

Zagyi Péter

Szép szénhidrogének

A középiskolai szerves kémiai tanulmányok során mindenki a szénhidrogénekkal ismerkedik meg először. Némelyek esetleg unalmasnak tarthatják ezeket az anyagokat. De csak addig, amíg rá nem jönnek, hogy nem is azok. Sőt, olyanok is vannak, amelyek nem csak izgalmasak, de szépek is. Legalábbis a képletük.

Nem csak plátói...

Évtizedek óta izgatják a szerves kémikusok fantáziáját a platóni szénhidrogének. Platóni (vagy szabályos) testeknek nevezik azokat a konvex testeket, amelyeknek a lapjai egybevágó szabályos sokszögek. Öt ilyen létezik: a tetraéder, a kocka, az oktaéder, a dodekaéder és az ikozaéder.



A feladat tehát adott: előállítani olyan szénhidrogént, amelyben a szénatomok egy platóni test csúcsain helyezkednek el. Nos, ha alaposan szemügyre vesszük az öt testet, kettőt máris kénytelenek vagyunk kizárni a játékból. Az oktaéderben egy csúcsból négy él indul ki, így ha a csúcsokban szénatomok lennének, a szén egy módosulatához, a C_8 -hoz jutnánk, ami nem szénhidrogén. (Sőt, még nem is állították elő, mi több, elméleti számítások azt mutatják, hogy nagy valószínűséggel nem is létezik. Kár érte.)

Az ikozaéderrel még nagyobb a baj: ott egy csúcsból 5 él indul ki, ezért ha szénhidrogént szeretnénk ezzel a szénvázzal, akkor hat vegyértékű szénatomokra lenne szükségünk. Úgyhogy sajnos erről is le kell mondanunk.

A másik hárommal viszont érdemesnek látszott próbálkozni. Kettőt sikerült is előállítani.

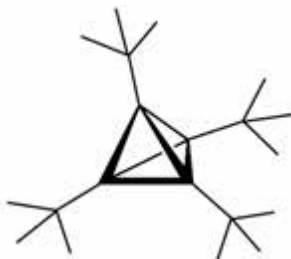
A tetraédereket kedvelő szerves kémikusok nagy szomorúságára pont a C_4H_4 szénhidrogén állt ellen minden eddigi próbálkozásnak. Pedig már nevet is kapott: ő lenne a tetrahedrán (1).



1

Akik járatosak a szerves kémiában, azok sejtik, hogy mi vele a baj: a molekulában rendkívül nagy szögfeszültség alakulna ki, hiszen a kötésszögek 60° -osak lennének az ideális $109,5^\circ$ helyett. (Más kérdés, hogy láttunk már karón varjút: a ciklopropánban is 60° -os kötésszögek vannak.) A tetrahedrán stabilitása egyébként bonyolultabb kérdés, mint a kötésszögek egyszerű vizsgálata. Kvantummechanikai számítások mindenesetre azt sugallják, hogy a molekula létezhet. Csak éppen előállítani borzasztó nehéz.

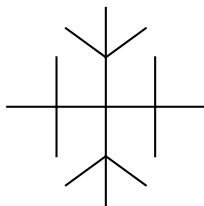
Érdekes, hogy bizonyos származékait már sikerült szintetizálni. A tetra(terc-butil)-tetrahedrán (2) például létezik.



2

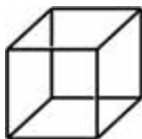
Ezt azzal magyarázzák, hogy a nagy méretű terc-butil-csoportok nem szívesen kerülnek közelebb egymáshoz, így a molekula nehezen tud „mocoogni”, és gátoltá válik mindenféle átrendeződése. (A tetrahedrán például valószínűleg nagyon könnyen átrendeződne ciklobutadiénné.) Ezt a jelenséget angolul találóan corset effect-nek nevezik. (A corset magyarul fűzőt jelent.)

A tetra(terc-butil)-tetrahedrán létezése még azért is érdekes, mert a hozzá némiképp hasonló tetra(terc-butil)-metán (3) eddig nem sikerült előállítani. (Ez egyébként a legkisebb olyan alkán, amelyet még nem szintetizáltak, pedig megpróbálták.)



3

A kubán (4) viszont ma már jól ismert anyag. Először 1964-ben állították elő, és létezése igazi meglepetés volt a kutatók számára. Hiszen ebben a molekulában is igen nagy feszüléssel kell számolni a 90°-os kötésszögek miatt, mindezt ráadásul nyolc szénatomnál. Nem véletlen, hogy 1964 előtt az volt az általános vélekedés, hogy ez az anyag nem állítható elő.

