

Struktura benzynu

Sofie Meyer

31. ledna 2025

1 Úvod

Benzyn je důležitý reaktivní meziprodukt v organické chemii. Jeho struktura se od benzenu liší přítomností trojné vazby mezi dvěma sousedními uhlíky v aromatickém kruhu, což zásadně ovlivňuje jeho chemické i fyzikální vlastnosti.

V této úloze bude nejprve zkoumána geometrie benzynu pomocí kvantově chemických metod na úrovni Hartree-Fock (HF), MP2 a B3LYP a porovnána se strukturou benzenu, který slouží jako referenční molekula s plně aromatickým charakterem. Dále bude vypočtena hydrogenační entalpie a Gibbsova energie benzynu, aby byly objasněny jeho termodynamické vlastnosti. V další části bude provedena analýza infračerveného (IR) spektra benzynu i benzenu, aby byly identifikovány charakteristické vibrace, které se liší vlivem přítomnosti trojné vazby. Výpočty byly provedeny pomocí programu ORCA a molekuly byly modelovány v programu Molden.

2 Výsledky

2.1 Optimalizace struktury molekul

Porovnáme geometrii benzenu a benzynu na základě výsledků optimalizace pomocí metod **HF**, **MP2** a **B3LYP** s bází **6-31G***.

2.1.1 Hartree-Focková (HF) metoda:

Délky vazeb:

V **benzynu** (viz Tabulka 1) dochází ke zkrácení délky trojné vazby na 1.223 Å (B(C 1, C 0)), zatímco sousední jednoduché vazby (např. B(C 2, C 1) a B(C 5, C 0)) se prodloužily na 1.383–1.410 Å, což odpovídá narušení delokalizace elektronů v důsledku přítomnosti trojné vazby.

V **benzenu** (viz Tabulka 2) jsou všechny délky C-C vazeb přibližně stejné (1.387 Å), což potvrzuje pravidelné uspořádání aromatického kruhu s delokalizovanými elektrony.

Úhly:

Definition	FinalVal
B(C 1,C 0)	1.2233
B(C 2,C 1)	1.3833
B(C 3,C 2)	1.3921
B(C 4,C 3)	1.4103
B(C 5,C 4)	1.392
B(C 5,C 0)	1.3834
B(H 6,C 2)	1.0728
B(H 7,C 3)	1.0763
B(H 8,C 4)	1.0763
B(H 9,C 5)	1.0728
A(C 1,C 0,C 5)	127.44
A(C 0,C 1,C 2)	127.49
A(C 1,C 2,H 6)	127.13
A(C 1,C 2,C 3)	110.03
A(C 3,C 2,H 6)	122.84
A(C 2,C 3,C 4)	122.49
A(C 4,C 3,H 7)	118.48
A(C 2,C 3,H 7)	119.02
A(C 5,C 4,H 8)	119.02
A(C 3,C 4,H 8)	118.48
A(C 3,C 4,C 5)	122.5
A(C 4,C 5,H 9)	122.85
A(C 0,C 5,H 9)	127.11
A(C 0,C 5,C 4)	110.05

Tabulka 1: Výsledky vázeb(B), úhlů(A) po optimalizaci benzynu HF metodou

V **benzynu** (viz Tabulka 1) dochází k narušení symetrie, zejména v okolí trojné vazby, kde úhly vzrostly na hodnoty kolem 127° (např. A(C 1, C 0, C 5) = 127.44°).

V **benzenu** (viz Tabulka 2) jsou všechny úhly v aromatickém kruhu přibližně 120°, což potvrzuje vysokou symetrii a planární strukturu molekuly.

Energie:

Celková SCF energie **benzynu** je **-6241.92 eV**, což ukazuje na vyšší energii (nižší stabilitu) vlivem přítomnosti reaktivní trojné vazby.

Celková SCF energie **benzenu** je **-6277.73 eV**, což odpovídá stabilní aromatické molekule.

2.1.2 MP2 metoda:

Délky vazeb:

V **benzenu** (viz Tabulka 4) jsou všechny délky C-C vazeb téměř identické (1.3965 Å). To potvrzuje pravidelné uspořádání aromatického kruhu a delokalizaci elektronů, která je

charakteristická pro benzen.

