



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY  
A KOMUNIKAČNÍCH **ústav teoretické**  
TECHNOLOGIÍ **a experimentální elektrotechniky**

# Model molekuly benzenu $C_6H_6$ podle RT

Ing. Pavel Werner

Práce vznikla jako navazující podpůrný text (skripta) předchozích publikací v oblasti modelování struktury hmoty pro doktorský stupeň studia pro předměty numerického modelování UTEE FEKT VUT v Brně.

© Pavel Werner 2022

ISBN 978-80-214-6045-4

# Model molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> podle RT

Pavel Werner

[www.ringtheory.eu](http://www.ringtheory.eu)

## Obsah

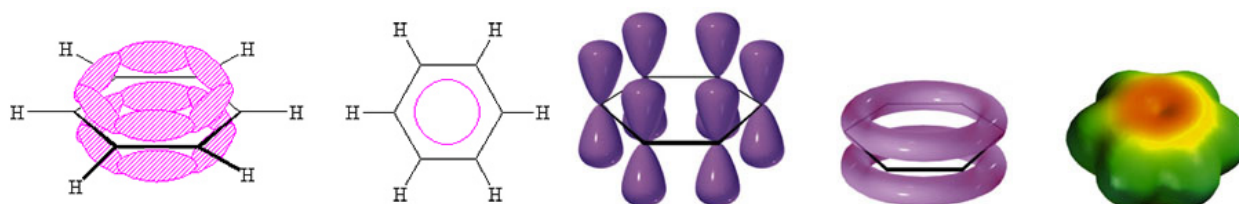
1	Úvod.....	4
2	Rozbor vazeb v molekule benzenu .....	4
3	Vysvětlení vazeb v molekule benzenu pomocí teorie delokalizace.....	5
4	Struktura modelu molekuly benzenu C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> podle RT .....	6
4.1	Vazebná délka a energie jednoduché vazby 2s-2p atomů uhlíku C-C v RT modelu .....	11
4.2	Vazebná délka a energie jednoduché kovalentní vazby 2p atomu uhlíku C a 1s atomu vodíku H podle RT.....	14
4.3	Vyčíslení vzdálenosti nevazebného elektronu 2p <sup>2</sup> od protonu v atomu uhlíku.....	18
4.4	Magnetické pole modelu molekuly benzenu .....	19
5	Molekula benzenu ve vnějším magnetickém poli.....	21
6	Aromatické interakce podle RT .....	25
6.1	Vodíkové vazby molekul s molekulou benzenu.....	27
6.2	Benzenový dimer .....	36
6.3	Nekovalentní interakce benzenu C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> s kationty a anionty .....	43
7	Závěr .....	48
8	Poděkování.....	48
9	Literatura.....	49

# 1 Úvod

Výhodou explicitního přístupu koncepce a popisu modelů atomů a molekul podle RT může být příklad modelu molekuly benzenu [1]. Díky prstencové struktuře elementárních částic [2] a jejich jednoznačně definovanému magnetickému momentu jsme schopni popsat, analyzovat a eventuálně vysvětlit strukturu i vazby v modelu molekuly benzenu v souladu s doposud provedenými experimentálními měřeními a jejich vyhodnocení.


Struktura benzenové molekuly byla stanovena metodou elektronové difrakce v roce 1929 a v následujících letech [1]. Spektroskopická měření ukazují, že molekula benzenu je planární hexagon a že všechny jeho vazby uhlík-uhlík mají stejnou délku 1.40 Å (délka vazby C-H 1.09 Å) [3]. Tato hodnota je přiměřená pro vazbu mezi atomy uhlíku s 50 % znakem dvojně vazby ve srovnání s hodnotami 1.54 Å pro jednoduchou vazbu C-C a 1.33 Å pro dvojnou vazbu C = C. Rovinná konfigurace a úhel 120° je v současné literatuře zdůvodňován vlastnostmi hybridizované  $sp_2$  dvojně vazby [1].