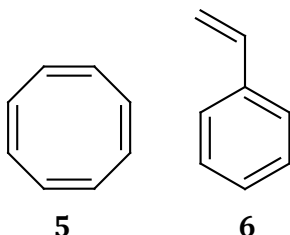


4

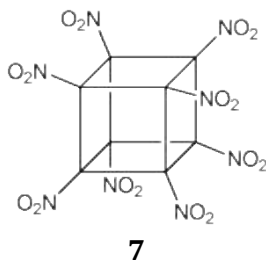
De csak ezután jött a feketeleves! Kiderült, hogy a kubán, ha már egyszer „megszületett”, igen stabil anyag. Fényre, hőre nem érzékeny, levegőn eltartható, megolvasztható szilárd vegyület. (Olvadáspontja 131 °C, szemben a szintén 8 szénatomos oktán -57 °C-os olvadáspontjával – ez is elég tanulságos.) Hogyan lehetséges ez? Nincs itt valami ellentmondás? Nincs. A kubán tényleg stabil anyag. Illetve instabil.

Ezt a kettősséget igazából nem nehéz megérteni. A kubán a szögfeszültségek miatt tényleg instabil anyag, ami azt jelenti, hogy elemeihez képest kifejezetten magas energiaszintet képvisel. (A képződéshője kb. 600 kJ/mol!) Ezt úgy mondják, hogy termodinamikai értelemben instabil. Viszont ha egyszer létrejött (egy ilyen instabil anyag esetén ügyesnek kell lenni a szintézis módjának megtalálásában), akkor különféle okoknál fogva nem nagyon tud „mit csinálni”: nincs könnyű útja az átrendeződésnek vagy más kémiai átalakulásnak. Mint a labda, amit nagy nehezen felrúgtak a toronyba, és ott begurult egy jó mély gödörbe. Ezt úgy mondják, hogy a molekula kinetikailag stabil. A kubán tehát termodinamikailag instabil,

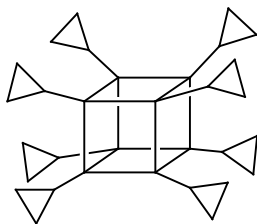
kinetikailag viszont stabil anyag. (A kubán sok izomerje közül a ciklooktatetraén (5) – sokak szerint ez a legszebb magyar szó – képződéshője kb. 300 kJ/mol, a sztírolé (6) mindössze 150 kJ/mol. Az oktán molekulája ugyan tízzel több hidrogénatomot tartalmaz, így sántít az összehasonlítás, de azért tanulságos, hogy a képződéshője -250 kJ/mol körüli érték.)



A kubán származékai közül az egyik legérdekesebb az oktanitro-kubán (7). Akik jártasak a kémiában, már sejtik, hogy miről van szó. Igen, ez az anyag nagyot robban. Vagyis nagyon nagyot. Ez a jelenleg ismert legerősebb kémiai (nem nukleáris) robbanóanyag.



Még ennél is egzotikusabb származék a közelmúltban (2007-ben) előállított oktaciclopropil-kubán (8). Ez és az oktanitrokubán is ún. nagy energiasűrűségű anyagok, amelyekből bomlásuk vagy égésük során tömeg-, ill. térfogategységre vonatkoztatva igen nagy mennyiségű energia szabadul fel. Továbbá normál körülmények között stabilan eltarthatók. E két okból pl. rakétahajtóanyagként is használhatók.



8

1982-ben végül sikerült előállítani a dodekahedránt (9) is. Az írás elején játéknak neveztük a platóni szénhidrogének előállítását. Nos, Leo Paquette, amerikai kémikus is tulajdonképpen csak a szépsége miatt igyekezett – mintegy játékból – összerakni a szén-dodekaédert. Sikerült.

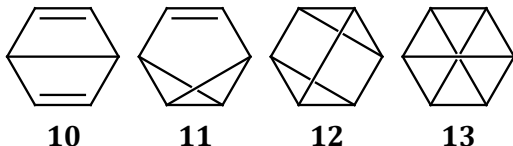


9

A dodekahedrán molekulájában jóval kedvezőbb, 108°-os kötésszögekkel kell számolnunk, ez magyarázza, hogy termodinamikai értelemben sem tekinthető túlzottan instablnak a molekula, sőt (képződéshője kb. 80 kJ/mol). Stabilitását az is jól mutatja, hogy számottevő bomlás nélkül megolvasztható, holott olvadáspontja kb. 430 °C! Egy húsz szénatomos szénhidrogéntől ez igencsak jó teljesítmény.

