

Сколько валентных изомеров у бензола?

Доктор химических наук
М.Ю.Корнилов,
 кандидат тех же наук
А.М.Корнилов

*Дела давно минувших дней,
 Преданья старины глубокой...*

А.С.Пушкин. Руслан и Людмила

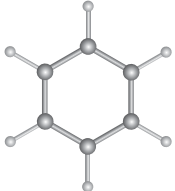
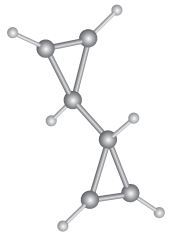
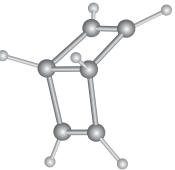
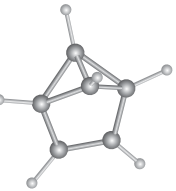
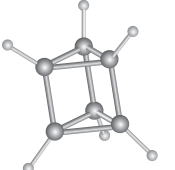
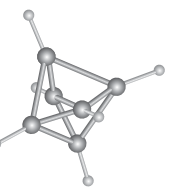

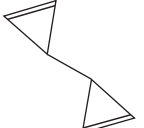




Проблема изомерии бензола стара, как органическая химия, но продолжает волновать ученый мир и в наши дни. Еще бы! Красивая симметричная молекула – правильный шестиугольник, простейшее ароматическое соединение, причем легко доступное и необычайно полезное: мировое потребление бензола в 2005 году составило почти 38 млн. тонн. Если бензол так нужен людям, интересно было бы узнать побольше и о его ближайших родственниках – изомерах. К сожалению, их теоретическое число столь велико (217, включая собственно бензол [1]), что не позволяет провести полное рассмотрение в рамках данной статьи. Чтобы сузить «фронт работ», обычно ограничиваются валентными изомерами – так поступим и мы. Термин «валентный» в данном случае означает, что рассматриваются те структуры, которые состоят только из групп C–H, то есть общую формулу можно записать как (C–H)₆. Различие между отдельными представителями состоит, как видим, в перераспределении связей только между атомами углерода. Это резко сокращает число рассматриваемых изомерных структур, делая задачу реально выполнимой.

Тему валентной изомерии бензола в 60–70-х годах прошлого столетия не раз затрагивал журнал «Химия и жизнь» [2–4] и даже выносил ее в вопросы для юных химиков [5], однако в те годы еще не все нужные изомеры были получены, поэтому обсуждение было неполным. Одна из последних публикаций на эту тему вышла в 1994 году [6]. Ее авторы, казалось бы, подвели окончательный итог затянувшейся дискуссии: исходя из теории графов, соединение с общей фор-

мулой (C–H)₆ может иметь шесть валентных изомеров – ни больше ни меньше (эти изомеры, включая сам бензол, приведены в таблице). Тем не менее мы попробуем доказать, что ставить точку еще рано: есть что обсудить.

Первая дата в нижней строке таблицы показывает, когда была предложена формула, вторая – когда осуществлен синтез и доказано строение. Как видим, иногда их разделяет столетие и более.

Изомер № 1 – бензол – бесцветная жидкость со своеобразным «ароматическим» запахом. Открыт Майклом Фарадеем в 1825 году в продуктах пиролиза китового жира [7]. Синтезировал его Эйльгард Мичерлих в 1833 году из бензойной кислоты. Формулу предложил Фридрих Август Кекуле в 1858 году. Бензол плавится при +5,5°C, кипит при 80,1°C (здесь и далее – при 760 мм рт. ст.), его плотность 0,879 г/см³. Смешивается со многими органическими жидкостями, ограниченно растворим в метаноле, слегка растворим в воде (0,7 г в 100 г воды) и сам немного растворяет воду (0,5 г в 100 г бензола). Почти не растворим в этиленгликоле и глицерине. Растворяет жиры, каучуки, серу, белый фосфор, иод. Горит сильно коптящим пламенем. Вступает, как правило, в реакции замещения, при которых сохраняется «ароматический секстет» (6 π-электронов в кольце). Реакции присоединения известны, но ограничены небольшим числом реагентов (водород+катализатор, озон, хлор+hν, карбен и ряд других). Долгое время бензол добывали из каменноугольной смолы. В настоящее время его получают пиролизом фракции нефти, выкипающей при 62–85 °С. Из-за канцерогенных свойств его использование в лабораториях строго регламентировано: предельно допустимая концентрация в воздухе – 5 мг/м³. Бензол резко отличается от других соединений с общей формулой C₆H₆. Имея секстет π-электронов, высокую симмет-

| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|---|---|---|--|---|---|
| Модель |  |  |  |  |  |  |
| Граф |  |  |  |  |  |  |
| Название | бензол (1858; 1833) | 1-(цикло-проп-2-енил)-цикло-проп-2-ен (1965; 1989) | бензол Дьюара (1867; 1963) | бензвален (1937; 1999) | бензол Ладенбурга (1869; 1973) | бензол Балабана (1966; –) |

От редакции

Исследования показали, что наш журнал химии не только читают, но и используют в работе. Поэтому мы будем иногда давать ссылки, как это принято в научных журналах. Например, так мы поступили в этой статье.



