

# NAPRĘŻENIE KĄTOWE W MOLEKULE BENZENU?

## ANGULAR STRAIN IN BENZENE MOLECULE?

Leszek Z. Stolarczyk<sup>1,\*</sup>,  
Tadeusz M. Krygowski<sup>1</sup>, Michał K. Cyrański<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1,  
02-093 Warszawa

\*e-mail: leszek@chem.uw.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

- Aspekty strukturalne i energetyczne
- Energia stabilizacji molekuly benzenu
- Uogólnienie: energie stabilizacji polienów cyklicznych
- Naprężenie kątowe - wkład do energii stabilizacji

Uwagi końcowe


Dedykacja

Piśmiennictwo cytowane

**Dr hab. Leszek Zbigniew Stolarczyk**

Magisterium (1974), doktorat (1982), habilitacja (1995) - Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalność: chemia kwantowa. Zainteresowania naukowe: układy wieloelektronowe - metoda sprzężonych klasterów w przestrzeni Focka, teoria periodycznych układów rozciągniętych (kryształy, polimery, itp.), teoria molekuł  $\pi$ -elektronowych.




 <https://orcid.org/0000-0002-3073-6233>

---

**Prof. dr. hab. Tadeusz Marek Krygowski**

Magisterium (1961), doktorat (1969), habilitacja (1973), profesor nauk chemicznych (1983). Główne zainteresowania naukowe: chemia strukturalna, krystalochemia, fizykochemia organiczna, wpływ efektu podstawnikowego oraz rozpuszczalnikowego na własności fizykochemiczne układów chemicznych, badania charakteru aromatycznego układów  $\pi$ -elektronowych, wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wewnątrzcząsteczkowych na strukturę cząsteczek, a także skutki strukturalne wiązań wodorowych i litowych, definicja aromatyczności. Główny twórca modeli HOMA oraz HOSE.




 <https://orcid.org/0000-0002-5255-7738>

---

**Prof. dr. hab. Michał Ksawery Cyrański**

Magisterium (1994), doktorat (1999), habilitacja (2008), profesor nauk chemicznych (2014). Główne zainteresowania naukowe: chemia strukturalną małych układów organicznych m.in. cyklicznych układów  $\pi$ -elektronowych, cukrów, chemia supramolekularna kwasów boronowych, inżynieria krystaliczna - w szczególności w odniesieniu do klatratów gazów i cieczy, rentgenowska analiza strukturalna, krystalochemia, efekt podstawnikowy, modelowanie molekularne (*ab initio*), strukturalne i energetyczne aspekty charakteru aromatycznego układów  $\pi$ -elektronowych, definicja aromatyczności.



 <https://orcid.org/0000-0003-1277-6124>

**ABSTRACT**

The stabilization energies (often called the aromatic stabilization energies) of  $\pi$ -electron molecules play important role in discussing the properties of these systems. The so-called homodesmotic reactions (involving the  $\pi$ -electron molecules of interest, and a set of reference molecules), treated with reliable methods of computational chemistry, B3LYP/6-31G(d) or B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory, provide a convenient general theoretical framework for calculating the stabilization energies. The present paper is a case study of the benzene molecule, as created from a set of nonstrained linear polyenes. We calculate the corresponding reaction energies, and show how the limit corresponding to the infinite polyene can be obtained. Moreover, in this limit the benzene molecule may be seen as „budded off" from an infinite cyclic polyene (a cyclic model of polyacetylene). A similar treatment can be applied to some analogs of benzene - small cyclic polyenes, thus providing a platform for comparing the corresponding stabilization energies. At this point one faces the problem of strain in (small) cyclic polyenes - in a planar molecule the C-CH-C valence angles are different from  $120^\circ$ . The corresponding angular strain contributes to the calculated reaction energy - and we argue that the strain energy should be somehow „filtered out", in order to arrive at the „true" stabilization energy.

Seemingly the benzene molecule is free from the angular strain. But our calculations for linear polyenes indicate that the corresponding C-CH-C valence angles are greater than  $124^\circ$ . Therefore, by going from the reference molecule (a cyclic model of polyacetylene) to the benzene molecule, some energy must be pumped in. Finally, we find that the stabilization energy for benzene equals:

$$\begin{aligned} & - \text{(the reaction energy, including the angular strain energy)} \\ & + \text{(the estimated angular strain energy)} \\ & = 17,25 + 3,24 = 20,49 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Thus, the strain energy correction contributes 19% to the final benzene stabilization energy.