V **benzynu** (viz Tabulka 3) je délka trojné vazby (B(C 1, C 0)) zkrácena na 1.2691 Å, což odpovídá typické délce trojné vazby. Sousední jednoduché vazby (např. B(C 2, C 1) a B(C 5, C 0)) jsou prodlouženy na 1.390–1.411 Å, což ukazuje na narušení delokalizace elektronů vlivem přítomnosti trojné vazby.

Úhly:

V **benzenu** (viz Tabulka 4) jsou všechny úhly přibližně 120°, což odpovídá vysoké symetrii a planární struktuře molekuly.

V **benzynu** (viz Tabulka 3) došlo k narušení symetrie. Například úhel A(C 1, C 0, C 5) je zvětšen na 126.62° a A(C 0, C 1, C 2) na 126.57°, což reflektuje přítomnost reaktivní trojné vazby. Naproti tomu některé úhly v okolí jednoduchých vazeb (např. A(C 1, C 2, C 3)) jsou zmenšeny na 110.82°.

Energie:

Celková SCF energie benzenu je **-6277.70 eV**, což ukazuje na jeho vysokou stabilitu díky aromatickému charakteru.

Celková SCF energie benzynu je **-6241.80 eV**, což odráží vyšší energii a nižší stabilitu této molekuly ve srovnání s benzenem.

2.1.3 B3LYP metoda:

Délky vazeb:

U **benzynu** došlo k očekávanému zkrácení délky trojné vazby C1-C0 (1.2641 Å), což je kratší než dvojná nebo jednoduchá vazba. Ostatní sousední vazby, jako například C2-C1 (1.3938 Å) a C5-C0 (1.3938 Å), byly delší, což je v souladu s vlivem konjugace a struktury molekuly (viz Tabulka 5).

Pro **benzen** byly všechny délky C-C vazeb prakticky stejné (kolem 1.407 Å), což potvrzuje jeho symetrickou a plně aromatickou povahu (viz Tabulka 6).

Úhly:

V **benzenu** byly všechny úhly blízké 120° (například C0-C1-C2 = 120.00° a C3-C4-C5 = 120.00°), což odpovídá planární aromatické molekule (viz Tabulka 6).

V **benzynu** byla symetrie molekuly narušena, což vedlo ke změnám v úhlech kolem trojné vazby. Například úhel C1-C0-C5 dosahuje 127.03°, což je větší než typický úhel u aromatických struktur, zatímco úhel C1-C2-C3 se zmenšil na 110.57° (viz Tabulka 5).

Energie:

Benzen: Celková energie molekuly byla spočítána jako **-6316.47 eV**.

Benzyn: Celková energie molekuly byla spočítána jako **-6280.67 eV**. Rozdíl energií mezi benzynem a benzenem je přibližně 35.80 eV, což odráží **vyšší stabilitu benzenu** díky jeho

aromatické povaze.

2.2 Výpočet hydrogenační entalpie a hydrogenační Gibbsovy energie pro benzyn

Cílem této části je stanovit hydrogenační entalpii a Gibbsovu energii benzynu.

Hydrogenační entalpie (ΔH) a Gibbsova energie (ΔG) byly následně spočteny pomocí následujících rovnic:

$$\Delta H = H_{\text{benzen}} - H_{\text{benzyn}} - H_{\text{vodík}} \quad (1)$$

$$\Delta G = G_{\text{benzen}} - G_{\text{benzyn}} - G_{\text{vodík}} \quad (2)$$

kde:

- H_{benzen} , H_{benzyn} , $H_{\text{vodík}}$ představují celkové entalpie získané z výpočtů.
- G_{benzen} , G_{benzyn} , $G_{\text{vodík}}$ odpovídají Gibbsovým energiím pro jednotlivé molekuly.

Pomocí celkové entalpie a gibbsové energie jednotlivých molekul (viz tabulka 7) byly vypočteny hodnoty hydrogenační entalpie a Gibbsovy energie, které jsou uvedené v tabulce 8.

Porovnáním různých metod (HF, MP2 a B3LYP) lze pozorovat rozdíly v hodnotách energie. Výsledky ukazují, že MP2 a B3LYP poskytují nižší hodnoty celkové energie než HF, což odpovídá očekávání, protože zahrnují korekce elektronové korelace. Také je vidět, že hydrogenační Gibbsovy energie jsou záporné, což potvrzuje, že reakce je spontánní při standardních podmínkách.

