby rdzeni wodoru i węgla w węglowodorze startowym, m_s i n_s , otrzymujemy

$$\beta = \frac{\dot{N}}{4} m_s - n_s$$

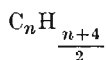
ponieważ w pirenie, węglowodorze startowym omawianego przykładowo szeregu, $n_s = 16$, $m_s = 10$, przeto

$$\beta = \frac{8}{4} \cdot 10 - 16 = 4.$$

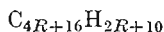
Liczba rdzeni wodoru w tym szeregu może być obliczona na podstawie wzoru:

$$m = \frac{4(n+\beta)}{\dot{N}} = \frac{n+4}{2}$$

Ogólny wzór węglowodorów tego szeregu przedstawia się następująco:



Przy spełnieniu warunku, że n jest równe lub większe od liczby rdzeni węgla w węglowodorze startowym i może przybierać pewne tylko wartości, wynikające ze wzoru $n = 16 + 4R$, wzór ogólny otrzymuje postać:



Można również wyprowadzić wzór sumaryczny na podstawie wskaźników n i m węglowodoru startowego. Dla grup szeregów o parzystej wartości \dot{N} słuszna jest zależność

$$n_s = a\Delta n - \beta \quad m_s = 2a$$

gdzie współczynnik a przyjmuje wartości zależne od β : gdy $\beta < \Delta n$, $a = 1$;

$$\text{gdy } \beta > \Delta n, a = \frac{\beta - 1}{\Delta n - 1}.$$

Jeżeli obliczona wartość a jest ułamkowa, dopełniamy ją do najbliższej większej liczby całkowitej; np. gdy $\Delta n = 4$, $\Delta m = 2$ i $\beta = 17$, to $a = \frac{16}{3} = 5\frac{1}{3}$; wtedy przyjmujemy $a = 6$, $n_s = 7$, $m_s = 12$. Bardziej skomplikowany jest sposób obliczania wzoru węglowodoru startowego w przypadku, gdy \dot{N} jest nieparzyste. Wówczas

$$n_s = \frac{a\Delta n - \beta}{2} \quad m_s = 2a$$

gdy $\beta < \Delta n$, to dla β parzystego $a = 2$, dla β nieparzystego $a = 1$. Jeżeli $\beta > \Delta n$, to $a = \frac{\beta - 2}{\Delta n - 2}$, przy czym dla parzystych wartości β przyjmujemy dla współczynnika a najbliższą większą liczbę parzystą, a gdy β jest nieparzyste — to najbliższą większą liczbę nieparzystą.

Istotną pomocą przy rozpatrywaniu szeregów homologicznych, a zwłaszcza konkretnego, interesującego nas w danym momencie szeregu, może być tzw. pomocnicza siatka prawidłowego układu węglowodorów. Siatka ta przedstawia odmienne ujęcie graficzne zespołu parametrów istotnych w klasyfikacji Jurkiewicza i jest wykreślana z reguły dla wybranej rodziny szeregów homologicznych, o tej samej wartości \dot{N} macierzystego. Siatkę pomocniczą wykreśla się na podstawie ogólnego wzoru wyrażającego zależność między liczbą rdzeni wodoru m a liczbą rdzeni węgla n . W ogólnym przypadku, jak już podano uprzednio

$$m = \frac{4\left(n + \beta \frac{2}{\Delta m}\right)}{\dot{N}}$$

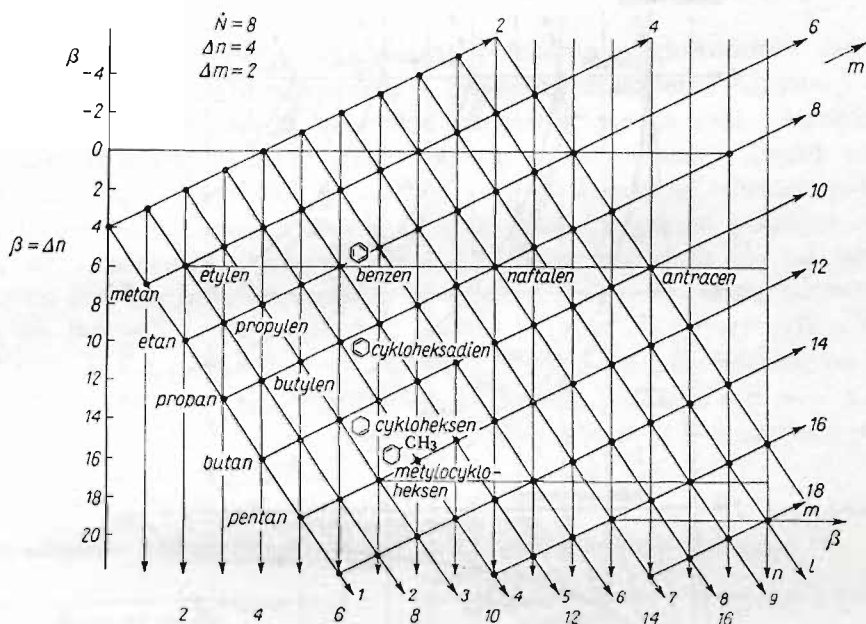
gdzie $\dot{N} = \frac{4\Delta n}{\Delta m}$ (Δn i Δm – liczby rdzeni węgla i wodoru w różnicy homologicznej). Stąd $\frac{4}{\dot{N}} = \frac{\Delta m}{\Delta n}$; wstawiając to wyrażenie do wzoru na m , w miejsce wartości $\frac{4}{\dot{N}}$, mamy:

$$m = \frac{\Delta m \cdot n + 2\beta}{\Delta n}$$

skąd po rozwiązaniu względem β otrzymujemy:

$$\beta = \frac{m \cdot \Delta n - n \cdot \Delta m}{2}$$

Równanie to jest podstawą do wykreślenia siatki pomocniczej.



Rys. 66. Pomocnicza siatka prawidłowego układu węglowodorów dla szeregów grupy $\dot{N} = 8$, $\Delta n = 4$, $\Delta m = 2$

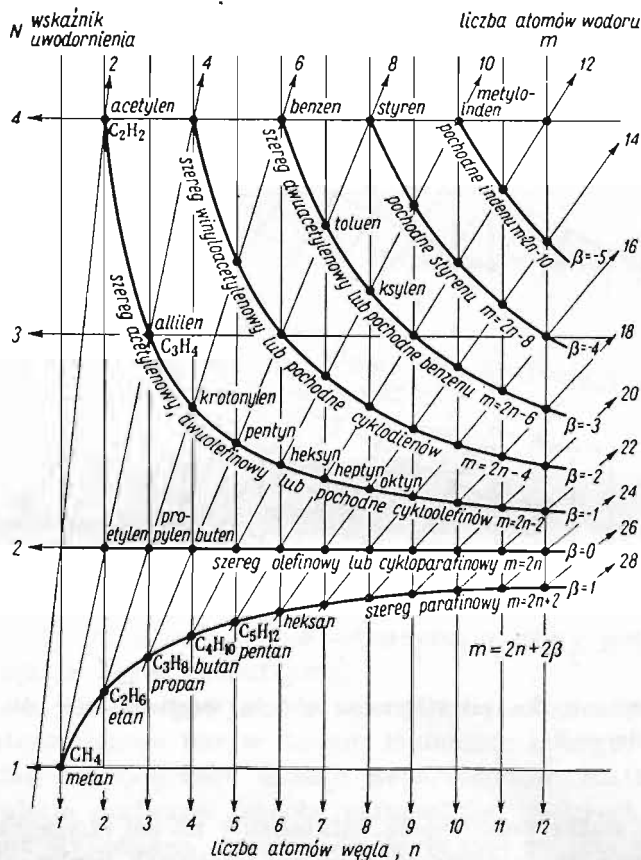
Wykreślając siatkę pomocniczą, odkładamy na osi rzędnych liczby porządkowe β szeregów homologicznych, a na osi odciętych liczby atomów węgla n w cząsteczce węglowodoru, a następnie wykreślamy proste $m = \text{const}$ dla kolejnych całkowitych wartości m lub, jak to zrobiono przykładowo, dla kolejnych parzystych wartości m . Na przecięciach prostych $n = \text{const}$ z prostymi $m = \text{const}$ znajdziemy położenia konkretnych węglowodorów (rys. 66). Na rysunku tym przedstawiono w siatce pomocniczej węglowodory należące do rodziny $\dot{N} = 8$, tak że oś wskaźnika β jest osią wartości β przy $\dot{N} = 8$. W tej sytuacji nadamy kolejnym prostym, na których są położone poszczególne

węglowodory należące również do szeregów homologicznych innych grup, kolejną numerację cyfrową, ujętą wskaźnikiem l ; np. szeregowi rodziny $N = 2$ i $\beta = 1$ nadamy wartość $l = 1$. Jest to oczywiście szereg parafinowy. Wynika stąd, że w tym przypadku $m = 2n + 4 - 2l$, a więc

$$\beta = 2 - l$$

§ 28. Klasyfikacja węglowodorów łańcuchowych

Największe trudności w szerszym stosowaniu siatki Jurkiewicza napotykamy w przypadku węglowodorów łańcuchowych. Przyczyną tego jest przede wszystkim ogromna liczba izomerów — odmian strukturalnych, mogących wystę-

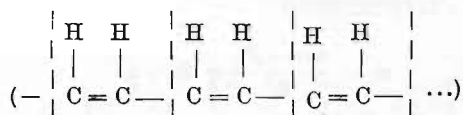


Rys. 67. Grupa szeregów homologicznych o różnicy homologicznej CH_2

pować przy tym samym składzie sumarycznym związku. Na rysunku 67 przedstawiono siatkę Jurkiewicza z zaznaczeniem położenia szeregów homologicznych należących do rodziny $\dot{N} = 2$. Jest to jedyna rodzina węglowodorów, w której zmiana homologiczna następuje w nasyconym łańcuchu węglowym o $\dot{N} = 2$.