**Keywords:** benzene, polyenes, homodesmotic reactions, aromaticity, angular strain

**Słowa kluczowe:** benzen, polieny, reakcje homodesmotyczne, aromatyczność, naprężenie kątowe

---

---

## WPROWADZENIE

Problem względnej stabilności energetycznej molekuł  $\pi$ -elektronowych jest kluczowy dla zdefiniowania pojęcia aromatyczności (i antyaromatyczności). Zagadnienia z tym związane przedstawione zostały, m.in., w pracy przeglądowej „Energetic Aspects of Cyclic Pi-Electron Delocalization: Evaluation of the Methods of Estimating Aromatic Stabilization Energies” [1], napisanej przez jednego z autorów (MKC) obecnej pracy. Tu chcemy się skoncentrować na szczególnej metodzie teoretycznej określania stabilności energetycznej, wykorzystującej tzw. reakcje homodesmotyczne [2-5] z udziałem polienów liniowych jako układów referencyjnych (patrz [1], rozdział 3.3.1).

Reakcje homodesmotyczne to takie, w których porównujemy energię układu z interesującą nas cechą (tu cykliczną delokalizacją  $\pi$ -elektronową) z innymi układami, w których cecha ta nie występuje. W ogólności w substratach i produktach występuje:

(i) taka sama liczba każdego z występujących typów formalnych wiązań np.  $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ ,  $C_{sp^2} = C_{sp^2}$  itd.,

(ii) taka sama liczba atomów np.  $C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2}$  związanych z jednym, dwoma lub trzema atomami H (lub niezwiązanymi z żadnym z atomów H).

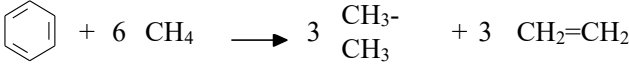
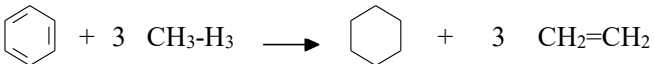
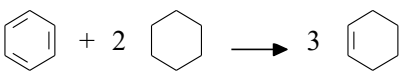
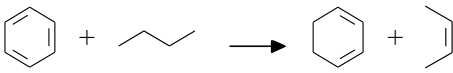
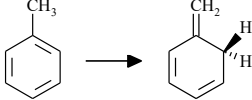

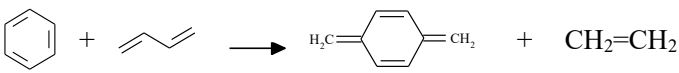
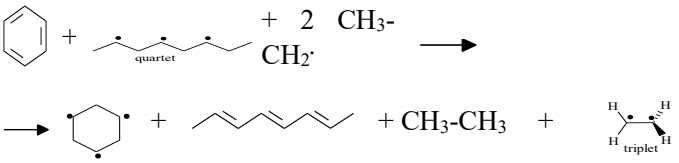
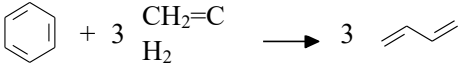
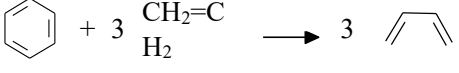

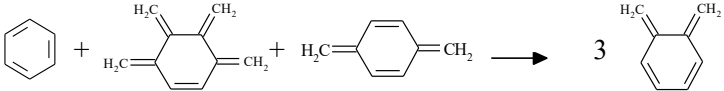
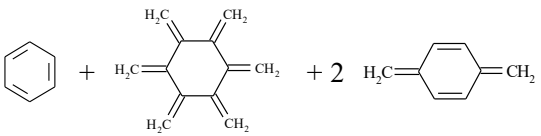
Dzięki takiemu podejściu wkład energii pochodzący od różnicy pomiędzy typami hybrydyzacji poszczególnych atomów, jak również pomiędzy typami wiązań np.  $C_{(sp^n)} - H$  w produktach i reagentach jest zredukowany do minimum. Reakcja homodesmotyczna to szczególny przypadek reakcji izodesmicznej, w której liczba formalnych wiązań pojedynczych i podwójnych jest taka sama w substratach i produktach [1-5].