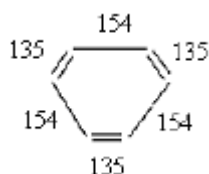
Současné teorie [1], [4-5] předkládají možnost, že elektrony v benzenu jsou lokalizované s pravděpodobnostním rozložením v celém jádru molekuly (stochastický model), což se často ve schematickém znázornění struktury označuje pomocí kruhu vepsaného do šestiúhelníku (obr. 1). Avšak žádný z používaných schematických znázornění hlouběji explicitně nezobrazuje rozložení elementárních částic a jejich vzájemné působení v molekule benzenu.




Obr. 1. Schematická zobrazení struktury molekuly benzenu

## 2 Rozbor vazeb v molekule benzenu

Starší zápis schématického vyjádření/vzorce benzenu je . Pokud by struktura benzenu přesně odpovídala tomuto schématu, musely by tři vazby mezi atomy uhlíku mít vlastnosti vazby jednoduché a zbývající tři pak vlastnosti vazby dvojně. To by se projevilo např. na délkách vazeb. Tvar molekuly benzenu by v takovém případě musel být přibližně následující (čísla udávají délku vazby v pikometrech) [4]:



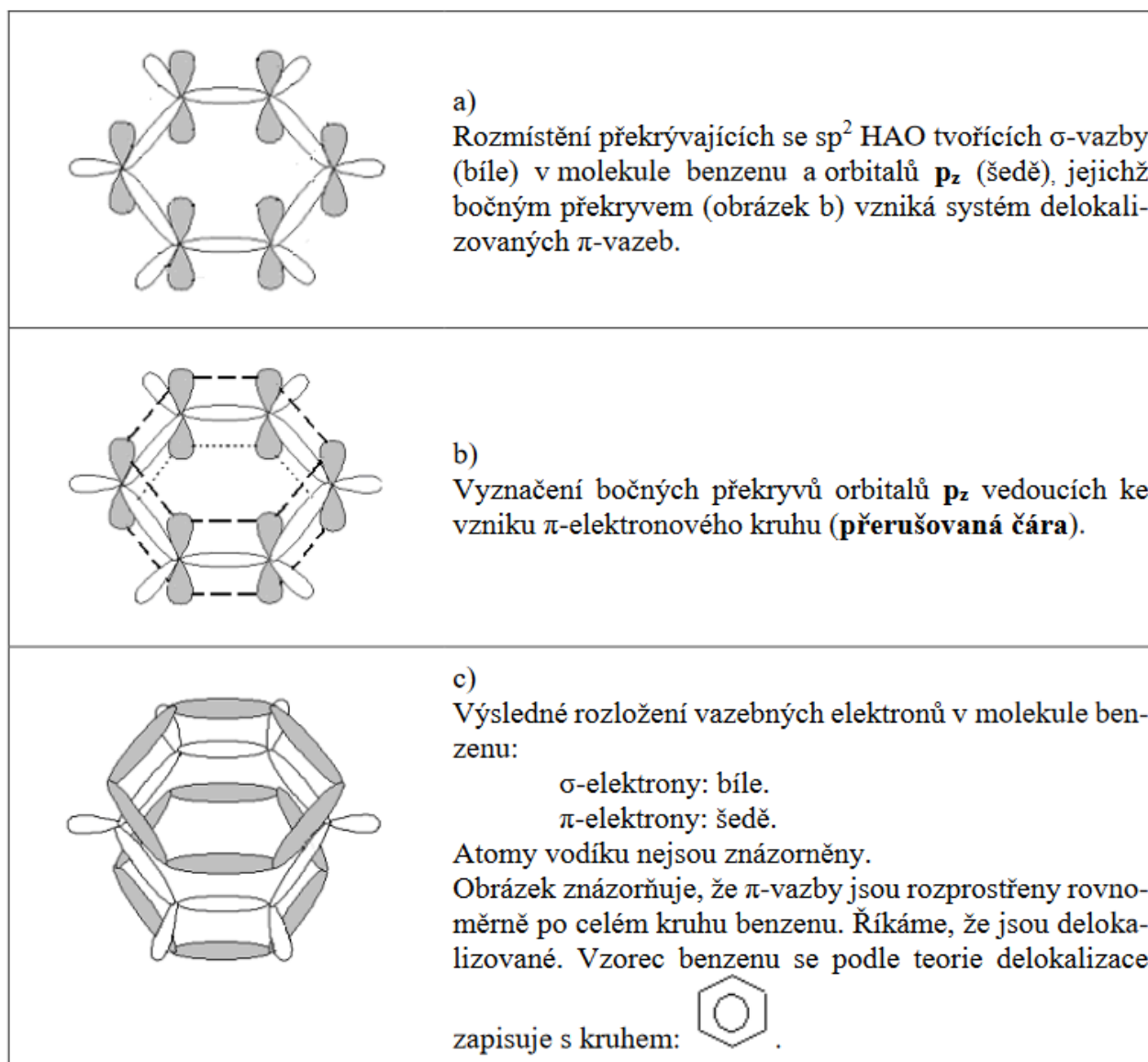
Obr. 2. Schematická zobrazení struktury molekuly benzenu v závislosti na vazbách [4].