Przyczyna istnienia jednej tylko rodziny szeregów homologicznych węgl-

wodorów $\dot{N} = 2$, w której występują coraz dłuższe łańcuchy węglowodorowe, jest nietrwałość łańcuchów o następujących po sobie bezpośrednio wiązaniach podwójnych (skumulowanych). Spośród trwałych szeregów o zmiennym łańcuchu nienasyconym można wymienić jedynie szereg węglowodorów o wiązaniach podwójnych sprzężonych, o różnicy homologicznej C_2H_2 , a $\dot{N} = 4$:



Szereg węglowodorów nasyconych o $\beta = 1$ stanowi kres dolny klasyfikacji i pozwala właściwie jedynie na rozpatrywanie węglowodorów normalnych oraz mniej złożonych izomerów, wywodzących się w prawidłowy sposób przez dodanie strukturalnej grupy CH_2 do izomeru węglowodoru o niewielkiej liczbie atomów węgla w łańcuchu.

Prostą macierzystą $\beta = 0$ wyznaczają położenia węglowodorów łańcuchowych z jednym podwójnym wiązaniem — pochodnych etylenu. Krzywa $\beta = -1$ rozpoczyna się od pierwszego węglowodoru zawierającego dwa wiązania podwójne, allilenu; następne człony tego szeregu są związkami o dwóch podwójnych wiązaniach w łańcuchu. Krzywa $\beta = -1$ wyznacza również położenia węglowodorów łańcuchowych zawierających jedno wiązanie potrójne, wywodzących się z acetyleny; krzywa $\beta = -3$, rozpoczynająca się od benzeny, jest krzywą szeregu homologicznego, w którym przy pierścieniu benzenowym pojawia się łańcuch węglowodorowy, a więc — szeregu typu: $C_6H_5(CH_2)_R H$, gdzie $R = 0, 1, 2, \dots$, lub szeregu zawierającego pierścień benzenowy z podstawnikami metylowymi (benzen, toluen, ksylen itd.). Szereg o $\beta = -6$ składa się z pochodnych alifatycznych naftalenu, a szereg o $\beta = -8$ zawiera pochodne alifatyczne antracenu itd.

TABLICA 84

Szeregi homologiczne węglowodorów rodziny $\dot{N} = 2$, o wzorze ogólnym $C_n H_{2(n+\beta)}$

β	Wartość m do wzoru ogólnego $C_n H_m$	Nazwa szeregu
+1	$m = 2n + 2$	parafinowy
0	$m = 2n$	olefinowy, cykloparafinowy
-1	$m = 2n - 2$	acetylenowy, dwuolefinowy, cykloolefinowy
-2	$m = 2n - 4$	winyloacetylenowy, cyklodienowy
-3	$m = 2n - 6$	dwuacetylenowy, benzenowy z łańcuchem bocznym parafinowym
-6	$m = 2n - 12$	naftalenowy z łańcuchem bocznym parafinowym

W tablicy 84 zestawiono szeregi homologiczne omawianej rodziny $\dot{N} = 2$. Ogólny wzór węglowodorów należących do tej rodziny szeregów homologicznych może być wyprowadzony na podstawie zależności między liczbą atomów

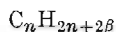
węgla n a liczbą atomów wodoru m ; w przypadku gdy \dot{N} macierzyste jest liczbą parzystą,

$$m = \frac{4(n + \beta)}{\dot{N}}$$

Po wstawieniu $\dot{N} = 2$ otrzymujemy:

$$m = \frac{4(n + \beta)}{2} = 2n + 2\beta$$

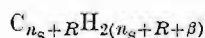
a więc wzór ogólny przyjmuje postać:



Wzór ten jest słuszny tylko dla pewnych wartości n . W omawianych szeregach numer kolejny węglowodoru odpowiada liczbie atomów węgla n zmniejszonej o liczbę atomów węgla w węglowodorze startowym n_s , tzn.

$$R = n - n_s \geq 0$$

Wzór ogólny jest więc słuszny przy założeniu, że $n \geq n_s$, co jest spełnione, gdy $n = n_s + R$ ($R = 0, 1, 2, 3, \dots$). Można więc wzór ogólny napisać w postaci:



W grupie szeregów homologicznych o \dot{N} macierzystym równym 2 występują największe niejednoznaczności, wynikające z istnienia ogromnej liczby zomerów łańcucha, wskutek czego punkt klasyfikacyjny, zwłaszcza przy wyższych wartościach n , odpowiada wielkiej liczbie związków. Z tego też względu siatkę Jurkiewicza stosuje się zawsze tylko w celu sklasyfikowania pewnych określonych izomerów, będących przedmiotem naszego zainteresowania. Tak np. w szeregu o $\beta = -3$ ujmujemy albo węglowodory, w których jeden atom wodoru w pierścieniu benzenowym jest podstawiony alkilem, albo też węglowodory powstające przez zastępowanie kolejnych atomów wodoru grupami metylowymi.

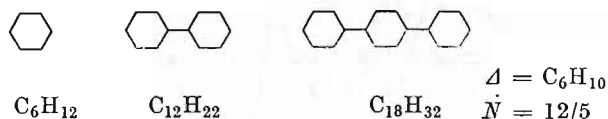
§ 29. Klasyfikacja pierścieniowych węglowodorów nasyconych

Węglowodory nasycone pierścieniowe, w których zmienia się liczba atomów węgla w pierścieniu, obsadzają te same punkty klasyfikacji co węglowodory łańcuchowe zawierające jedno wiązanie podwójne, a więc prostą $N = 2$. Wynika to stąd, że zamknięcie pierścienia jest stechiometrycznie równoważne obecności jednego podwójnego wiązania w łańcuchu.

Oprócz węglowodorów jednopierścieniowych znamy cały szereg różnie powiązanych węglowodorów nasyconych wielopierścieniowych. Przykładowo omówimy bliżej klasyfikację wielopierścieniowych związków wywodzących się z cykloheksanu (rys. 68). Wśród przytoczonych połączeń występuje wyraźna

zależność między wskaźnikiem Jurkiewicza N a stopniem złożoności struktury. Szereg homologiczny o najniższej wartości N stanowią węglowodory powiązane w łańcuchy poprzez jeden rdzeń węgla. Wyżej znajdziemy węglowodory powiązane przez dwa rdzenie węgla, dalej wstęgi o szerokości dwóch pierścieni benzenowych i wreszcie związki plastrowe. Warto zwrócić uwagę na to, iż szeregi te należą do rodzin o ułamkowych wartościach \dot{N} macierzystego $12/5$, $8/3$, a tylko dwa najwyższe do rodziny $\dot{N} = 3$. Na marginesie rys. 68 podano zależności między liczbą rdzeni wodoru a liczbą rdzeni węgla w szeregu homologicznym, co doprowadza do ujęcia ogólnych wzorów węglowodorów w tych szeregach.

Wzory węglowodorów wywodzących się z cykloheksanu i tworzących łańcuchy z pierścieni związanych „pojedynczo” można przedstawić następująco:



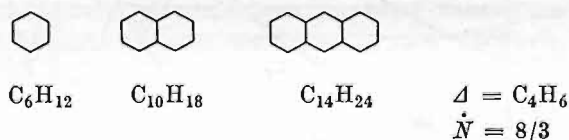
Dla $n = 6R + 6$, gdzie $R = 0, 1, 2, 3, \dots$ jest numerem porządkowym węglowodoru w szeregu, słuszny jest wzór ogólny

$$C_n H_{\frac{5n+6}{3}}$$

który po wstawieniu na n dopuszczalnych i zależnych od R wartości przyjmie postać:

$$C_{6R+6} H_{10R+12}$$

Następny z kolei szereg „pasa pojedynczego” przedstawiają wzory:



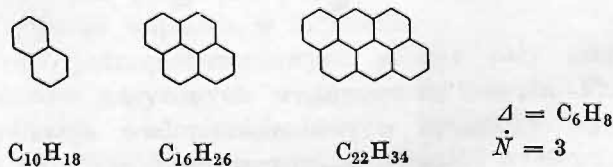
dla $n = 4R + 6$ słuszna jest zależność ogólna:

$$C_n H_{\frac{3n+6}{2}}$$

a więc jest słuszny wzór:

$$C_{4R+6} H_{6R+12}$$

Szereg węglowodorów o cząsteczkach wstęgowych szerokości dwóch pierścieni cykloheksanowych przedstawia się wzorami:



dla $n = 6R + 10$ słuszny jest wzór ogólny

$$C_n = \frac{H_{4n+14}}{3}$$

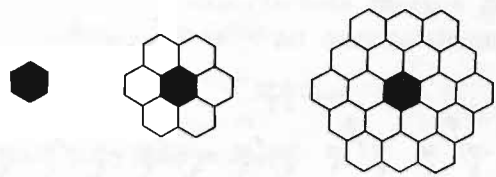
a po przekształceniu

$$C_{6R+10}H_{8R+18}$$

Ostatni ze wskazanych tu szeregów, z którego przedstawiono dwa właściwie tylko wzory, należy do ciekawego typu szeregów homologicznych o zwiększającej się różnicy homologicznej, o wzorze ogólnym

$$C_nH_{\sqrt{6n}+6}$$

słusznym dla pewnych wybranych wartości n .