Álbenzolok

Közismert, hogy a 19. század második felében a C_6H_6 összegképletű benzol szerkezete sok fejtörést okozott a szerves kémikusoknak. A Kekulé által javasolt szerkezet mellett számos más ötlet is felmerült. A következő ábra ezek közül mutat be néhányat. A 21. század középiskolásai jókat mosolyognak a rajzokon, hogy miként próbálták összekötni a szénatomokat egymással úgy, hogy minden szénatomból három vonal induljon ki (hiszen a negyedik vonal a hidrogénatomhoz menne, de az nincs feltüntetve az ábrákon).



Arcunkra fagy azonban a mosoly, amikor kiderül, hogy ezek közül három tényleg létezik.

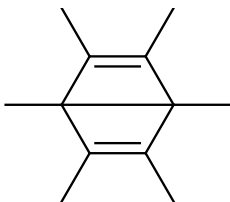
Az első szerkezetet (**10**) James Dewar neves skót fizikus és kémikus vetette fel 1867-ben (tehát Kekulé 1865-ös cikke után). Egy tudományos közleményében több lehetséges képletet adott meg a benzolra, és ezek közül egy, a szóban forgó, később róla kapta a nevét. Tulajdonképpen hibásan, mert Dewar sosem állította, hogy ez lehet a helyes képlet, sőt cikkében egyenesen a Kekulé-féle mellett foglalt állást.

Csaknem száz évvel ezután, 1962-ben azonban sikerült előállítani a fenti képletnek megfelelő szénhidrogént, és a biciklo[2,2,0]hexa-2,5-dién szabályos nevet nehézkesnek találván, ma is leginkább Dewar-benzolként ismerjük. Valós szerkezetét a következő ábra mutatja:



10

A vegyület nagyon instabil, tisztán nem is állítható elő, oldatban is meglehetősen gyorsan (pár nap alatt) benzollá izomerizálódik. Hexametil-származéka (**14**) viszont már elég stabil ahhoz, hogy forgalmazzák. Az egyik nagy cég honlapján mindössze 86 ezer forintért rendelhetünk is belőle 1 grammot. De a képlete legalább szép.



14

A második szerkezetnek (**11**) megfelelő vegyületet 1971-ben állították elő. A benzvalén nevet kapta, de megértjük azt is, ha valakinek jobban

tetszik a IUPAC-féle szabályos elnevezés: triciklo[3,1,0,0^{2,6}]hex-3-én. Az atomok természetesen ebben sem egy síkban helyezkednek el, és a rajz nem sok jót sejtet a molekula stabilitásáról. Valóban: a tiszta benzvalén már néhány mg-os mennyiségben is robbanásszerű hevességgel alakul át benzollá, csekély mechanikai hatásra is. Akik pedig szagolták, azt állítják, hogy hihetetlenül bűdös.



11

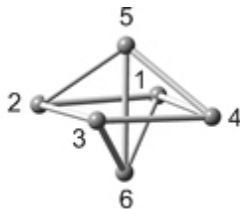
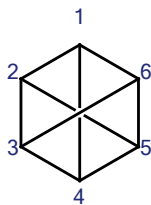
A harmadik képletet (12) Albert Ladenburg német vegyész javasolta 1869-ben. 104 évvel később, 1973-ban ezt is sikerült előállítani. Ha megfigyeljük a molekula térszerkezeti képletét, nem lepődünk meg azon, hogy a prizmán nevet kapta. Mondanunk sem kell, hogy a tetraciklo[2,2,0,0^{2,6},0^{3,5}]hexán elnevezés nem a vegyészek kedvence.



12

A prizmán sem a stabilitás bajnoka. Szobahőmérsékleten ugyan eltartható, melegítésre azonban felrobban. Érdekes viszont, hogy benzollá való izomerizálódása (átrendeződése) nagyon nehezen és lassan játszódik le.

A negyedik szerkezetet (13) Adolf Carl Ludwig Claus német kémikus találta ki, de sajnos máig sem sikerült ilyen szénhidrogént előállítani. Mondhatnánk persze, hogy ez aztán tényleg képtelenség, de elvileg létezik olyan térszerkezet (rendkívül nagy feszültséggel, nyilván), amely megfeleltethető Claus ötletének. Ezt mutatja a következő rajz. (Az oktaéder minden bizonnyal valamelyest torzulna, az 1, 2, 3 és 4 atomok nem lennének egy síkban.)



13

A 19. században ugyan valószínűleg senkinek sem jutott eszébe, de mégis említést érdemel a következő szénhidrogén, a 3,3'-biciklopropenil (**15**), amelyet 1989-ben sikerült előállítani.