Experimentálně [3] však bylo zjištěno, že všech šest vazeb mezi atomy uhlíku v molekule benzenu má stejnou délku (140 pm). Z toho plyne, že zápis  strukturu benzenu nevystihuje odpovídajícím

způsobem zjištěnou/změřenou realitu. Dnes je přijímáno, že struktura benzenu je dokonale rovinná a symetrická [4] a že charakter jednoduchých a dvojných vazeb zaniká v důsledku tzv. konjugace. Všechny vazby mezi atomy uhlíku v benzenu jsou tedy ekvivalentní a psaní jednoduchých a dvojných vazeb se stává formální záležitostí [4].

### 3 Vysvětlení vazeb v molekule benzenu pomocí teorie delokalizace

V molekule benzenu a jeho současně uváděného modelu [5] jsou mezi atomy uhlíku jednak lokalizované  $\sigma$ -vazby tvořené hybridními atomovými orbitaly  $sp^2$  (na obr. 3 značeny bíle), jednak  $\pi$ -vazby tvořené elektrony obsaženými v orbitalech  $p_z$  (na obr. 3 značeny šedě) kolmých na rovinu benzenového jádra [5]. Orbitaly  $p_z$  se neúčastní hybridizace. Mezi orbitaly  $p_z$  dochází k bočnímu překryvu symetricky na obě strany (obr. 3 b) a tím vznikají delokalizované  $\pi$ -vazby (obr. 3c). Situace je znázorněna na následujících částech Obr. 3 [5].