Odmiernym typem szeregów, które pojawiają się w przypadku związków pierścieniowych, są szeregi związków o tej samej liczbie pierścieni. Można przytoczyć tu np. szereg połączeń czteropierścieniowych: perhydropiren, perhydronaftacen oraz perhydroczterofenyl. Przyjrzyjmy się nieco bliżej relacjom, jakie występują pomiędzy szeregami węglowodorów pierścieniowych, zawierającymi połączenia o takiej samej liczbie pierścieni. Stwierdzimy, że i te szeregi leżą na krzywych stycznych do prostej macierzystej, a w rozpatrywanym przypadku — $\tilde{N} = 2$. Na rysunku 68 ujęto za pomocą wskaźnika B liczbę pierścieni nasyconych zawartych w związkach należących do danego szeregu. Oczywiście można by tu posłużyć się również wprowadzonym uprzednio wskaźnikiem β . Łatwo zauważyć, że pomiędzy liczbą porządkową szeregu omawianego typu (β), a liczbą pierścieni B zachodzi zależność:

$$\beta = 1 - B$$

W tablicy 85 zestawiono wzory ogólne węglowodorów pierścieniowych nasy-

TABLICA 85

Szeregi homologiczne węglowodorów pierścieniowych o stałej liczbie pierścieni

Liczba pierścieni B	Równanie szeregu	β	
1	$m = 2n$	0	cykloparafiny jednopierścieniowe
2	$m = 2n - 2$	-1	dwupierścieniowe pochodne cykloheksanu
3	$m = 2n - 4$	-2	trójpierścieniowe pochodne cykloheksanu
4	$m = 2n - 6$	-3	czteropierścieniowe pochodne cykloheksanu

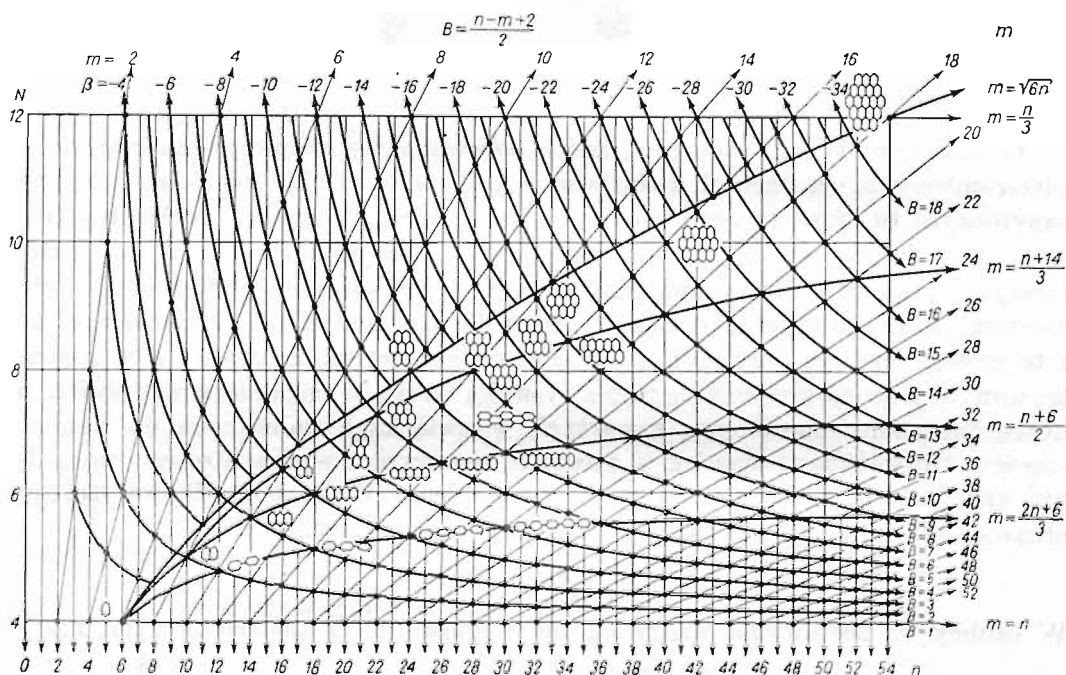
conych, należących do szeregu o $\dot{N} = 2$, w których występuje jednakowa liczba pierścieni.

W węglowodorach cyklicznych nasyconych stwierdzimy określoną zależność liczbową między liczbą rdzeni węgla i wodoru a liczbą pierścieni:

$$B = \frac{2n - m + 2}{2}$$

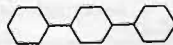
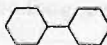
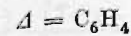
§ 30. Szeregi węglowodorów aromatycznych o stałej różnicy homologicznej

Klasyfikację węglowodorów aromatycznych przedstawimy na przykładzie pochodnych benzenu. Podstawowy fragment ogólnej siatki klasyfikacyjnej w którym zawarte są związki aromatyczne — pochodne benzenu bez łańcuchów bocznych — przedstawiono na rys. 69. Zasadniczy układ, jak i wzory



Rys. 69. Wielopierścieniowe związki aromatyczne — pochodne benzenu w prawidłowym układzie węglowodorów

węglowodorów poszczególnych szeregów przypominają układ cyklicznych węglowodorów nasyconych wywodzących się z cykloheksanu. Wyróżnimy tu cztery zasadnicze szeregi połączeń, które można przedstawić wzorami ogólnymi w następujący sposób:



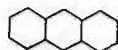
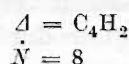
Dla $n = 6 + 6R$, gdzie $R = 0, 1, 2, 3, \dots$ numer kolejny węglowodoru w szeregu, napiszemy wzór ogólny:

$$C_n H_{\frac{2n+6}{3}}$$

a po przekształceniu:

$$C_{6R+6} H_{4R+6}$$

Dla szeregu węglowodorów:

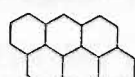
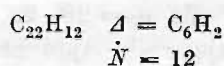


Dla $n = 6 + 4R$ słuszny jest wzór ogólny

$$C_n H_{\frac{n+6}{2}}$$

który po przekształceniu przyjmie postać:

$$C_{4R+6} H_{2R+6}$$



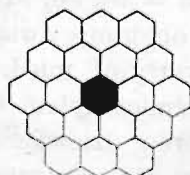
Dla $n = 10 + 6R$ słuszny jest wzór ogólny:

$$C_n H_{\frac{n+14}{3}}$$

który po wprowadzeniu R przedstawia się następująco:

$$C_{6R+10} H_{2R+8}$$

Przykładem szeregu o zmiennej różnicy homologicznej niech będzie szereg:



Dla pewnych wartości n mamy:

$$C_n H_{\sqrt{6n}}$$

Szeregi tego typu omówimy bliżej w następnym paragrafie.

Podobnie jak w szeregach węglowodorów hydroaromatycznych pochodnych cykloheksanu, tak i w przypadku węglowodorów aromatycznych wywodzących się z benzenu — możemy wyróżnić, oprócz uprzednio wskazanych, również i szeregi homologiczne, w których przy określonej różnicy homologicznej zachowana zostaje stała liczba powiązanych ze sobą pierścieni benzenowych. Rozpatrzmy kolejno przykłady takich szeregów.

Szereg węglowodorów jednopierścieniowych, $B = 1$. Ogólny wzór szeregu C_nH_n , słuszny dla $n = 6$ ($\dot{N} = 4, \beta = 0$). Występuje tu jeden węglowódor o pierścieniu sześciowęglowym — benzen C_6H_6 .

Szereg węglowodorów dwupierścieniowych, $B = 2$, Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-2} , słuszny dla $n = 10, 12$ ($\dot{N} = 4, \beta = -2$). Szereg ten składa się z dwóch członów: naftalenu $C_{10}H_8$ i dwufenyłu $C_{12}H_{10}$.

Szereg węglowodorów trójpierścieniowych, $B = 3$. Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-4} , słuszny dla $n = 14, 16, 18$ ($\dot{N} = 4, \beta = -4$). W skład szeregu wchodzi trzy połączenia: antracen $C_{14}H_{10}$, benzonaftalen $C_{16}H_{12}$, trójfenyl $C_{18}H_{14}$.

Szereg węglowodorów czteropierścieniowych, $B = 4$. Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-6} , słuszny dla $n = 16, 18, 20, 22, 24$ ($\dot{N} = 4, \beta = -6$). Należy tu pięć węglowodorów, a między nimi piren $C_{16}H_{10}$, chryzen $C_{18}H_{12}$, czterofenyl $C_{24}H_{18}$.

Szereg węglowodorów pięciopierścieniowych, $B = 5$. Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-8} , słuszny dla $n = 20, 22, 24, 26, 28, 30$ ($\dot{N} = 4, \beta = -8$). Należą tu węglowodory dające się ująć sześcioma wzorami różniącymi się o C_2H_2 , od $C_{20}H_{12}$ do $C_{30}H_{22}$. Należą tu m. in.: perylen $C_{20}H_{12}$, picen $C_{22}H_{14}$ i pięciofenyl $C_{30}H_{22}$.

Szereg węglowodorów sześciopierścieniowych, $B = 6$. Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-10} , słuszny dla $n = 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36$ ($\dot{N} = 4, \beta = -10$). W szeregu tym przewiduje się osiem węglowodorów, o wzorach od $C_{22}H_{12}$ do $C_{36}H_{26}$, których przykładami są: heksacen $C_{22}H_{12}$, benzoperylen $C_{24}H_{14}$, fulminen $C_{26}H_{16}$, sześciofenyl $C_{36}H_{26}$ i in.