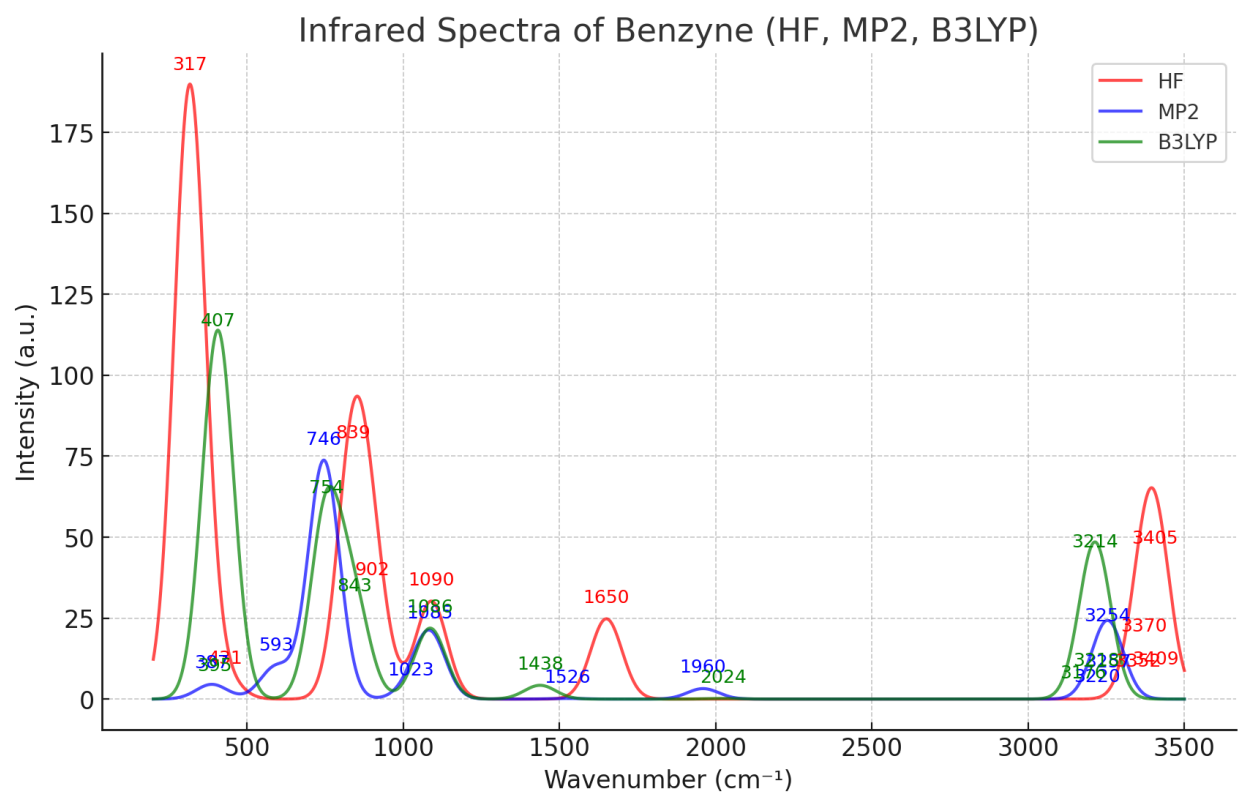
2.3 IR spektra benzynu a benzenu

Třetí část této úlohy se zaměřuje na analýzu IR spektra benzenu a benzynu. Výpočty spekter byly provedeny v programu ORCA. Pomocí Pythonu byly zobrazeny a analyzovány jednotlivé vibrace, a zároveň byly vytvořeny grafy IR spekter pro benzen (viz obrázek 2) a benzyn (viz obrázek 1). Tyto grafy umožnily identifikovat charakteristické vibrace a porovnat rozdíly mezi oběma molekulami, především s ohledem na přítomnost trojné vazby v benzynu.