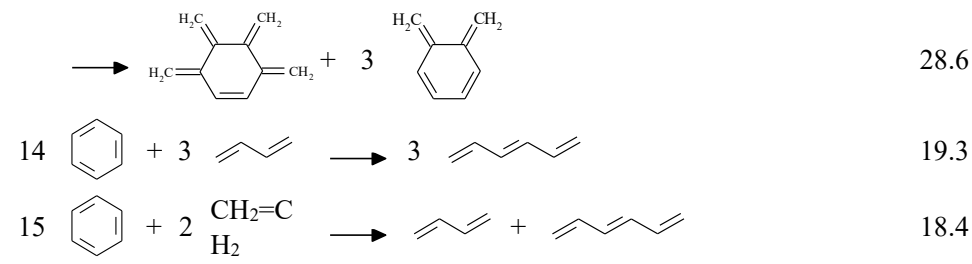
Przeprowadzimy studium tego podejścia w zastosowaniu do benzenu, archetypicznej molekuly aromatycznej. W konkluzji tego studium ujawnimy pewien interesujący aspekt strukturalny: w kontekście określania energii stabilizacji, molekula benzenu *nie jest* układem pozbawionym napięcia kąтового.

### 1. ASPEKTY STRUKTURALNE I ENERGETYCZNE

Obliczenie energii stabilizacji danej molekuly  $\pi$ -elektronowej wymaga przyjęcia definicji zbioru molekuł odniesienia (molekuł referencyjnych). Molekuly referencyjne powinny charakteryzować się niewielkim stopniem delokalizacji elektronów  $\pi$ , a więc wykazywać słabe sprzężenia w układzie wiązań  $\pi$ . W przypadku benzenu (a także innych polienów cyklicznych) naturalnym wyborem zbioru molekuł referencyjnych jest zbiór liniowych polienów. Nie jest to wybór jedyny, a przekładowe schematy prowadzące do energii stabilizacji przedstawiono w Tabeli 1 [1].

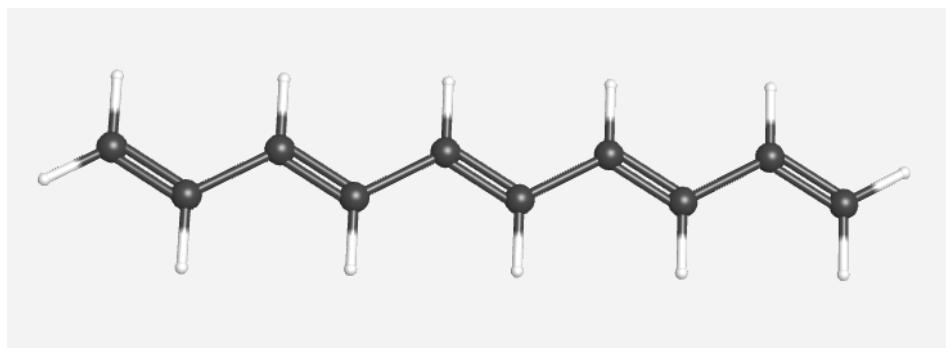
Tabela 1. Wartości energii stabilizacji (w kcal/mol) dla benzenu na poziomie zaawansowania teorii: B3LYP/6-311+G(d,p) (+ZPE). Poniższe dane są zaczerpnięte z pracy [1] (patrz Tabela 13 tamże); tylko reakcje 3, 4, 6 oraz 9-15 to reakcje homodesmotyczne.

Schemat reakcji	SE
1 	66.9
2 	55.3
3 	37.5
4 	36.5
5 	33.2
6 	28.3
7 	32.2
8 	28.9
9 	23.2
10 	33.6
11 	32.4
12 	28.7
13 	



W tym kontekście warto wymienić nowy, ogólny schemat reakcji homodesmotycznych zaproponowany w pracy [6], który jest rozwinięciem reakcji 12-13 z Tabeli 1.

W obecnej pracy będziemy rozważać wyłącznie polieny liniowe (PL) typu all-trans, patrz przykład na Rysunku 1.



Rysunek 1. Struktura geometryczna molekuly (all-trans) dekapentaenu,  $\text{CH}_2=(\text{C}_2\text{H}_2)_4=\text{CH}_2$ .

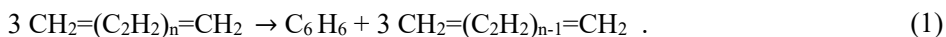
W molekułach polienów liniowych typu all-trans nie pojawiają się naprężenia steryczne. Są to węglowodory  $\pi$ -elektronowe, a delokalizacja elektronów  $\pi$  zapewnia, że geometria równowagowa danego polieny odpowiada strukturze płaskiej: wszystkie atomy C (oraz H) leżą w jednej płaszczyźnie, patrz Rysunek 1, oczekujemy też, że kąty walencyjne powinny być zbliżone do wartości „idealnej”  $120^\circ$  (jako efekt hybrydyzacji  $\text{sp}^2$  atomów C). Występuje jednak wyraźna alternacja długości sąsiednich wiązań CC, co symbolicznie zapiszemy w postaci C-C=C (acz obserwowane różnice między długościami wiązań „pojedynczych” i „podwójnych” są mniejsze niż 10%). Cecha ta jest indykatoem znacznego stopnia lokalizacji elektronów  $\pi$  (choć - w sumie niewielki - stopień delokalizacji jest odpowiedzialny za płaską strukturę polieny). Z kolei molekula benzenu, o wyrównanych długościach wiązań CC, jest sztandarowym przykładem pełnej delokalizacji elektronów  $\pi$ .