Szereg węglowodorów siedmiopierścieniowych, $B = 7$. Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-12} słuszny dla $n = 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42$ ($\dot{N} = 4, \beta = -12$). Spośród dziesięciu możliwych węglowodorów (o wzorach od $C_{24}H_{12}$ do $C_{42}H_{30}$) wymienimy przykładowo: koronen $C_{24}H_{12}$, czteropiren $C_{26}H_{14}$, heptacen $C_{30}H_{18}$, siedmiofenyl $C_{42}H_{30}$.

Szereg węglowodorów ośmiopierścieniowych, $B = 8$. Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-14} słuszny dla $n = 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48$ ($\dot{N} = 4, \beta = -14$). Szereg ten obejmuje związki ośmiopierścieniowe, które można przedstawić wzorami zawartymi między węglowodorami granicznymi: fenantroperylenem $C_{28}H_{14}$ i ośmiofenylem $C_{48}H_{34}$. Ten ostatni jest już niestrawny.

Szereg węglowodorów dziewięciopierścieniowych, $B = 9$. Ogólny wzór szeregu C_nH_{n-16} , słuszny dla parzystych wskaźników n , przy czym $30 \leq n \leq 54$ ($\dot{N} = 4, \beta = -16$). Szereg ten obejmuje trzynaście związków dziewięciopierścieniowych, leżących pomiędzy dwubenzokoronenem $C_{30}H_{14}$ a węglowodorem $C_{54}H_{38}$.

Szereg węglowodorów dziesięciopierścieniowych, $B = 10$. Ogólny wzór

C_nH_{n-18} słuszny dla parzystych n , przy czym $32 \leq n \leq 60$ ($\dot{N} = 4$, $\beta = -18$). Przewiduje się tu istnienie 15 związków, m. in. owalenu $C_{32}H_{14}$ i dekacenu $C_{42}H_{24}$.

Jak widzimy na podstawie przytoczonych przykładów, różnica homologiczna między poszczególnymi członami opisanych wyżej szeregów wynosi C_2H_2 , z czego wynika, że wszystkie one należą do prostej macierzystej $\dot{N} = 4n/m = 4$, przy czym prosta ta stanowi dolną granicę omawianego pęku krzywych. Łatwo zauważyć, że wskaźnik β tych szeregów może być obliczony na podstawie znanej liczby pierścieni benzenowych, według następującego wzoru:

$$\beta = 2 - 2B$$

W przypadku szeregów o jednakowej liczbie pierścieni proponuje Jurkiewicz przyjąć za węglowodór startowy nie związek o najmniejszej liczbie rdzeni węgla, a więc o najbardziej skondensowanej budowie, lecz związek o strukturze najbardziej rozwiniętej, w którym występuje największa liczba rdzeni węgla i wodoru. Przy takim założeniu, za węglowodór startowy np. w szeregu siedmiopierścieniowym uznamy siedmiofenyl, a za ostatni węglowodór — koren. Szeregi zatem wykazywać będą ujemną różnicę homologiczną C_2H_2 , gdyż przy przejściu od jednego do następnego ich członu wzór sumaryczny będzie zawierał coraz to mniejszą liczbę rdzeni węgla i wodoru. Liczba rdzeni węgla i wodoru przyjęta zgodnie z tą umową w węglowodorach startowych (wielofenylach) jest zależna od liczby pierścieni i wynosi

$$n_s = 6B \qquad m_s = 4B + 2$$

Na tej podstawie można obliczyć liczbę rdzeni węgla n i wodoru m dowolnego węglowodoru w szeregu o określonej liczbie pierścieni. Oznaczając liczbę porządkową węglowodoru w szeregu przez R możemy stwierdzić, że

$$n = n_s - 2R + 2 \qquad m = m_s - 2R + 2$$

gdyż każdy węglowodór różni się od swego poprzednika o ujemną różnicę homologiczną C_2H_2 , którą odejmujemy od wzoru sumarycznego w miarę wzrostu R . Wstawiając na n_s i m_s wartości znalezione dla węglowodoru startowego, otrzymujemy:

$$n = 6B - 2R + 2 \qquad m = 4B - 2R + 4$$

Na podstawie tych dwóch równań widać, że

$$n - m = 2B - 2$$

Stąd wynika zależność:

$$B = \frac{n - m + 2}{2}$$

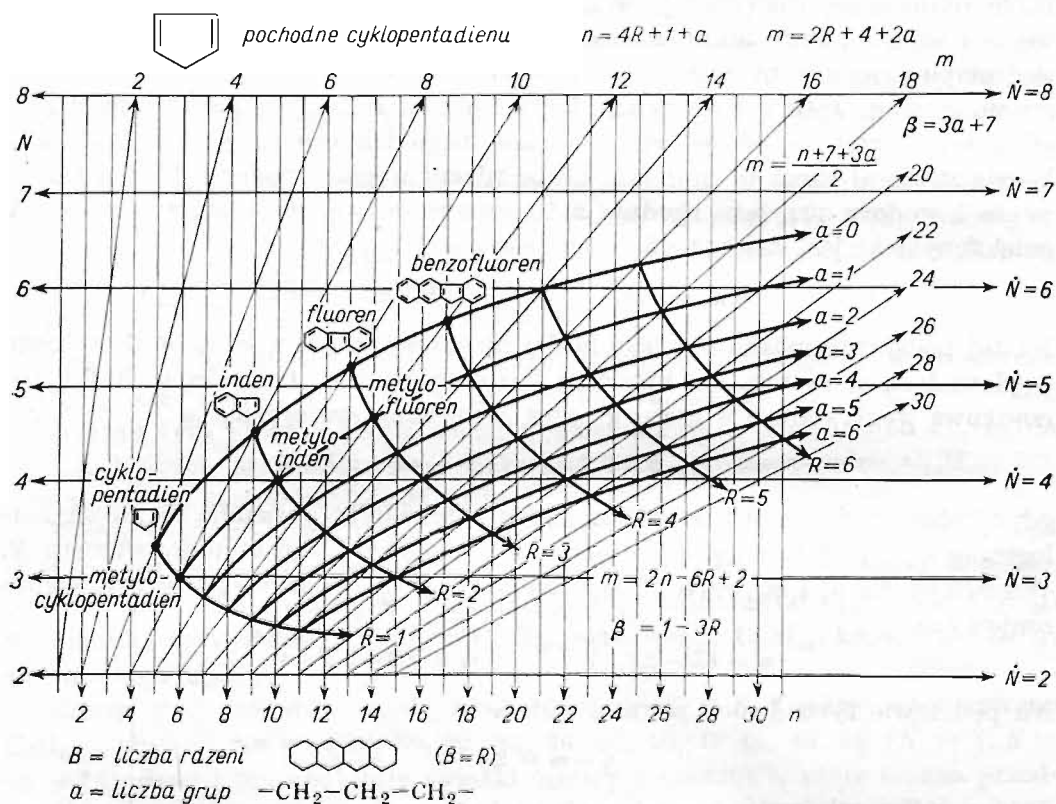
Wzór ten słuszny w przypadku związków czysto aromatycznych, o jednolitej strukturze „benzenowej”, pozwala na szybkie wyliczenie, na podstawie wzoru sumarycznego C_nH_m , liczby pierścieni wchodzących w skład połączenia.

Łatwo jest również wykazać, że liczba węglowodorów aromatycznych obje-

tych dany *szeregiem B* = const jest jednoznacznie określona i zależna od liczby rdzeni *B* w danym szeregu. Węglowodór o najbardziej rozwiniętej strukturze, uznany za pierwszy węglowodór szeregu, ma największą liczbę rdzeni węgla n_{\max} , natomiast węglowodór o najbardziej zwartej strukturze ma najmniejszą liczbę rdzeni węgla n_{\min} , przy czym łatwo wykazać, że liczba węglowodorów w danym szeregu (*X*) jest równa

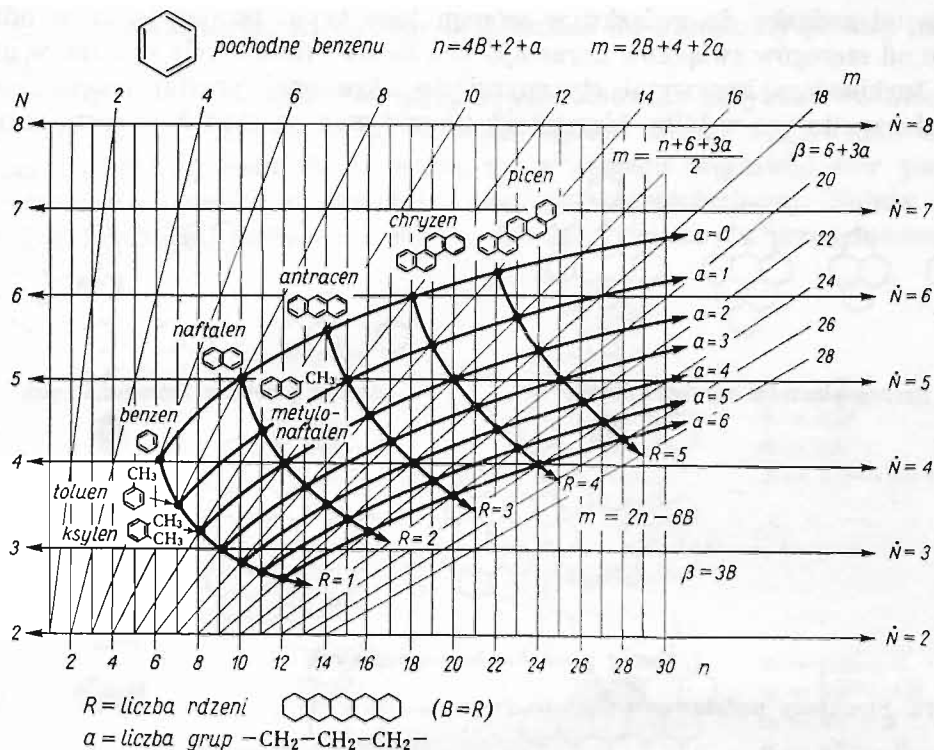
$$X = \frac{n_{\max} - n_{\min} + 1}{2}$$