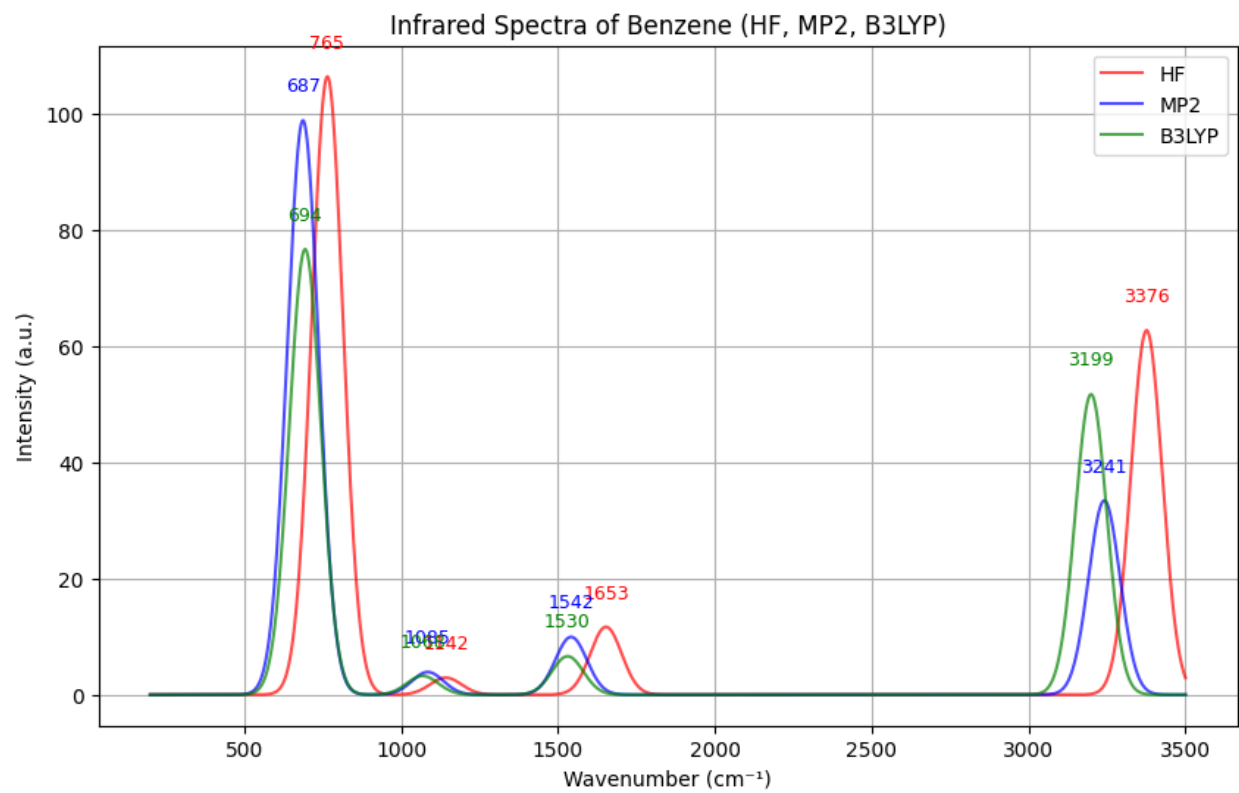
Analýza jednotlivých vibrací molekul byla provedena jen pro metodu B3LYP a výsledky byly uloženy do tabulek 9 a 10. V případě benzynu byla identifikována vibrace trojné vazby $\text{C}\equiv\text{C}$ na frekvenci $3214,32 \text{ cm}^{-1}$. Naopak u benzenu v této oblasti nebyla pozorována vibrace trojné vazby, ale místo toho bylo identifikováno protažení vazby C-H.

3 Závěr

V této práci byla provedena kvantově-chemická analýza struktury benzynu a benzenu pomocí metod Hartree-Fock (HF), MP2 a B3LYP s bází 6-31G*. Byly optimalizovány geometrie obou



Obrázek 1: IR spectra benzyne (HF, MP2, B3LYP)



Obrázek 2: IR spectra benzenu (HF, MP2, B3LYP)

molekul a analyzovány jejich vazebné délky, vazebné úhly, celková energie a termodynamické vlastnosti.

Výsledky ukázaly, že přítomnost trojné vazby v benzynu způsobuje významné narušení symetrie molekuly. Trojná vazba $C\equiv C$ se zkrátila na hodnotu přibližně 1.22–1.27 Å v závislosti na použité metodě, zatímco sousední jednoduché vazby se prodloužily až na 1.39–1.45 Å. Naproti tomu benzen vykazoval pravidelnou aromatickou strukturu s rovnoměrnými délkami C-C vazeb kolem 1.39–1.41 Å a úhly blízké 120°.

Energie molekul ukázaly, že benzen je stabilnější než benzyn, což dokládá rozdíl v celkové SCF energii (35 eV). Tento rozdíl odráží destabilizaci způsobenou přítomností reaktivní trojné vazby v benzynu, což potvrzují i výpočty hydrogenační entalpie a Gibbsovy energie.