Związek między zmniejszaniem się stopnia alternacji wiązań CC a podwyższoną stabilnością energetyczną molekuly (której źródłem jest zwiększenie się stopnia delokalizacji elektronów  $\pi$ ) uchwycony jest w konstrukcji indeksu aromatyczności HOMA (ang. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [7-10]. Polieny liniowe, o niewielkim stopniu delokalizacji elektronów  $\pi$ , wydają się więc dobrymi układami referencyjnymi w zastosowaniu do analizy energii stabilizacji aromatycznej molekuly benzenu [oraz molekuł z rodziny policyklicznych węglowodorów aromatycznych (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)].

Przybliżony model kwantowy molekuł  $\pi$ -elektronowych, uwzględniający efekt sprzężenia między stanem kwantowym elektronów  $\pi$  a długościami wiązań w szkielecie atomowym molekuly, zaproponowany został w pracach [11, 12] pod nazwą AugHMO model (ang. Augmented Hückel Molecular Orbital model). W zastosowaniu do węglowodorów  $\pi$ -elektronowych, model ten odtwarza poprawnie długości wiązań CC dla szerokiej gamy molekuł [12, 13]. W ramach modelu AugHMO można w prosty sposób przeprowadzić analizę stopnia lokalizacji elektronów  $\pi$  w polienach liniowych [12], osiągając konkluzję wskazaną w poprzednim akapicie. Ważną cechą modelu AugHMO (upraszczającą niewątpliwie obliczenia) jest niezależność związku (energia molekuly - długości wiązań) od innych cech strukturalnych, takich jak kąty walencyjne czy odchylenia od planarności. Można stąd wyciągnąć wniosek: te cechy strukturalne, acz wpływające na energię molekuly  $\pi$ -elektronowej w kwantowych obliczeniach *ab initio*, nie powinny być istotne dla analizy względnej stabilności energetycznej. Postulujemy tu, by w ramach takiej analizy wpływy naprężeń kątowych i odchyień od planarności zostały w pewien sposób „odfiltrowane”.

## 2. ENERGIA STABILIZACJI MOLEKULY BENZENU

Aby wyznaczyć energię stabilizacji molekuly benzenu rozważamy rodzinę PL(n) ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) reakcji homodesmotycznych postaci:



Obliczenia energii molekuł biorących udział w tej reakcji wykonujemy korzystając z pakietu programów chemii obliczeniowej Gaussian [14]. Stosujemy metodę Kohna-Shama w wersji B3LYP, z pełną optymalizacją geometrii danej molekuly w elektronowym stanie podstawowym. Używamy dwóch baz Pople'a orbitali atomowych, oferowanych w pakiecie Gaussian: Baza I = 6-31G(d), Baza II = 6-311+G(2d,p).

Baza I to powszechnie używana baza standardowa (o niewielkiej liczbie orbitali atomowych), zaś użycie Bazy II przybliży dokładne wyniki obliczeń w ramach metody B3LYP.

Energię całkowitą w stanie podstawowym danej molekuly wyrażamy w postaci

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + \text{ZPE} , \quad (2)$$

gdzie  $E_{\text{el}}$  jest energią elektronową molekuly (uwzględniającą wkład energetyczny odpychania elektrostatycznego jąder atomowych odpowiadający ustalonej geometrii molekuly), a ZPE to energia tzw. drgań zerowych (związanych z kwantowym ruchem jąder atomowych w molekule).