System klasyfikacyjny Jurkiewicza pozwala na przedstawienie dowolnego typu węglowodorów aromatycznych, przy czym otrzymuje się w rezultacie prawidłowe rozmieszczenie związków danej klasy, podobnie jak to miało miejsce w przypadku pochodnych benzenu. Na rysunku 70 przedstawiono systemat węglowodorów aromatycznych stanowiących pochodne cyklopentadienu. Obok



Rys. 70. Szeregi homologiczne węglowodorów pochodnych cyklopentadienu w prawidłowym układzie węglowodorów

węglowodorów czysto pierścieniowych, w skład których oprócz cyklopentadienu wchodzi pierścienie benzenowe, przewidziano położenia klasyfikacyjne węglowodorów pierścieniowych zawierających łańcuchy alkilowe. Na rysunku znajdują się wszystkie objaśnienia konieczne do zrozumienia klasyfikacji,



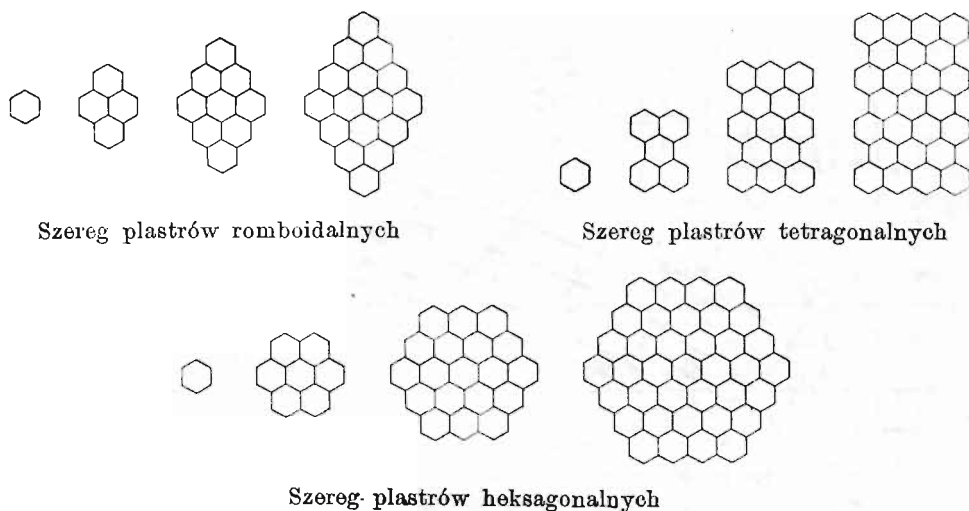
Rys. 71. Szeregi homologiczne węglowodorów pochodnych benzenu z łańcuchami bocznymi w prawidłowym układzie węglowodorów

przede wszystkim – wywodu zaznaczonych szeregów homologicznych. Dla porównania, na rys. 71 przedstawiono systemat analogicznych pochodnych benzenu, tj. związków wielopierścieniowych o strukturze pasowej i wywodzących się z nich pochodnych zawierających łańcuch alifatyczny.

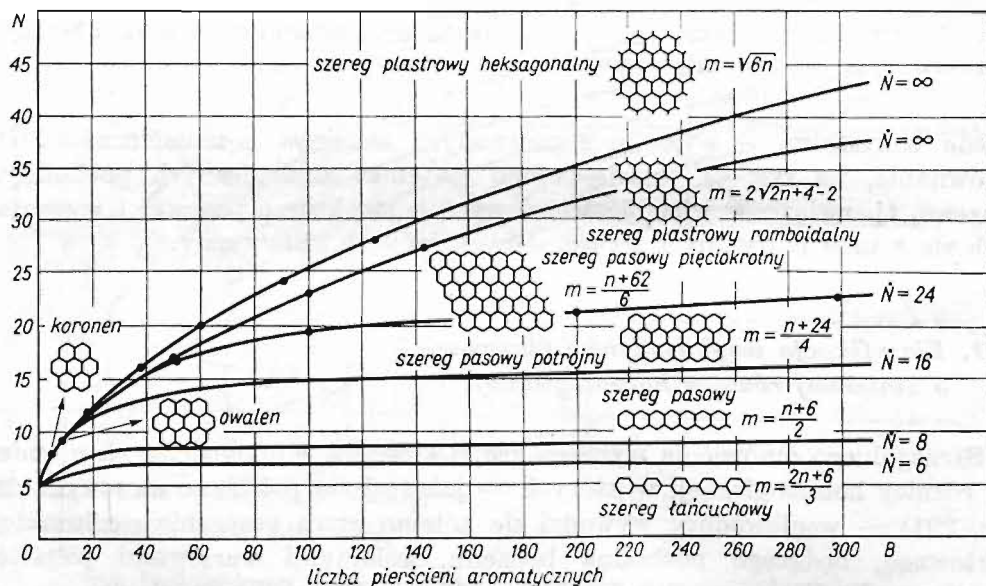
§ 31. Klasyfikacja węglowodorów plastrowych o zmiennej różnicy homologicznej

Szczególnego omówienia wymaga grupa szeregów homologicznych o zmiennej różnicy homologicznej, w których – jak to było pokazane na przykładzie (str. 221) – węglowodory wywodzi się kolejno przez otaczanie węglowodoru startowego, będącego pochodną benzenu, kolejnymi warstwami pierścieni benzenowych. We wspomnianym przykładzie węglowodorem startowym był benzen. Podobnie jednak można uznać za węglowódor startowy naftalen, antracen itd. i dojść do całej grupy szeregów homologicznych o strukturze plastrowej. Rozróżniamy tu zasadnicze trzy grupy szeregów, a mianowicie: plastery heksagonalne, tetragonalne i romboidalne. Na rysunku 72 przedstawiono po dwa przykłady takich węglowodorów. Szybkie narastanie struktury wskutek przyłączania coraz to większej liczby pierścieni benzenowych, w miarę przecho-

dzenia od związku do związku w szeregu tego typu, powoduje, że w odróżnieniu od szeregów związków narastających liniowo (które były opisane w układzie Jurkiewicza krzywymi stycznymi do określonej prostej macierzystej), szeregi narastające w kilku kierunkach płaszczyzny na skutek wzrostu różnicy



Rys. 72. Struktury podstawowe węglowodorów plastrowych

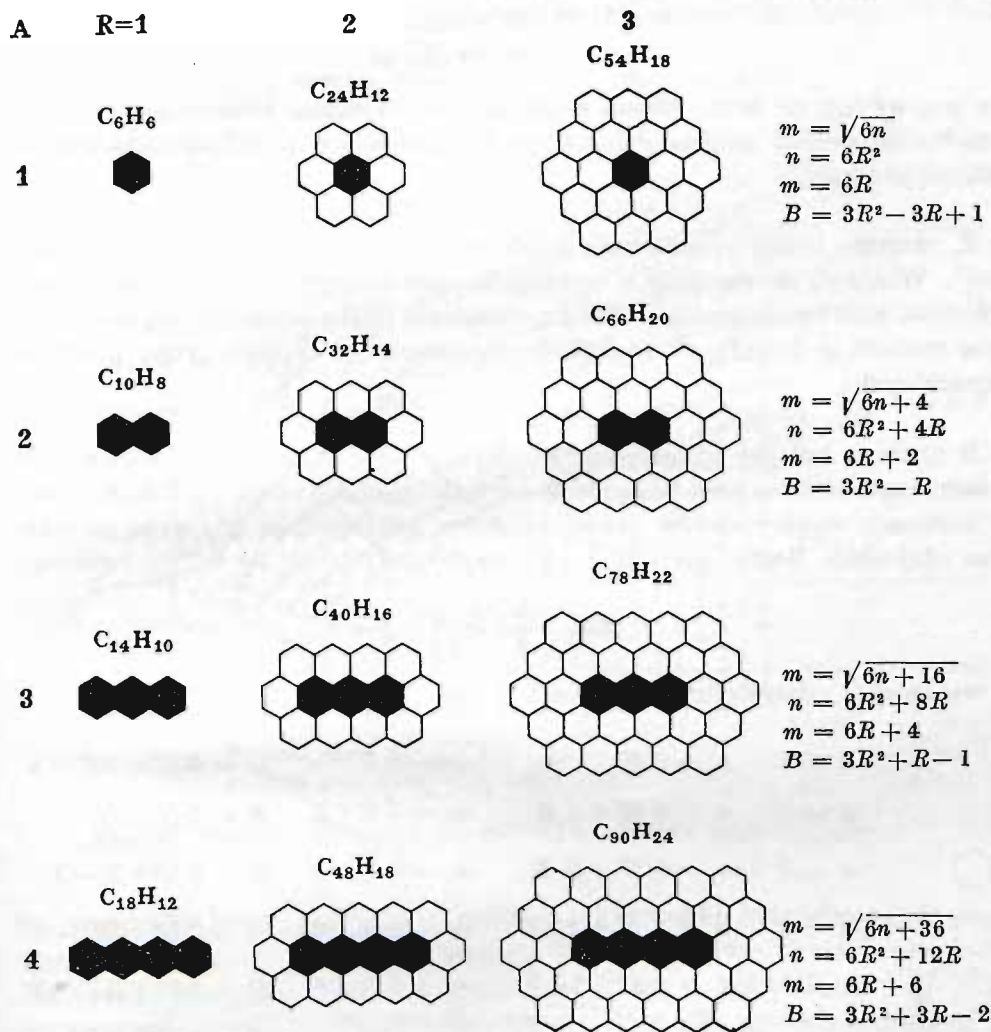


Rys. 73. Zależność wskaźnika Jurkiewicza N od liczby pierścieni aromatycznych

homologicznej, przy przejściu od jednego do drugiego węglowodoru, mają stale wzrastające N , które w miarę wzrostu liczby pierścieni do nieskończoności, wzrasta również do nieskończoności. Zagadnienie to jest przedstawione na rys. 73. Jak widzimy, w szeregach narastających liniowo można wyróżnić stałą

różnicę homologiczną, co powoduje zbieżność do określonej prostej macierzy-
stej.