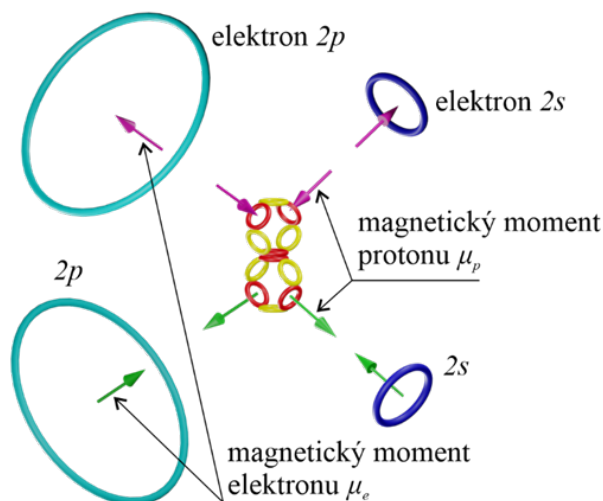


**Obr. 3.** Znázornění vzniku vazeb v molekule benzenu pomocí teorie delokalizace [5].

## 4 Struktura modelu molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> podle RT

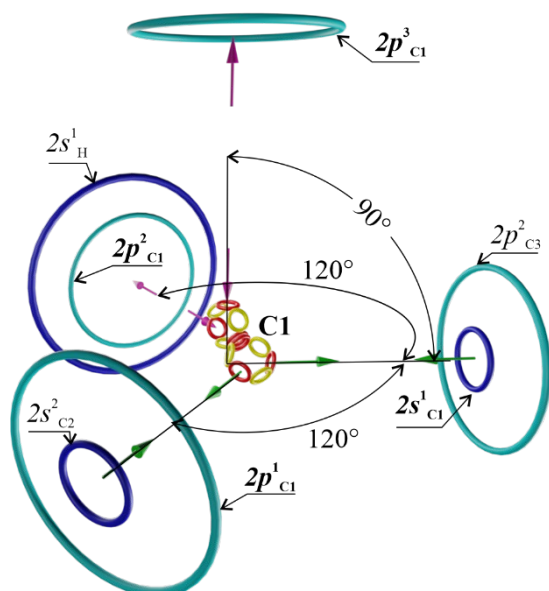
Struktura benzenu byla revidována na základě kvantových chemických výpočtů na vysoké úrovni na úrovni CCSD(T)/cc-pVQZ a také reanalýzy experimentálních rotačních konstant pomocí vypočítaných vibračních korekcí [6]. Model založený na řešení Schrödingerovy rovnice zcela zanedbává existenci magnetického pole modelovaných elementárních částic, jejich magnetické momenty (například uvedené v databázi konstant NIST [7]) a jejich vzájemnou magnetickou interakci [7]. Tento zdánlivě zanedbatelný nedostatek se pak ale projevuje jak ve výsledném sestavení modelu, jeho analýze a řešení struktury molekuly benzenu, tak i v následných kalkulovaných vzdálenostech a energiích vazeb s jinými molekulami. I přes značně složitě řešení Schrödingerovy rovnice se tomuto problému v minulých desetiletích věnovalo mnoho skvělých chemiků, fyziků, matematiků a programátorů. Např. D. Truhlar ve své studii z roku 2006 [8] porovnává 57 modelových chemických metod pro analýzu a výpočet nekovalentních interakčních energií molekul s benzenem. Už jen toto množství metod s různými výsledky ukazuje na nejednoznačnost řešení vazebných energií na základě nejednoznačnosti struktury molekuly benzenu.

Při vytváření struktury molekuly benzenu jako deterministického modelu bychom měli vycházet ze základní struktury atomu uhlíku. Nejedná se o žádnou matematicky vymyšlenou hybridizovanou strukturu, ale o model zachycující fyzikální podstatu atomu uhlíku se dvěma elektrony typu  $1s^2$ , dvěma elektrony typu  $2s^2$  a dvěma elektrony typu  $2p^2$ , které jsou energeticky rozdílné a jsou experimentálně doloženy na základě naměřených hodnot spektrálních čar [9]. Elektrony v modelu atomu uhlíku nevytváří pravidelnou tetrahedrální strukturu, jak je tomu u modelu molekuly methanu CH<sub>4</sub>, protože rozdílné energie elektronů  $2s$  a  $2p$  atomu uhlíku mají za následek rozdílné vzdálenosti těchto elektronů od jádra atomu. Jejich prostorové rozmístění je dáno strukturou jádra atomu. V modelu atomu uhlíku podle RT hrají klíčovou roli magnetické momenty protonů jádra  $\mu_p$  a magnetické momenty elektronů  $\mu_e$  (obr. 4) uvedené v práci [2].