ВЕЩИ И ВЕЩЕСТВА

рию плоской молекулы с наиболее благоприятными длинами связей и величинами валентных углов, лишь он один обладает ароматическими свойствами и намного превосходит по устойчивости все остальные изомеры. О валентных изомерах бензола известно немного. Некоторые из них были получены и охарактеризованы лишь недавно, причем никаких необычных свойств не обнаружили.

Изомер № 2 – 1-(циклопроп-2-енил)-циклопроп-2-ен (бициклопроп-2-енил) синтезировали В.Е.Биллапс с сотрудниками [8] в 1989 году только в виде растворов. Он оказался весьма нестабильным: выше -10°C полимеризуется, а в присутствии AgBF_4 при 0°C – изомеризуется в бензол Дьюара (3). Строение (2) было доказано на основании спектров ЯМР.

Изомер № 3 (бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен) назван в честь Джеймса Дьюара, обсуждавшего в 1867 году возможные формулы бензола. Получил его впервые Е.Е.Ван Тамелен с сотрудниками [9] в 1963 году с выходом 20%, причем только в виде растворов, так как он весьма неустоек. Строение доказано спектральными методами. При 90°C углеводород (3) за 30 минут полностью изомеризуется в единственный продукт – бензол. При комнатной температуре полупериод превращения составляет около двух суток. Более устойчивый во времени гексаметилбензол Дьюара получают из 2-бутина и безводного AlCl_3 (имеется лабораторная методика [10]).

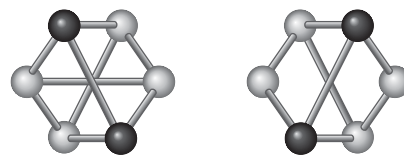
Изомер № 4 – бензвален (трицикло[3.1.0.0^{2,6}]гекс-3-ен). Формулу его обсуждал Эрих Хюккель еще в 1937 году. Синтезировал этот углеводород Т.Дж.Кац с сотрудниками [11] только в 1999 году (выход 45 %). Это бесцветная жидкость, способная взрываться от трения или удара, однако его растворы вполне стабильны. В небольшом количестве получается при облучении бензола УФ-светом. Известны устойчивые производные бензвалена с трет-бутильными заместителями.

Изомер № 5 (призман, трипризман, тетрацикло[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]гексан) назван в честь Альберта Ладенбурга, который предложил эту структуру. Его также получили в чистом виде Т.Дж.Кац с сотрудниками [12] в 1973 году с выходом 2%. Это бесцветная взрывчатая жидкость, устойчивая, однако, при комнатной температуре. При 90°C в толуоле за 11 часов наполовину превращается в бензол.

Соединения (3) – (5) изомеризуются также в присутствии солей серебра или палладия в тот же энергетически наиболее выгодный изомер (стабиломер) – бензол. Его общая энергия составляет $-144\,775$ ккал/моль (здесь и далее наш расчет). По сравнению с бензолом избыточные общие энергии (в ккал/моль) его валентных изомеров растут в таком порядке: бензвален (83) > бензол Дьюара (86) > призман (124) > изомер № 2 (130).

Изомер № 6 заслуживает особого рассмотрения. Его можно назвать по номенклатуре IUPAC как тетрацикло[2.2.0.0^{2,5}.0^{3,6}]гексан. Теоретически возможную формулу (6) придумал румынский ученый Александру Балабан в 1965 году [13], назвав ее бензмёбиусстрипаном из-за сходства с лентой Мёбиуса (Mebius strip) [14]. Одно из отличительных свойств этой ленты – хиральность, то есть она может быть правой и левой. В соответствии с этим названием и в отличие от валентных изомеров (1) – (5), модель изомера № 6 также хиральна

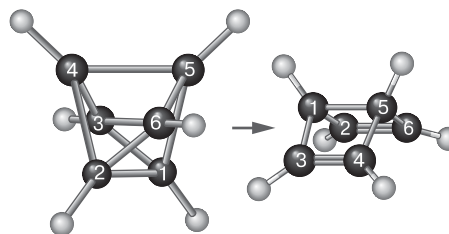
и может быть представлена парой зеркально симметричных структур (6а) и (6б) (для большей наглядности только два атома углерода показаны черным цветом, а атомы водорода опущены):