Dále byla provedena analýza infračervených spekter. Pro benzyn byla identifikována charakteristická vibrace trojné vazby $C\equiv C$ na 3214,32 cm^{-1} , zatímco u benzenu byla v této oblasti pozorována valenční vibrace C-H. Tyto spektrální rozdíly odpovídají změnám elektronové struktury a hybridizace atomů uhlíku.

Celkově výsledky potvrzují, že kvantově-chemické metody jsou vhodným nástrojem pro studium strukturálních a spektrálních vlastností aromatických a polyaromatických sloučenin.

Definition	FinalVal
B(C 1,C 0)	1.3867
B(C 2,C 1)	1.386
B(C 3,C 2)	1.3868
B(C 4,C 3)	1.386
B(C 5,C 4)	1.3868
B(C 5,C 0)	1.3861
B(H 6,C 1)	1.0756
B(H 7,C 2)	1.0755
B(H 8,C 3)	1.0755
B(H 9,C 4)	1.0755
B(H 10,C 5)	1.0755
B(H 11,C 0)	1.0755
A(C 2,C 1,H 11)	120.02
A(C 5,C 0,H 11)	119.99
A(C 1,C 0,C 5)	119.99
A(C 0,C 1,C 2)	120.02
A(C 2,C 1,H 6)	120.04
A(C 0,C 1,H 6)	119.94
A(C 3,C 2,H 7)	119.99
A(C 1,C 2,H 7)	120.02
A(C 1,C 2,C 3)	119.99
A(C 2,C 3,C 4)	120
A(C 4,C 3,H 8)	119.99
A(C 2,C 3,H 8)	120.02
A(C 5,C 4,H 9)	119.97
A(C 3,C 4,H 9)	120.02
A(C 4,C 5,C 0)	120.01
A(C 0,C 5,H 10)	120.07
A(C 0,C 5,C 4)	119.99
A(C 4,C 5,H 10)	119.94

Tabulka 2: Výsledky vázeb(B), úhlů(A) po optimalizaci benzenu HF metodou

Definition	FinalVal
B(C 1,C 0)	1.2691
B(C 2,C 1)	1.3908
B(C 3,C 2)	1.4067
B(C 4,C 3)	1.4115
B(C 5,C 4)	1.4068
B(C 5,C 0)	1.3906
B(H 6,C 2)	1.0861
B(H 7,C 3)	1.0883
B(H 8,C 4)	1.0883
B(H 9,C 5)	1.0861
A(C 1,C 0,C 5)	126.62
A(C 0,C 1,C 2)	126.57
A(C 1,C 2,H 6)	126.75
A(C 1,C 2,C 3)	110.82
A(C 3,C 2,H 6)	122.44
A(C 2,C 3,C 4)	122.6
A(C 4,C 3,H 7)	118.77
A(C 2,C 3,H 7)	118.63
A(C 5,C 4,H 8)	118.64
A(C 3,C 4,H 8)	118.77
A(C 3,C 4,C 5)	122.59
A(C 4,C 5,H 9)	122.44
A(C 0,C 5,H 9)	126.76
A(C 0,C 5,C 4)	110.8

Tabulka 3: Výsledky vázeb(B), úhlů(A) po optimalizaci benzynu MP2 metodou.

Definition	FinalVal
B(C 1,C 0)	1.3965
B(C 2,C 1)	1.3965
B(C 3,C 2)	1.3967
B(C 4,C 3)	1.3965
B(C 5,C 4)	1.3968
B(C 5,C 0)	1.3967
B(H 6,C 1)	1.0874
B(H 7,C 2)	1.0874
B(H 8,C 3)	1.0874
B(H 9,C 4)	1.0874
B(H 10,C 5)	1.0874
B(H 11,C 0)	1.0874
A(C 1,C 0,H 11)	120.02
A(C 5,C 0,H 11)	119.99
A(C 1,C 0,C 5)	119.99
A(C 0,C 1,C 2)	120.02
A(C 2,C 1,H 6)	120.03
A(C 0,C 1,H 6)	119.95
A(C 3,C 2,H 7)	119.99
A(C 1,C 2,H 7)	120.01
A(C 1,C 2,C 3)	119.99
A(C 2,C 3,C 4)	119.99
A(C 4,C 3,H 8)	119.98
A(C 2,C 3,H 8)	120.03
A(C 5,C 4,H 9)	119.97
A(C 3,C 4,H 9)	120.02
A(C 3,C 4,C 5)	120.01
A(C 0,C 5,H 10)	120.06
A(C 0,C 5,C 4)	119.99
A(C 4,C 5,H 10)	119.95

Tabulka 4: Výsledky vázeb(B), úhlů(A) po optimalizaci benzenu MP2 metodou.