**Obr. 4.** Model prstencové struktury elektronů atomu uhlíku C a jejich magnetické momenty  $\mu_e$  podle RT [2].

V RT modelu molekuly benzenu však atom uhlíku nezachovává svou původní strukturu, ale mění se prostorové rozložení jeho elektronů. Je to způsobeno tím, že po vzniku kovalentních vazeb se dvěma sousedními atomy uhlíku a jedním atomem vodíku vzniknou tři dvojice vázaných elektronů proti jednomu nevázanému excitovanému elektronu, obr. 5.



**Obr. 5.** Prostorová struktura modelu atomu uhlíku v molekule benzenu podle RT [2].

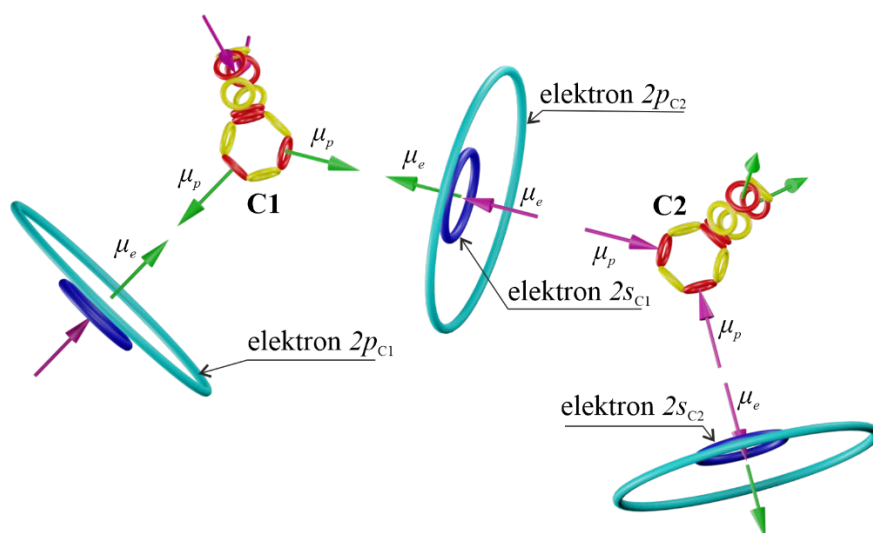
Jejich dvojnásobný náboj, podle RT, vytvoří odpudivou sílu, která srovná dvojice vazebných elektronů do roviny v jejímž středu leží jádro atomu uhlíku. Nevazebný excitovaný elektron je držen jejich odpudivou silou nad centrem atomu. Tato struktura trigonální pyramid vytváří základ pro vznik planární molekuly benzenu v deterministickém přístupu ke struktuře a popisu modelu.

Zavedení matematicky vytvořené hybridizace elektronů atomu uhlíku v kvantové mechanice [10] nám neumožňuje vysvětlit rozdíly v délce vazby u jednoduché vazby C-C (154 pm), u dvojné vazby C=C (133 pm), ani u vazby v benzenovém jádru (140 pm). Teprve pokud zachováme fyzikální podstatu energií elektronů atomu uhlíku, jsme schopni tyto rozdíly nejen vysvětlit, ale také analyzovat [11].