Oznaczając przez  $E_{\text{mol}}(n)$  energię molekuly polienu  $\text{CH}_2=(\text{C}_2\text{H}_2)_n=\text{CH}_2$ , możemy zapisać efekt energetyczny reakcji LP(n) [patrz równanie (1)] w postaci

$$\Delta E_{\text{mol}}(n) = E_{\text{mol}}(\text{benzen}) - 3 [E_{\text{mol}}(n) - E_{\text{mol}}(n-1)] , \quad (3a)$$

$$\Delta E_{\text{mol}}(n) = \Delta E_{\text{el}}(n) + \Delta \text{ZPE}(n) , \quad (3b)$$

gdzie  $\Delta E_{\text{el}}(n)$  i  $\Delta \text{ZPE}(n)$  to, odpowiednio, wkłady pochodzące od energii elektronowych i energii drgań zerowych molekuł biorących udział w reakcji LP(n), patrz równanie (2). W pierwszym przybliżeniu przyjmiemy wielkość obliczoną w równaniu (3a) jako miarę energii stabilizacji  $\Delta E_{\text{stabil}}(n)$  molekuly benzenu względem polienów liniowych biorących udział w reakcji LP(n):

$$\Delta E_{\text{stabil}}(n) = -\Delta E_{\text{mol}}(n) , \quad (4)$$

gdzie zmiana znaku odpowiada powszechnie stosowanej konwencji [1], zgodnie z którą dodatnia wartość  $\Delta E_{\text{stabil}}(n)$  odpowiada większej stabilności molekuly benzenu względem molekuł referencyjnych.

Reakcje LP(1) i LP(2) były często rozważane w literaturze (patrz Tabela 1, wiersze 9 i 14). W reakcji LP(1) biorą udział: etylen ( $n=0$ ) i (s-trans) butadien ( $n=1$ ), zaś w reakcji LP(2): (all-trans) heksatrien ( $n=2$ ) i (s-trans) butadien ( $n=1$ ). W obecnej pracy dodamy do tej listy reakcje z udziałem (all-trans) oktatetraenu ( $n=3$ ) i (all-trans) dekapentaenu ( $n=4$ ). Wyniki naszych obliczeń przedstawione są w Tabeli 2:



Tabela 2. Wielkości  $\Delta E_{el}(n)$  i  $\Delta ZPE(n)$ , patrz równanie (3b). Wartości podane w kcal/mol.

	B3LYP	Baza I	Baza II
n = 1	$\Delta E_{el}(1)$	-21,73	-21,99
	$\Delta ZPE(1)$	-1,27	-1,08
n = 2	$\Delta E_{el}(2)$	-18,47	-19,01
	$\Delta ZPE(2)$	-0,21	-0,06
n = 3	$\Delta E_{el}(3)$	-17,10	-17,75
	$\Delta ZPE(3)$	-0,18	-0,14
n = 4	$\Delta E_{el}(4)$	-16,62	-17,39
	$\Delta ZPE(4)$	0,12	0,44
n $\rightarrow \infty$	$\Delta E_{el}$	-16,36	-17,25

Jak widać, obliczone w ten sposób wkłady do energii stabilizacji molekuly benzenu zależą od parametru n. Wydaje się więc celowe rozważenie wyników w granicy  $n \rightarrow \infty$ . Zauważmy przy tym, że wielkości  $\Delta ZPE(n)$  są w tej granicy dosyć małe (ale trudno ocenić, czy dążą do zera). W dalszych rozważaniach pominiemy  $\Delta ZPE(n)$  jako wkład do energii stabilizacji molekuly benzenu i skupimy się na wielkościach  $\Delta E_{el}(n)$ , które są miarą zmiany energii elektronowej w reakcjach LP(n):

$$\Delta E_{el}(n) = E_{el}(\text{benzen}) - 3 [E_{el}(n) - E_{el}(n-1)] . \quad (5)$$

W tym przypadku stwierdzamy, że możliwa jest ekstrapolacja wykładnicza postaci

$$\Delta E_{el}(n) = \Delta E_{el} + c \cdot d^{(4-n)} , \quad (6)$$

gdzie występują parametry  $\Delta E_{el}$ , c oraz d. Wartości tych parametrów wyznaczamy podstawiając w równaniu (6) wielkości  $\Delta E_{el}(n)$  obliczone dla  $n = 2, 3$  i 4. Wartość parametru  $\Delta E_{el}$  odpowiada granicy  $n \rightarrow \infty$ , patrz ostatni wiersz Tabeli 2. Na obecnym etapie rozważań przyjmujemy, że obliczona z użyciem Bazy II wielkość

$$\Delta E_{\text{stabil}}(\text{benzen}) = -\Delta E_{el} = 17,25 \text{ kcal/mol} \quad (7)$$

jest szukaną energią stabilizacji benzenu w odniesieniu do zbioru liniowych polienów typu all-trans, w granicy  $n \rightarrow \infty$ .