6а

6б

Примечательно, что модели типа (6а) и (6б) удается собрать и оптимизировать только с помощью примитивных методов молекулярной механики (например, ММ+). Более точные полумпирические квантово-химические методы расчета (AM1, PM3) и метод *ab initio* при оптимизации геометрии структуры (6) дают симметричную структуру (7). Она имеет форму скошенной прямоугольной призмы точечной группы симметрии C_{2v} . Межатомные расстояния 2–6 и 3–4 в ее основании равны $1,323$ Е, то есть это практически двойные связи $\text{C}=\text{C}$ с порядком $1,953$, хотя в исходной структуре связи 2–6 и 3–4 были заданы как ординарные. В то же время расстояния 2–4 и 3–6 в оптимизированной структуре оказываются равными $2,918$ Е, то есть почти вдвое превышают среднюю длину ординарной связи $\text{C}-\text{C}$ ($1,54$ Е). Это означает отсутствие химической связи между атомами 2–4 и 3–6 (отрицательная заселенность перекрывания), хотя в исходной структуре (6) эти связи были заданы. Если отвлечься от исходных для расчета связностей атомов углерода и принять во внимание вычисленные порядки связей, получается, что в результате оптимизации геометрии бензол Балабана (6) перешел в бензол Дьюара (7), или то же, что и (3):

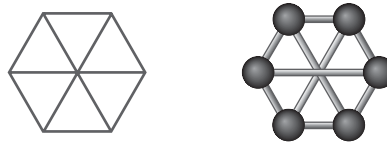


6 = 7

7 = 3

Исходя из сказанного следует, что стабильное вещество с формулой № 6 вряд ли когда-либо будет получено. Попытки его приготовить, скорее всего, приведут к бензолу Дьюара или самому обычному бензолу. Таким образом, изомер № 6 следует квалифицировать как «бумажный», поскольку он может существовать только в виде картинок на бумаге или в крайнем случае встретиться в качестве короткоживущего переходного состояния.

Формулы (6а) и (6б) непосредственно связаны с так называемой диагональной формулой бензола (8), предложенной еще в 1867 году А.Клаусом [15]:



8

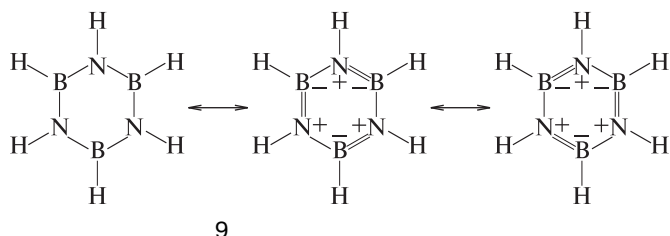
Формула Клауса была давно отвергнута и почти забыта, поскольку считалась плоской и предполагала физически невозможное пересечение химических связей $\text{C}-\text{C}$. Теперь ее



ВЕЩИ И ВЕЩЕСТВА

можно вернуть, поставив в один ряд с формулами других валентных изомеров бензола как одну из проекций трехмерных структур (6а) и (6б).

Наконец, известен неорганический аналог бензола – боразол (9, боразин, неорганический бензол). Его молекула, как и у органического прототипа, представляет собой плоский шестиугольник, а р-электроны кольца делокализованы:

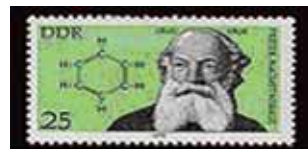
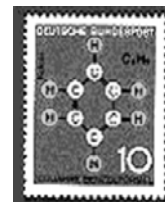


Боразол – бесцветная жидкость с запахом бензола, $T_{пл.} = -57^\circ\text{C}$, $T_{кип.} = 55^\circ\text{C}$, плотность $0,824 \text{ г/см}^3$. Его открыли А.Шток и Э.Полланд в 1926 году. Молекула (9) состоит из такого же количества электронов и протонов (42), что и молекула бензола (число нейтронов зависит от взятых изотопов), то есть это как бы его электронно-протонный валентный изомер.