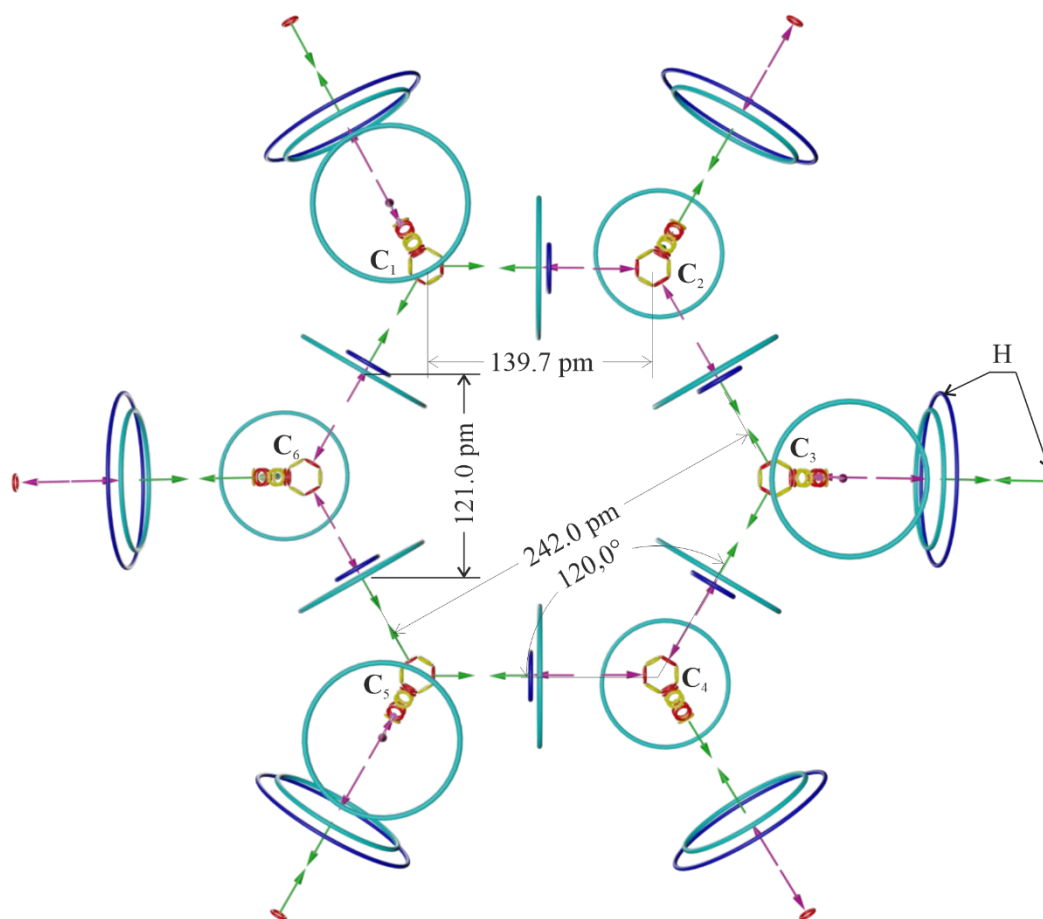
Podle RT umožňují modely atomů uhlíku vytvářet několik typů jednoduchých kovalentních vazeb [11]. Je to umožněno díky dvěma typům elektronů  $2s$  a  $2p$  a dvěma typům globulí v jádře modelu atomu s opačnými směry vektorů magnetických momentů protonů  $\mu_p$ . V modelu molekuly benzenu je kovalentní vazba tvořena jedním elektronem typu  $2s$  jednoho atomu uhlíku a jedním elektronem typu  $2p$  druhého atomu uhlíku. Atomy uhlíku jsou natočeny tak, že směr vektoru magnetického momentu protonu  $\mu_{pC1}$  globule atomu C1 směřující ven z globule navazuje na paralelní směr vektoru magnetického momentu  $\mu_{pC2}$  protonu globule jádra atomu C2 směřujícího dovnitř globule obr. 6.

Pokud zobrazíme model molekuly benzenu  $C_6H_6$  pomocí prstencových struktur navržené RT [2], (obr. 7), je patrné detailní explicitní uložení a způsob vazeb mezi jednotlivými modelovanými atomy uhlíku C v navržené struktuře. Tato schematická struktura nám umožňuje lépe vyhodnotit a explicitně popsat vazby mezi jednotlivými atomy uhlíku v molekule benzenu i vazby s dalšími modelovanými atomy při vytváření složitějších molekul a sloučenin. Magnetická pole a magnetické momenty prstencové struktury RT modelu elektronů hrají velmi důležitou roli pro objasnění struktury analyzovaného modelu molekuly benzenu.