15

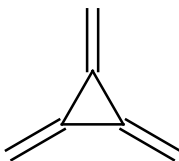
Ezzel ugyanis teljessé válik a benzol azon izomerjeinek sora, amelyeknek nemcsak az összegképlete C_6H_6 , de ráadásul minden szénatomjukhoz kapcsolódik egy-egy hidrogénatom, csakúgy, mint a benzolban.

Az említett benzolizomereknek kvantumkéimiai módszerekkel kiszámították a képződéshőjét. A következő táblázat ezeket az adatokat mutatja (illetve a benzol tapasztalatilag meghatározott képződéshőjét).

	$\Delta_k H$ (298 K) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
benzol	49
benzvalén	378
Dewar-benzol	397
prizmán	547
3,3'-biciklopropenil	579

Nem sok hozzáfűznivalónk maradt. Talán csak annyi, hogy a prizmán igen nagy termodinamikai instabilitása bizonyos, mérsékelt kinetikai stabilitással jár együtt, amit a benzollá való nehéz izomerizálódása okoz.

Léteznek további C_6H_6 összegképletű benzolizomerek is, de ezekben már nem minden szénatomhoz kapcsolódik hidrogénatom. Vállalkozó kedvű olvasóink megpróbálhatják lerajzolni az összes elvileg szóba jöhető szerkezetet, vagy esetleg csak megtippelni a számukat. (A kíváncsiak keressék meg a lap idei évfolyamában azt az oldalt, amelyen kiderül, hogy mekkora egy 1000 unciás aranyrúd térfogata. Az oldalszám a megoldás – de ez csak a különböző konstitúciók száma, a tétizomerek még nincsenek is benne.) E szerkezetek nagy része természetesen csak papíron létezik. A már előállított molekulák között találjuk az igazán szép [3]radialént (trimetilén-ciklopropán, **16**).



16

Fulleránok

Nem nyomdahiba, tényleg ezt akartuk írni.

Ha egyszer létezik C_{60} molekula kettős kötésekkel (legalábbis formálisan kettős kötésekkel), miért ne lehetne azt hidrogénezzni? Gyönyörű szénhidrogén-molekulát kapnánk. Nos, a C_{60} -ra már valóban régóta igyekeznek hidrogénatomokat rakosgatni. A reakció magas hőmérsékleten és igen nagy nyomáson katalizátor nélkül is végbemegy, de különféle katalizátorok segítségével a körülmények is szelídíthetők.

Megfigyelték, hogy az eredetileg sötét (fekete) színű C_{60} fullerén a hidrogénezés közben fokozatosan világosodik, és narancsvörös, sárga, majd fehér színű termék keletkezik. (A szín változása jól értelmezhető a delokalizált π -elektronok számának csökkenésével.) Csábító a gondolat, hogy ily módon végül is $C_{60}H_{60}$ (**17**) keletkezik. De sajnos

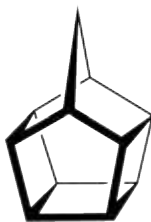
nem: a hidrogénezés termékének vizsgálata során kb. $C_{60}H_{52}$ -nél nagyobb hidrogéntartalmú szénhidrogén nem mutatható ki. Az igazán rossz hír pedig az, hogy kvantumkémiai számítások szerint a jelen állás szerint elő sem állítható $C_{60}H_{60}$ -nak jóval stabilabb nyitott szerkezetű izomerjei is vannak, így minden valószínűség szerint le kell mondanunk erről a szépségről. (A hidrogénezés során a túlzottan magas hőmérséklet és nyomás egyébként tényleg a labda kinyílásával, sőt darabolódásával jár.)



17

De ne szomorkodjunk, hiszen ugyanezzel a szénvázalattal számos telítetlen szénhidrogén létezik, kezdve a $C_{60}H_2$ -vel. A vigasztalhatatlanok bánatukban számolják össze, hogy hány izomerje van ennek a legegyszerűbb C_{60} -fulleránnak.

Természetesen számtalan további olyan szénhidrogén létezik, amelynek a képlete esztétikai élményt nyújt. A kíváncsiak nekiláthatnak a keresésnek – kedvcsinálónak álljon itt néhány név: pagodán, baszketán, olimpícén, fenezstrán; és ha a churchane-t (**18**) egyszer magyarítják, lesz csőrcsán is. Vagy templomán. Az is jobb, mint a hexaciklo[5, 4, 0, 0^{2,6}, 0^{3,10}, 0^{5,9}, 0^{8,11}]undekán.



18