Spośród różnych szeregów plastrów omówmy przykładowo nieco bliżej szereg plastrów heksagonalnych. Poszczególne szeregi węglowodorów grupy plastrów heksagonalnych wywodzą się z szeregu węglowodorów pasowych, pochodnych benzenu o szerokości pasa jednopierscieniowej. Należą do nich benzen, naftalen, antracen, tetracen itd. Na rysunku 74 przedstawiono posz-



Rys. 74. Przykłady struktur w szeregach węglowodorów plastrów wywodzących się z benzenu, naftalenu, antracenu i tetracenu

czególne człony tych szeregów. Oznaczając kolejny wskaźnik liczbowy takiego szeregu przez A , dochodzimy do wniosku, że jest on równy kolejnemu numerowi węglowodoru startowego w szeregu homologicznym typu pasa, do którego on należy. Wzór ogólny węglowodoru należącego do szeregu plastrów heksa-

gonalnych przedstawia się następująco:

$$C_nH_{\sqrt{6n+(2a-2)^2}}$$

Wprowadzając na a kolejne wartości dochodzimy do następujących wzorów w poszczególnych szeregach homologicznych:

$$\begin{array}{ll} a = 1 & m = \sqrt{6n} \\ a = 2 & m = \sqrt{6n+4} \\ a = 3 & m = \sqrt{6n+16} \\ a = 4 & m = \sqrt{6n+36} \end{array}$$

Biorąc pod uwagę, że liczba rdzeni węgla n_s i liczba rdzeni wodoru m_s w węglowodorach startowych tworzących szereg homologiczny pojedynczych pasów, wyraża się wzorami:

$$n_s = 4 R_s + 2 \quad m_s = 2 R_s + 4$$



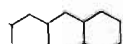
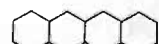
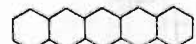
gdzie R_s oznacza liczbę porządkową węglowodoru startowego w „szeregu startowym”. Wiedząc, że zgodnie z uprzednim założeniem $R_s = a$, dochodzimy do ogólnych wzorów, pozwalających na obliczenie liczby atomów węgla i liczby atomów wodoru w dowolnym węglowodorze dowolnego szeregu grupy plastrów heksagonalnych:

$$n = 6 R^2 + (4a - 4)R \quad m = 6 R + 2a - 2$$

gdzie R oznacza kolejny numer węglowodoru w danym szeregu plastrów. Dla przykładu zestawimy wzory pozwalające na obliczenie wartości n i m w kolejnych szeregach węglowodorów grupy plastrów heksagonalnych, wraz ze wzorem na obliczenie liczby pierścieni (B) wyprowadzonych ze wzoru ogólnego

$$B = \frac{n - m + 2}{2}$$

przez wstawienie odpowiednich wartości n i m .

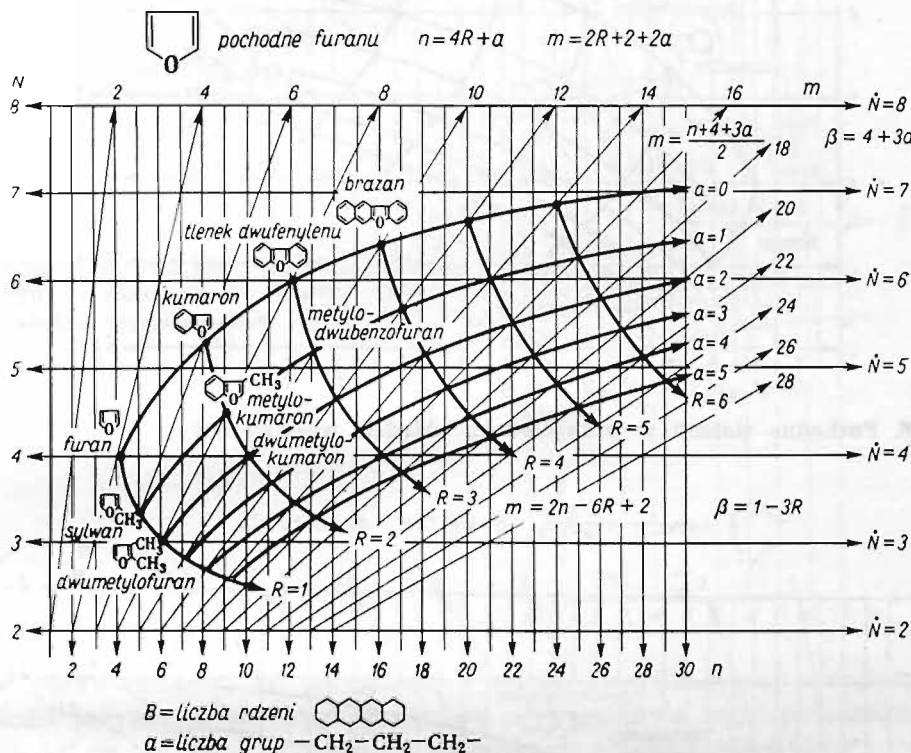
	$a = 1$	$n = 6 R^2$	$m = 6 R$	$B = 3 R^2 - 3 R + 1$
	$a = 2$	$n = 6 R^2 + 4 R$	$m = 6 R + 2$	$B = 3 R^2 - R$
	$a = 3$	$n = 6 R^2 + 8 R$	$m = 6 R + 4$	$B = 3 R^2 + R - 1$
	$a = 4$	$n = 6 R^2 + 12 R$	$m = 6 R + 6$	$B = 3 R^2 + 3 R - 2$
	$a = 5$	$n = 6 R^2 + 16 R$	$m = 6 R + 8$	$B = 3 R^2 + 5 R - 3$

§ 32. Klasyfikacja związków organicznych zawierających heteroatomy

Układ klasyfikacyjny Jurkiewicza może służyć również dla przedstawienia określonych klas związków chemicznych, w skład których oprócz węgla i wodoru wchodzi inne pierwiastki. Omawiany system klasyfikacyjny oczywiście

nie pozwala na pełną charakterystykę systematyczną z tego powodu, iż nie daje możliwości ujęcia heteroatomów. Można jednak, posługując się układem Jurkiewicza, rozsegregować związki chemiczne zawierające określoną grupę funkcyjną lub określony heteroatom, poddając klasyfikacji jedynie ich część węglowodorową.

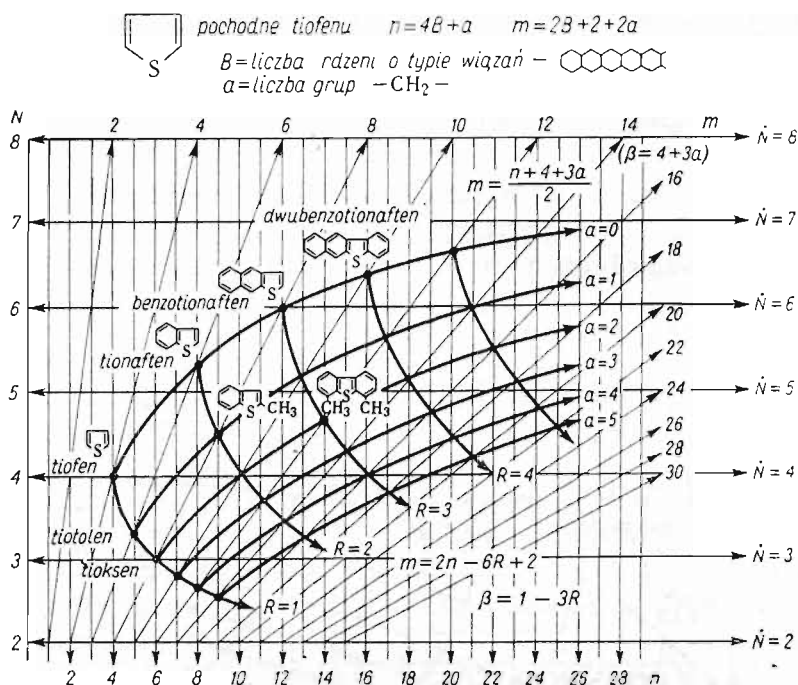
Z poprzednich rozważań wynika szczególna przydatność prawidłowego systemu Jurkiewicza dla klasyfikacji związków pierścieniowych i ich pochodnych, a to z tego względu, że połączenia te tworzą mniejszą liczbę nie dających