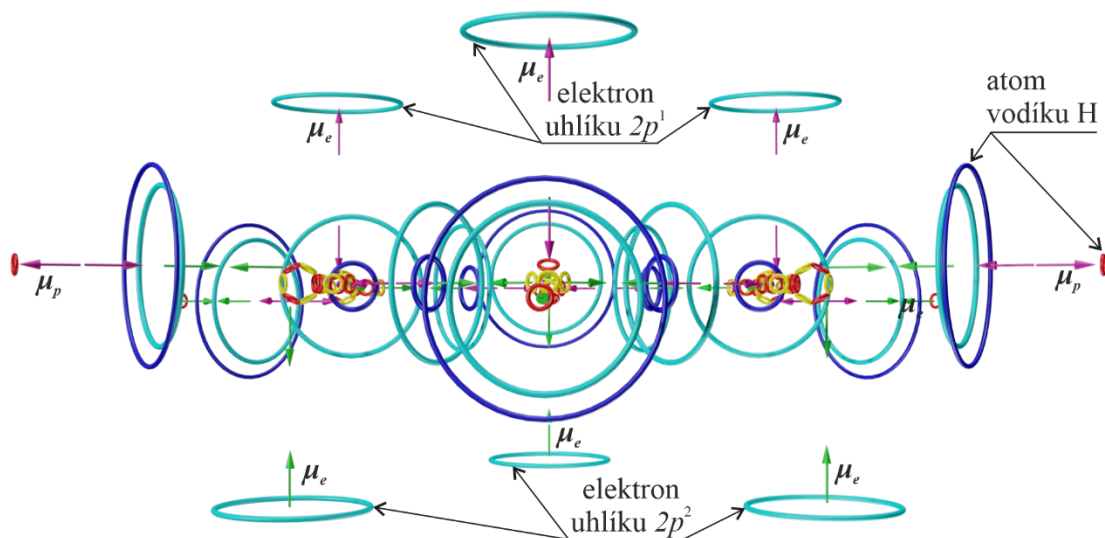
Při bočním pohledu na schéma struktury molekuly benzenu vidíme, že tři volné nevazebné elektrony  $2p$  v horní části modelu molekuly mají vůči jádru atomu uhlíku opačný vnější spin než tři nevazebné elektrony v dolní části molekuly. To znamená, že vektory magnetických momentů všech šesti nevazebných elektronů jsou paralelní obr. 8 a společně vytvářejí magnetické pole celé molekuly.



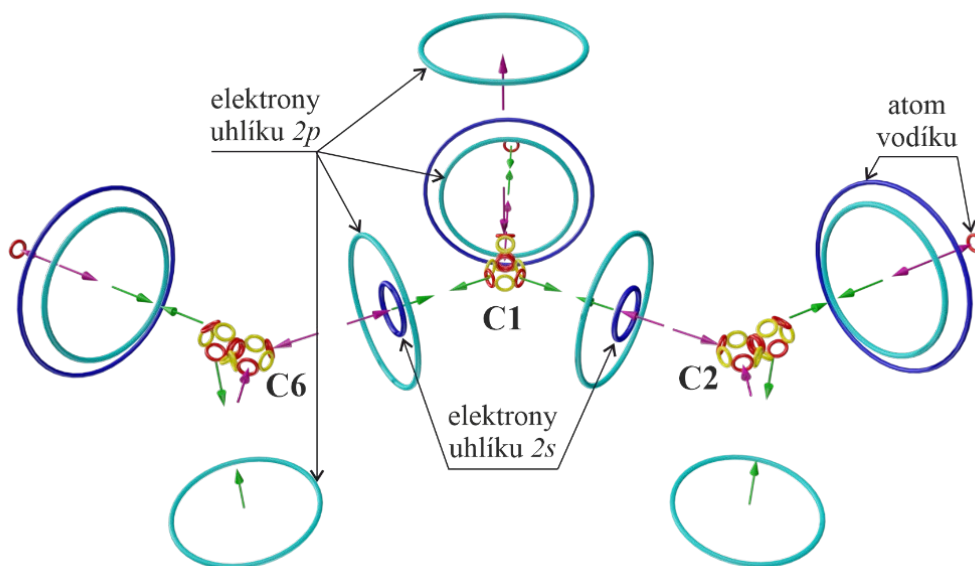
**Obr. 6.** Schematické znázornění kovalentní vazby v jádře modelu molekuly benzenu podle RT.