Definition	FinalVal
B(C 1,C 0)	1.2641
B(C 2,C 1)	1.3938
B(C 3,C 2)	1.4253
B(C 4,C 3)	1.415
B(C 5,C 4)	1.4252
B(C 5,C 0)	1.3938
B(H 6,C 2)	1.0926
B(H 7,C 3)	1.0953
B(H 8,C 4)	1.0953
B(H 9,C 5)	1.0926
A(C 1,C 0,C 5)	127.03
A(C 0,C 1,C 2)	127.01
A(C 1,C 2,H 6)	127.05
A(C 1,C 2,C 3)	110.57
A(C 3,C 2,H 6)	122.38
A(C 2,C 3,C 4)	122.4
A(C 4,C 3,H 7)	119.07
A(C 2,C 3,H 7)	118.53
A(C 5,C 4,H 8)	118.52
A(C 3,C 4,H 8)	119.07
A(C 3,C 4,C 5)	122.41
A(C 4,C 5,H 9)	122.39
A(C 0,C 5,H 9)	127.04
A(C 0,C 5,C 4)	110.57

Tabulka 5: Výsledky vázeb(B), úhlů(A) po optimalizaci benzynu B3LYP metodou

Definition	FinalVal
B(C 1,C 0)	1.4069
B(C 2,C 1)	1.4069
B(C 3,C 2)	1.407
B(C 4,C 3)	1.4069
B(C 5,C 4)	1.4071
B(C 5,C 0)	1.407
B(H 6,C 2)	1.0943
B(H 7,C 3)	1.0943
B(H 8,C 4)	1.0943
B(H 9,C 5)	1.0943
A(C 1,C 0,C 5)	119.99
A(C 0,C 1,C 2)	120
A(C 1,C 2,H 6)	120.03
A(C 1,C 2,C 3)	120
A(C 3,C 2,H 6)	119.97
A(C 2,C 3,C 4)	120
A(C 4,C 3,H 7)	119.99
A(C 2,C 3,H 7)	120
A(C 5,C 4,H 8)	119.98
A(C 3,C 4,H 8)	120.02
A(C 3,C 4,C 5)	120
A(C 4,C 5,H 9)	119.98
A(C 0,C 5,H 9)	120
A(C 0,C 5,C 4)	119.96

Tabulka 6: Výsledky vázeb(B) a úhlů(A) po optimalizaci benzenu pomocí B3LYP metody.

	HF		MP2		B3LYP	
	Benzyne	Hydrogen	Benzyne	Hydrogen	Benzyne	Hydrogen
Gibbs energy [eV]	-6240.46	-30.69	-6261.88	-31.16	-6277.94	-31.84
Benzene	-6275.55		-6296.48		-6313.49	
Total Enthalpy [eV]	-6239.59	-30.28	-6260.99	-30.76	-6277.04	-31.44
Benzene	-6274.67		-6295.58		-6312.60	

Tabulka 7: Gibbsova energie a celková entalpie pro jednotlivé molekuly a použité metody

[eV]	HF	MP2	B3LYP
Hydrogen. Gibbs energy	-4.40495096	-3.44	-3.72
Hydrogenation enthalpy	-4.79726941	-3.83	-4.12

Tabulka 8: Comparison of Gibbs energy and hydrogenation enthalpy using different methods.

Frekvence [cm⁻¹]	Intenzita km/mol	Typ vibrace
406,98	110,26	Out-of-plane bending
754,5	58,61	C-C skeletal stretching
843,15	28,29	In-plane C-H bending
1086,02	21,91	Out of plane C-H bending
1485,96	13,1	C=C stretch (in-ring)
3214,32	41,95	C(triple bond)C stretching

Tabulka 9: Typ vibrací a jejich charakteristiky pro benzyn (B3LYP)

Frekvence (cm⁻¹)	Intenzita (km/mol)	Typ vibrace
693,67	76,62	Out-of-plane deformation C-H
1068,01	3,23	In-plane deformace C-H
1530,4	6,61	Valenční vibrace C=C v aromatickém kruhu
3198,99	51,67	Valenční vibrace C-H (stretch)

Tabulka 10: Typ vibrací a jejich charakteristiky pro benzen (B3LYP).