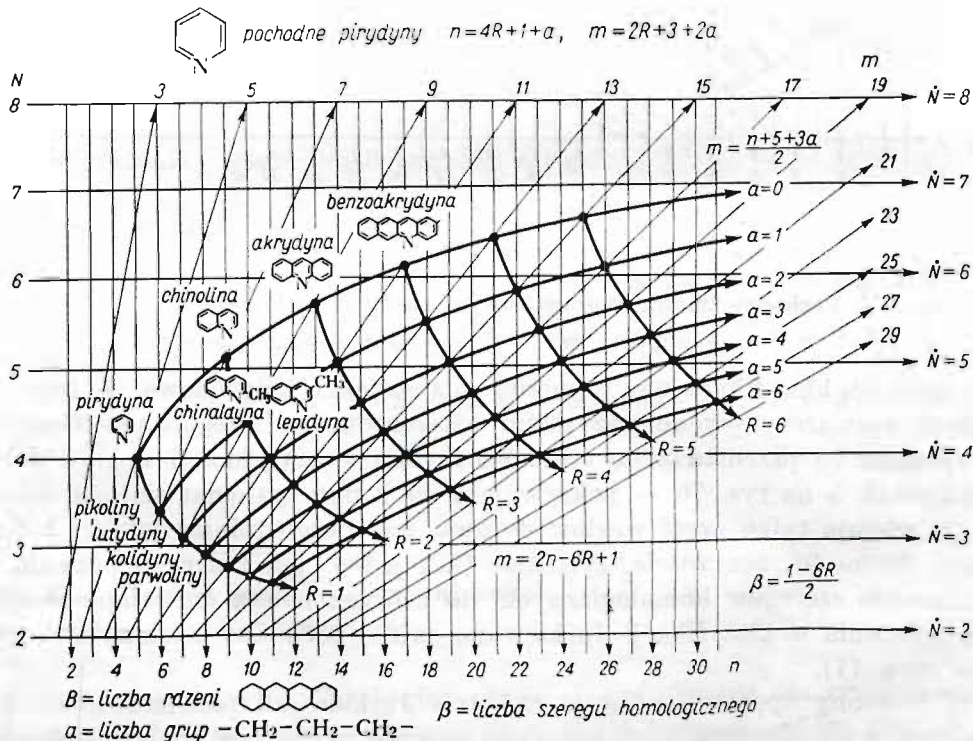
Rys. 75. Pochodne furanu w prawidłowym układzie węglowodorów

się rozróżnić klasyfikacyjnie izomerów niż związki łańcuchowe. Z tego też względu rozważmy przede wszystkim heteroatomowe związki pierścieniowe. Na rysunku 75 przedstawiono systemat furanu w klasyfikacji węglowodorów Jurkiewicza, a na rys. 76 — pokrywający się z nim systemat tiofenu. Klasyfikacja ujmuje tylko część węglowodorową, nie uwzględniając jakości heteroatomu. Mimo to, oczywiście, systemat (tak jeden, jak i drugi), pozwala na wyznaczenie szeregów homologicznych, do których należą omawiane związki. Inne położenia w klasyfikacji Jurkiewicza zajmują pochodne aromatyczne pirydyny (rys. 77).

W podobny sposób można w układzie Jurkiewicza przedstawić również klasyfikację określonych grup związków zawierających tzw. grupy funkcyjne. Powstaje tutaj jednak pewien problem, który należy przed przystąpieniem do



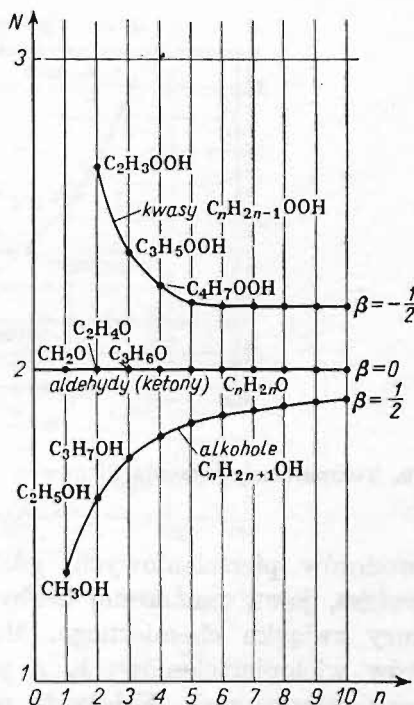
Rys. 76. Pochodne tiofenu w prawidłowym układzie węglowodorów



Rys. 77. Pochodne pirydyny w prawidłowym układzie węglowodorów

klasyfikacji rozstrzygnąć. Otóż jak wiadomo, w skład grupy funkcyjnej może wchodzić nie tylko heteroatom, ale również wodór i węgiel, jak to ma np. miejsce w grupach aminowych czy aldehydowych, czy wreszcie karboksylowych. Wydaje się słuszne zaliczać rdzenie węgla zawsze do łańcucha, czy pierścienia, wraz z rdzeniami wodoru związanymi z węglem, natomiast wodór związany z heteroatomem traktować inaczej i nie uwzględniać go przy obliczaniu wskaź-

Rys. 78. Kwasy karboksylowe, aldehydy i alkohole w prawidłowym układzie węglowodorów



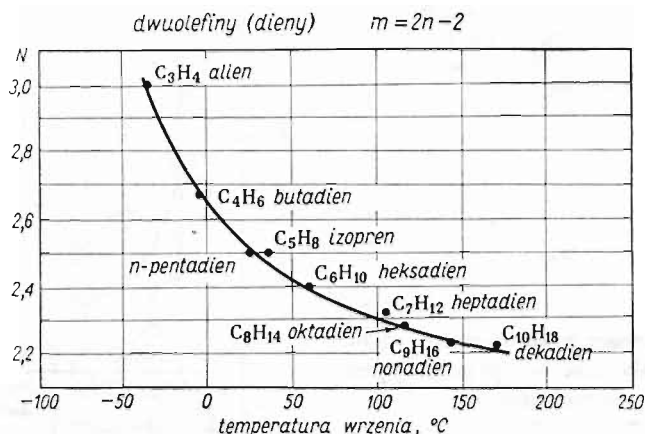
ników Jurkiewicza N . W ten sposób w siatce klasyfikacyjnej uwzględniamy w całości jedynie czysto węglowodorową — rodnicową część połączenia. Dla przykładu, na rys. 78 przedstawiono klasyfikację alkoholi, aldehydów i kwasów karboksylowych w prawidłowym systemie węglowodorów Jurkiewicza, przy czym wodór kwasowy jest tu pomijany przy obliczaniu wskaźnika N . Sama siatka jest więc siatką rodniców węglowodorowych, w których występują nieparzyste liczby atomów wodoru.

§ 33. Zastosowania metody klasyfikacji węglowodorów Jurkiewicza

Prawidłowy układ węglowodorów Jurkiewicza jest przede wszystkim systematyką szeregów homologicznych, która pozwala na określenie przynależności rozpatrywanego związku chemicznego do różnych typów szeregów. Umożliwia to przewidywanie właściwości nieznanego związku chemicznego czy też cech nie oznaczonych dla związku na podstawie przebiegu zmian wartości tych

cech w różnych szeregach homologicznych, co było omówione szczegółowiej w § 10.

W przypadku połączeń łańcuchowych, ze względu na dużą liczbę odmian izomerycznych, nie dających się rozróżnić w prawidłowym układzie węglowodorów, klasyfikacja Jurkiewicza nie jest powiązana w zadawalający sposób ze strukturą przestrzenną połączeń. Inaczej rzecz się przedstawia w przypadku

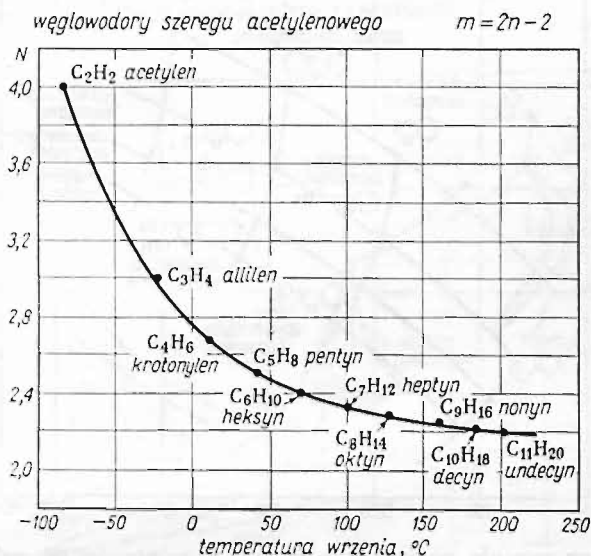


Rys. 79. Temperatury wrzenia dienów w zależności od wskaźnika Jurkiewicza

węglowodorów pierścieniowych, gdzie na podstawie obliczonego wskaźnika Jurkiewicza, jak i oznaczonej liczby atomów węgla można przewidywać typ struktury związku chemicznego. Ma to szczególne znaczenie w przypadku związków wielopierścieniowych, a przede wszystkim związków typu pasów i połączeń plastrowych. Należy tu podkreślić, iż zgodnie z naszymi rozważaniami przeprowadzonymi w § 28, wskaźnik Jurkiewicza N można wyznaczyć bezpośrednio z analizy elementarnej. Po oznaczeniu wielkości cząsteczki, na podstawie analizy elementarnej można określić również liczbę atomów węgla, co wystarcza do umiejscowienia związku w klasyfikacji. W miarę wzrostu wartości N każdy punkt klasyfikacyjny odpowiada coraz to mniejszej liczbie struktur, a przy dużych wartościach N — na ogół jednemu, konkretnemu połączeniu o określonej budowie. W tym zakresie wartości N przy zastosowaniu klasyfikacji Jurkiewicza można przewidywać typ struktury lub nawet konkretną strukturę węglowodoru już na podstawie analizy elementarnej.