### 3. UOGÓLNIENIE: ENERGIE STABILIZACJI POLIENÓW CYKLICZNYCH

Szybka zbieżność wielkości  $\Delta E_{el}(n)$  dla  $n \rightarrow \infty$  można powiązać ze spostrzeżeniem Dewara i wsp. [15-17], że energie elektronowe liniowych polienów są asymptotycznie addytywne. Efekt ten zilustrujemy tu używając wyników naszych obliczeń dla rozważanych polienów. W tym celu obliczymy wielkości (patrz Tabela 3)

$$\Delta[C_2H_2](n) = E_{el}(n) - E_{el}(n-1), \quad (8)$$

które pokazują, jak, w wyniku dodania jednostki stechiometrycznej ( $C_2H_2$ ), zmienia się energia polieniu  $CH_2 = (C_2H_2)_{n-1} = CH_2$ .

Tabela 3. Wielkości  $\Delta[C_2H_2](n)$ , patrz równanie (8). Wartości podane w kcal/mol.

	B3LYP	Baza I	Baza II
n = 1	$\Delta[C_2H_2](1)$	-48572,17	-48586,47
n = 2	$\Delta[C_2H_2](2)$	-48573,26	-48587,46
n = 3	$\Delta[C_2H_2](3)$	-48573,71	-48587,88
n = 4	$\Delta[C_2H_2](4)$	-48573,87	-48588,00
n $\rightarrow \infty$	$\Delta[C_2H_2]$	-48573,96	-48588,05
benzen	$E_{el}(\text{benzen})$	-145738,23	-145781,39

Dla każdej z baz, wielkości graniczne  $\Delta[C_2H_2]$  obliczamy stosując ekstrapolację wykładniczą, analogiczną do tej opartej na równaniu (6). Równanie (5) można teraz zapisać w równoważnej postaci

$$\Delta E_{el}(n) = E_{el}(\text{benzen}) - 3 \Delta[C_2H_2](n), \quad (9)$$

a w granicy  $n \rightarrow \infty$  otrzymujemy parametr zdefiniowany w równaniu (6):

$$\Delta E_{el} = \Delta E_{el}(\text{benzen}) = E_{el}(\text{benzen}) - 3 \cdot \Delta[C_2H_2]. \quad (10)$$

Możemy teraz formalnie zastąpić reakcję LP(n) przez reakcję homodesmoticzną CP(n), w której po stronie reagentów i produktów występują bardzo duże polieni cykliczne (CP):



Zakładamy tu, że w polienach cyklicznych  $(C_2H_2)_n$  i  $(C_2H_2)_{n-3}$  wszystkie atomy leżą na powierzchni bardzo dużego walca (z zachowaniem konfiguracji all-trans), a następnie przechodzimy do granicy  $n \rightarrow \infty$ . W tej granicy polien cykliczny  $(C_2H_2)_n$  to model all-trans poliacytenu. W układzie tym brak jest naprężeń sterycznych, a alternacja wiązań C-C=C odpowiada długościom wiązań 1,440 Å i 1,360 Å (dane eksperymentalne z pracy [18]). Dla porównania: długość wiązania CC w molekule benzenu wynosi 1,397 Å [19].

Takie spojrzenie na problem obliczania energii stabilizacji benzenu, oparte na wykorzystaniu reakcji homodesmotycznej (11), prowadzi do naturalnego uogólnienia. Podobną analizę możemy teraz przeprowadzić dla całej rodziny polienów cyklicznych  $(C_2H_2)_k$ :  $k = 2$  (cyklobutadien),  $k = 3$  (benzen),  $k = 4$  (cyklooktateetraen),  $k = 5$  (cyklodekapentaen), itd., rozważając reakcję homodesmotyczną:



i obliczając wielkości

$$\Delta E_{el}[(C_2H_2)_k] = E_{el}[(C_2H_2)_k] - k \cdot \Delta[C_2H_2]. \quad (13)$$

Zauważmy tu, że posługujemy się tu tą samą wartością  $\Delta[C_2H_2]$ , która została obliczona uprzednio dla danej bazy, patrz Tabela 3. Przez analogię do definicji (7), odpowiednie energie stabilizacji definiujemy jako

$$\Delta E_{stabil}[(C_2H_2)_k] = - \Delta E_{el}[(C_2H_2)_k]. \quad (14)$$

Dalsze uogólnienie tego podejścia pozwala wyznaczać energie stabilizacji polienów cyklicznych o nieparzystej liczbie atomów węgla (rodników). Przykładowo w reakcji (12) dla  $k = 5$  możemy zastąpić cyklodekapentaen  $C_{10}H_{10}$  przez dwa rodniki cyklopentadienyłowe  $C_5H_5$ .