Чем же так интриговала химиков формула C_6H_6 и почему так долго не удавалось приготовить все теоретически возможные валентные изомеры? Очевидно, вначале загадкой были уникальные ароматические свойства бензола, причем разгадку интуитивно искали в его формуле и ее циклическом строении, хотя и не могли объяснить причину. Со временем стало понятно, что дело не в особом наборе атомов $6\text{C}+6\text{H}$ (было получено много других ароматических соединений), а в их взаимном расположении и особенности электронного строения. Стало также понятно, что из всех изомерных соединений с брутто-формулой C_6H_6 особыми свойствами, в том числе высокой стабильностью, может обладать одно и только одно вещество – с молекулой в форме правильного шестиугольника. Уникальные свойства бензола получили теоретическое обоснование исходя из наличия секстета р-электронов в кольце. Тогда химиками в большей степени стал руководить спортивный интерес – кому первому удастся получить недостающий валентный изомер, ускользавший от исследователей в силу своей неустойчивости. В ход были пущены многие изысканные методы органического синтеза и доказательства структуры. Одновременно сыграла свою роль теория графов, на основании которой были перечислены все математически (но не химически!) возможные валентные изомеры бензола, точнее – их графы, и названо их число – шесть.

Итак, в настоящий момент в чистом виде или в виде раствора известно пять валентных изомеров бензола. Плюс один «бумажный изомер» – бензмёбиусстрипан, или бензол Балабана, он же бензол Клауса. К этой шестерке можно добавить электронно-протонный валентный изомер – боразол.

Бензольная формула не могла не попасть в поле зрения филателистов. Приводим фото почтовых марок с изображениями структурной формулы бензола (ФРГ – 1964; Бельгия – 1966; Аргентина – 1971; Верхняя Вольта – 1977; ГДР – 1979):



Можно ли на этом поставить точку или вся история бензола говорит об обратном, покажет время. Авторы благодарят Илью Леенсона и Анатолия Гребенюка за обсуждение статьи, а Виктора Мацнева за предоставление марок.

Что читать об изомерах бензола

1. H. Bock. Fundamentals of Silicone Chemistry: Molecular States of Silicon-containing Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, Vol. 28., p. 1627–1650; H. Bock. Novel element-group cyclic molecule and their radical-ions: are they aromatic? *Pure & Appl. Chem.*, 1990, Vol. 62, No 3, p. 383–394. <http://www.iupac.org/publications/pac/1990/pdf/6203x0383.pdf>
2. А.Ф.Пожарский. Удивительные углеводороды. «Химия и жизнь», 1966, № 7, с. 13–19.
3. Л.М.Притыкин. Биография бензола. «Химия и жизнь», 1974, № 3, с. 20–27.
4. Г.Б.Шульпин. Геометрическая химия: новое об удивительных углеводородах. «Химия и жизнь», 1979, № 4, с. 21–27.
5. Операция «Бензол». «Химия и жизнь», 1974, № 10, с. 100; 1975, № 3, с. 72–73.
6. I. Gutman, J. H. Potgieter. Isomers of Benzene. *Journal of Chemical Education*, 1994, Vol. 71, No 3, p. 222–224.
7. Существует предположение, что впервые бензол мог получить немецкий химик Иоганн Глаубер еще в 1649 году в результате перегонки каменноугольной смолы. Подтверждением этого может служить то, что впоследствии бензол добывали из того же источника. Своим вторым рождением бензол обязан М.Фарадею. См.: Википедия, статья «Бензол». <http://ru.wikipedia.org/wiki/>
8. W.E.Billups, M.M.Haley. Bicycloprop-2-enyl (C_6H_6). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, No 12, p. 1711–1712.
9. E.E. van Tamelen, S.P.Pappas. Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, (20), p. 3297–3298. См также http://en.wikipedia.org/wiki/Dewar_benzene
10. Hexamethyl Dewar benzene. [Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene, 1,2,3,4,5,6-hexamethyl-]. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 7*, p. 256 (1990); Vol. 61, p. 62 (1983). <http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.asp?prep=cv7p0256>
11. T.J.Katz, R.J.Roth, N.Acton, E.J.Carnahan. Synthesis of Benzvalene. *J. Org. Chem.* 1999, 64, p. 7663–7664.
12. T.J.Katz, N.Acton. Synthesis of Prismane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, Vol. 95, No 8, p. 2738–2739. См. также http://en.wikipedia.org/wiki/Albert_Ladenburg
13. A.T.Balaban, Z.Simon. Aromaticity. Part V. Stability of monocyclic aromatic compounds. *Revue Romaine de Chimie*, 1965, Vol. 10, p. 1059–1092.
14. A.T.Balaban. Valence-isomerism of cyclopolynes. *Revue Romaine de Chimie*, 1966, Vol. 11, p. 1097–1116.
15. A.Claus. Theoretische Betrachtungen und deren Anwendungen zur Systematik der organischen Chemie. Freiburg, 1867, S. 207. Ссылка дана по статье [13].