Układ Jurkiewicza był stosowany do przewidywania nie tylko struktur, lecz także różnych cech fizycznych, takich jak temperatura topnienia, temperatura wrzenia, gęstość, współczynnik załamania światła oraz ciężar cząsteczkowy. Szczególnie interesowano się zależnością między wskaźnikiem Jurkiewicza N a temperaturą wrzenia związków, co niewątpliwie ma znaczenie dla ich rozdzielania. Ponieważ temperatura wrzenia w danej klasie połączeń wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w związku, przeto ogólny obraz przebiegów temperatur wrzenia jako funkcji wskaźnika Jurkiewicza N jest zbliżony do układu związków w prawidłowym układzie węglowodorów, który

można przecież traktować jako wykres zmian liczby atomów węgla n w cząsteczce w zależności od wskaźnika Jurkiewicza N . Na rysunkach 79 i 80 przedstawiono temperatury wrzenia związków jako funkcje N połączeń o małej wartości N , a więc węglowodorów łańcuchowych nienasyconych. Przebiegi te są podobne do krzywych odpowiednich szeregów homologicznych (por. rys. 67, str. 214). Jeszcze wyraźniej uwidacznia się ta analogia w przypadku związków



Rys. 80. Temperatury wrzenia węglowodorów szeregu acetylenowego w zależności od wskaźnika N

o wyższych wartościach N . Na rysunku 81 przedstawiamy temperatury wrzenia pochodnych furanu w zależności od wskaźnika N . Łatwo zaobserwować, że połączenie punktów wyrażających temperatury wrzenia poszczególnych szeregów homologicznych prowadzi do podobnego obrazu, jaki uzyskujemy przez analogiczne łączenie punktów w prawidłowym układzie węglowodorów (por. systemat furanu, rys. 75).

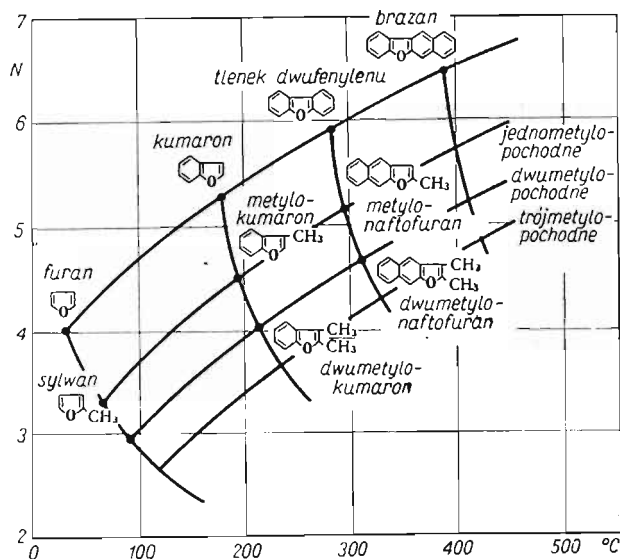
Istnienie podobnych zależności między położeniami związków w prawidłowym układzie węglowodorów stwierdzimy dla innych cech fizycznych, takich jak np. ciężar cząsteczkowy czy też współczynnik załamania światła, co przedstawiono na rys. 82 i 83.

Przedstawione prawidłowości nie tylko potwierdzają słuszność koncepcji Jurkiewicza w zakresie klasyfikacji węglowodorów, ale wskazują również na to, że na podstawie prawidłowego układu można przewidywać właściwości fizyczne zarówno węglowodorów, jak i ich pochodnych.

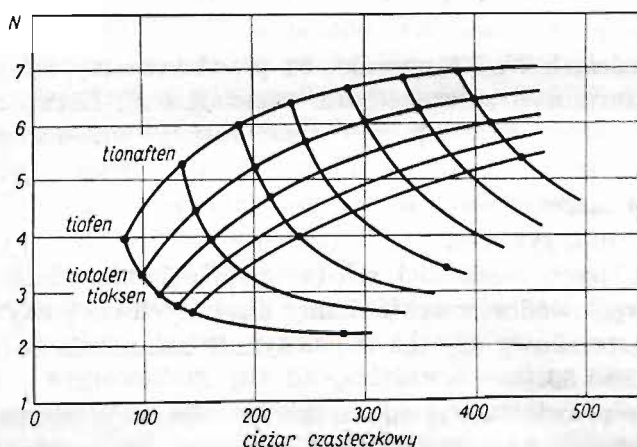
Odrębnym zupełnie zagadnieniem, które czeka na bardziej szczegółowe rozważania, jest problem procesów chemicznych w prawidłowym układzie węglowodorów. Jurkiewicz nie porusza tego zagadnienia w swoich pracach, aczkolwiek zapewne rozważał ten problem, gdyż w opracowanej przez siebie wersji klasyfikacji Jänekego (§ 22), wskazał kierunki przemian chemicznych

w tej klasyfikacji. Wydaje się, że w prawidłowym układzie węglowodorów można uwzględnić pewne typy procesów przebiegających w określonych kierunkach.

Jeden z takich kierunków wyznaczają proste $n = \text{const.}$ Wzdłuż nich przebiegają procesy, które przy takiej samej liczbie rdzeni węgla prowadzą



Rys. 81. Temperatury wrzenia pochodnych furanu w zależności od wskaźnika N

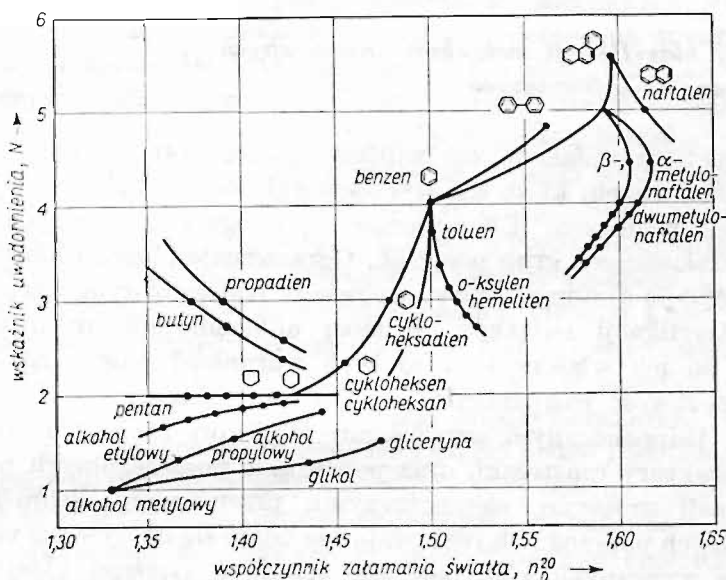


Rys. 82. Zależność wskaźnika N od ciężaru cząsteczkowego dla pochodnych tiofenu

do otrzymania związków chemicznych bogatszych lub uboższych w wodór, co polega na tworzeniu większej liczby wiązań wielokrotnych, a następnie zamykaniu coraz to bardziej złożonych struktur pierścieniowych. W przeciwnym kierunku, od złożonych pierścieni dochodzimy do łańcuchów.

Inny typ przemiany, który można by tu wskazać, stanowią reakcje, w któ-

rych przesuwamy się od związku do związku zgodnie z ich następstwem w określonym szeregu homologicznym. W zależności od typu szeregu homologicznego będą to przemiany polegające na dobudowaniu określonego elementu struktury, jak to ma np. miejsce w szeregu węglowodorów nasyconych czy łańcuchów pierścieniowych typu wielofenylów i innych, lub też — na przebudowie struktury związanej ze stratą pewnej określonej liczby rdzeni węgla i wodoru, jak to ma miejsce w szeregach o stałej liczbie pierścieni.



Rys. 83. Współczynnik załamania światła w zależności od wskaźnika N

Innym kierunkiem przemian mogłaby być przemiana prowadząca wzdłuż osi $m = \text{const}$, tj. przemiana polegająca na reakcji, w której zwiększałaby się liczba rdzeni węgla, przy nie zmieniającej się liczbie rdzeni wodoru w cząsteczkach, a więc przemiana, która prowadziłaby np. od metanu do etylenu i dalej do allilenu. Reakcje takie nie są jednak znane jako jednostkowe, podobnie zresztą jak i inne wymienione tu uprzednio typy przemian. Każda z tych reakcji jest w zasadzie możliwa do przeprowadzenia, na ogół jednak jako reakcja wielostopniowa. Jedynie niektóre procesy, przebiegające przy $n = \text{const}$, można by traktować jako jednostkowe, jak np. reakcje uwodornienia, od acetyleny poprzez etylen do etanu. Stosunkowo szczupłe wiadomości, jakie posiadamy w zakresie syntezy węglowodorów i wzajemnych ich przemian, ograniczające się do kilku typów reakcji, z reguły bardziej złożonych (jak np. reakcja Würtza — łączenia łańcuchów węglowodorowych czy też reakcja wydłużania łańcucha drogą przejścia przez nityl kwasowy), utrudniają ocenę przydatności klasyfikacji Jurkiewicza dla przewidywania przemian chemicznych.