#### 4. NAPRĘŻENIE KĄTOWE - WKŁAD DO ENERGII STABILIZACJI

Nasuwa się pytanie: czy wielkość  $\Delta E_{stabil}[(C_2H_2)_k]$ , obliczona zgodnie z równaniem (14), jest dobrą miarą stabilizacji (czy destabilizacji) cyklicznych polienów  $(C_2H_2)_k$ , gdy  $k$  jest różne od 3? Takie układy wykazują efekt naprężenia kąтового, związany z tym, że kąty walencyjne C-CH-C w pierścieniu  $(C_2H_2)_k$  są wyraźnie różne od „idealnego” kąta 120°. Temu naprężeniu może dodatkowo towarzyszyć utrata planarności pierścienia.

Porównując energie stabilizacji różnych molekuł  $\pi$ -elektronowych skupiamy się na efektach energetycznych związanych z różnicami sprzężenia w układzie wiązań  $\pi$  (wynikających zwykle z topologii analizowanych molekuł) i związanych

z nimi efektami energetycznymi wynikającymi ze zmian długości wiązań. Jak postulowaliśmy w konkluzji rozdz. 1, wkłady energetyczne związane z naprężeniami kątowymi ( $\geq 0$ ) i ew. utratą planarności (co zmniejsza energię naprężeń kątowych, ale osłabia efekt sprężenia w układzie wiązań  $\pi$ ) powinny być wyeliminowane z obliczeń energii stabilizacji. Stąd należy:

(i) wykonać obliczenia energii elektronowej  $\Delta E_{el}[(C_2H_2)_k]$  przy narzuceniu płaskości molekuly  $(C_2H_2)_k$  (lub rozważanego cyklicznego rodnika o nieparzystej liczbie atomów węgla),

(ii) dla fragmentu  $(C_2H_2)_k$  cyklicznego polienu, patrz równanie (12), obliczyć poprawkę  $\Delta E_{\text{naprężenie}} (\geq 0)$ , odpowiadającą zmianie kąta walencyjnego C-CH-C do wartości odpowiedniej dla płaskiego pierścienia z punktu (i) (proponycja jak to zrobić będzie przedstawiona dalej),

(iii) definicję (14) zastąpić przez

$$\Delta E_{\text{stabil}}[(C_2H_2)_k] = -(\Delta E_{el}[(C_2H_2)_k] - \Delta E_{\text{naprężenie}}) . \quad (15)$$

W tym kontekście molekula benzenu wydaje się być płaskim układem beznapięciowym, do którego można zastosować wprost definicję (7). Jednak analiza geometrii równowagowych rozważanych tu polienów liniowych ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) wykazuje, że kąty walencyjne C-CH-C są w tych molekułach większe od  $124^\circ$ , patrz Tabela 4. Aby więc uzyskać kąty walencyjne  $120^\circ$  we fragmencie  $(C_2H_2)_3$  cyklicznego polienu, patrz równanie (11), potrzebny jest pewien wydatek energetyczny, który, jak poprzednio, oznaczymy przez  $\Delta E_{\text{naprężenie}}$ .

Obliczenie wielkości  $\Delta E_{\text{naprężenie}}$  dla molekuly benzenu przeprowadzimy powtarzając obliczenia geometrii równowagowych rozważanych polienów liniowych przy nałożeniu warunku, że dwa (sąsiednie) kąty C-CH-C w centralnym module  $C_2H_2$  danego polienu równe są  $120^\circ$ . Z obliczeń tych wyznaczamy wielkość energii  $\Delta E_{\text{naprężenie}}[C_2H_2]$ , patrz Tabela 4, z której możemy otrzymać wartość pełnej energii  $\Delta E_{\text{naprężenie}}$  dla benzenu:

$$\Delta E_{\text{naprężenie}} = 3 \cdot \Delta E_{\text{naprężenie}}[C_2H_2] . \quad (16)$$

Wartości  $\Delta E_{\text{naprężenie}}[C_2H_2]$  rosną, oddzielnie dla  $n$  nieparzystych ( $n = 1, 3, \dots$ ) i dla  $n$  parzystych ( $n = 2, 4, \dots$ ), ale powinny dążyć do wspólnej granicy dla  $n \rightarrow \infty$ . Jeśli, używając wyników dla Bazy II, wartość graniczną (odpowiednią dla przypadku all-trans poliacetyleny) oszacujemy przez wartość maksymalną (dla  $n = 3$ ), to naprężenie kątowe w molekule benzenu wyniesie  $\Delta E_{\text{naprężenie}} = 3 \cdot 1,08 = 3,24$  kcal/mol. Ostatecznie, w Bazie II, otrzymamy następującą wartość energii stabilizacji molekuly benzenu:

$$E_{\text{stabil}}(\text{benzen}) = -(\Delta E_{el} - E_{\text{naprężenie}}) = 17,25 + 3,24 = 20,49 \text{ kcal/mol} . \quad (17)$$

Jak widać, wkład naprężenia kątowego w molekule benzenu podwyższa wynik końcowy  $E_{\text{stabil}}(\text{benzen})$  o 19%!

Tabela 4. Kąty walencyjne C-CH-C w polienach i naprężenie kątowe  $\Delta E_{\text{naprężenie}}[\text{C}_2\text{H}_2]$ . Wartości podane w kcal/mol.

	Baza I	Baza II	Baza I	Baza II
	Kąt walencyjny C-CH-C		$\Delta E_{\text{naprężenie}}[\text{C}_2\text{H}_2]$	
n = 1	124,33°	124,29°	1,01	1,01
n = 2	124,34°	124,29°	0,97	0,96
n = 3	124,48°	124,45°	1,09	1,08
n = 4	124,42°	124,42°	1,03	1,02

### UWAGI KOŃCOWE

Definicja energii stabilizacji (benzenu lub innej molekuly  $\pi$ -elektronowej) wykorzystuje określony model teoretyczny, na który składa się:

- (i) wybór rodziny reakcji homodesmotycznych,
- (ii) wybór metody obliczania zmiany energii  $\Delta E_{\text{el}}$  w reakcjach (i),
- (iii) sposób „odfitrowania” efektów energetycznych, które zaburzają interpretację wielkości  $\Delta E_{\text{el}}$  jako reprezentującej energię stabilizacji.

Model teoretyczny zastosowany w obecnej pracy wykorzystuje:

- (i) rodzinę polienów w granicy nieskończonego poliacetyleny,
- (ii) metodę Kohna-Shama w wersji B3LYP, z wykorzystaniem bazy 6-311+G(2d,p), zapewniającej bliskość obliczonych wartości energii  $\Delta E_{\text{el}}$  do wyników dokładnych w ramach metody B3LYP,
- (iii) obliczanie energii naprężenia kątowego  $E_{\text{naprężenie}}$  w rozważanej molekule (tu - molekule benzenu), który to efekt związany jest z odchyleniem wartości kąta walencyjnego C-CH-C w molekule benzenu ( $120^\circ$ ) od wartości kąta oszacowanego dla (beznapięciowego) all-trans poliacetyleny ( $\sim 124,45^\circ$ ).

Otrzymana w ten sposób energia stabilizacji molekuly benzenu podana jest w równaniu (17). Trzeba zaznaczyć, że inny wybór rodziny reakcji (i), jak np. w pracy [6], może prowadzić do innej wartości energii stabilizacji molekuly benzenu (patrz przykłady w Tabeli 1).

**DEDYKACJA**

Pracę tę dedykujemy Profesorowi Zbigniewowi Galusowi z okazji Jego 90. urodzin.

**PIŚMIENNICTWO CYTOWANE**

- [1] M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 3773 i cytowania tamże.
- [2] W. J. Hehre, R. T. McIver, J. A. Pople, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, **96**, 7162
- [3] L. Radom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 403
- [4] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Theor. Chim. Acta* 1975, **38**, 121
- [5] P. George, M. Trachtman, A. M. Brett, C. W. Bock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1977, 1036
- [6] A. Ciesielski i wsp., *Chem. Commun.* 2012, **48**, 10129
- [7] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3839
- [8] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1993, **33**, 70
- [9] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* 2001, **101**, 1385
- [10] T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* 2014, **114**, 6383
- [11] L. Z. Stolarczyk, T. M. Krygowski, *J. Phys. Org. Chem.* 2021, **34**, e4154
- [12] L. Z. Stolarczyk, T. M. Krygowski, *J. Phys. Org. Chem.* 2021, **34**, e4153
- [13] J. H. Kwapisz, L. Z. Stolarczyk, *Struct. Chem.* 2021, **32**, 1393
- [14] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [15] M. J. S. Dewar, G. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 692
- [16] M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, **91**, 6321.
- [17] M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, **91**, 789
- [18] C. S. Yannoni, T. C. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* 1983, **51**, 1191
- [19] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* 1954, **32**, 339