**Obr. 7.** Model struktury molekuly benzenu  $C_6H_6$  podle navržené RT (barevné šipky označují směr vektoru magnetického momentu elektronu  $\mu_e$  a směr vektoru magnetického momentu protonu  $\mu_p$  modelu atomu uhlíku C).



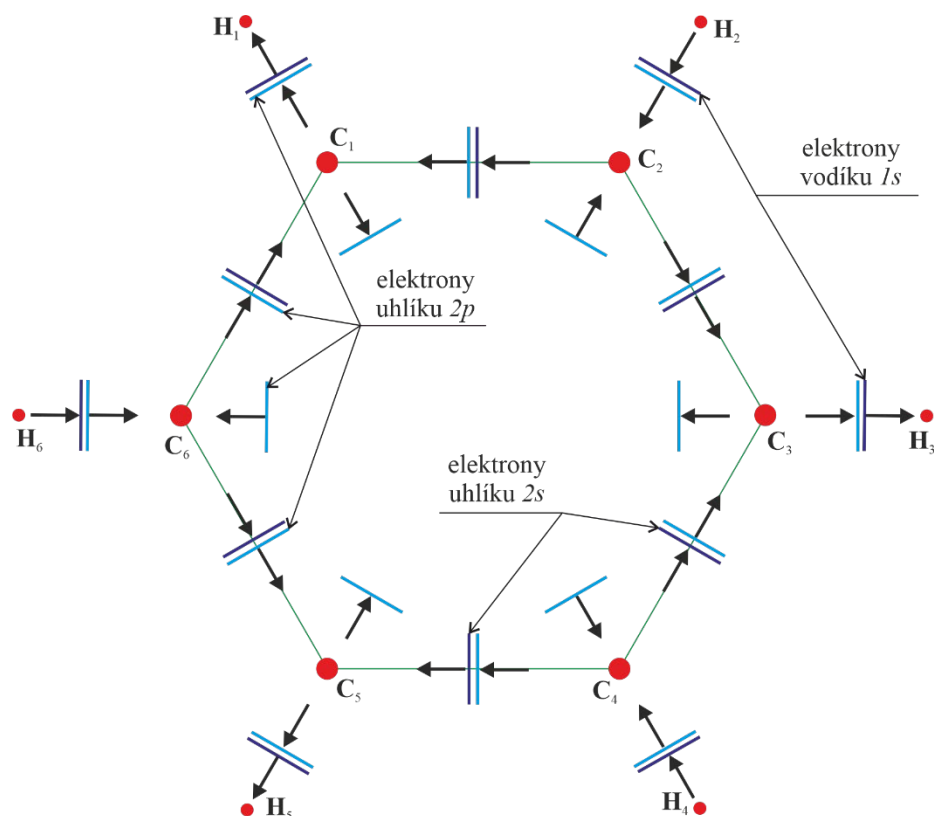
**Obr. 8.** Model struktury molekuly benzenu  $C_6H_6$  podle navržené RT (barevné šipky označují paralelní směr vektoru magnetického momentu volných elektronů  $\mu_e$  modelu atomu uhlíku C



**Obr. 9.** Detail modelu struktury molekuly benzenu mezi atomy  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$ .

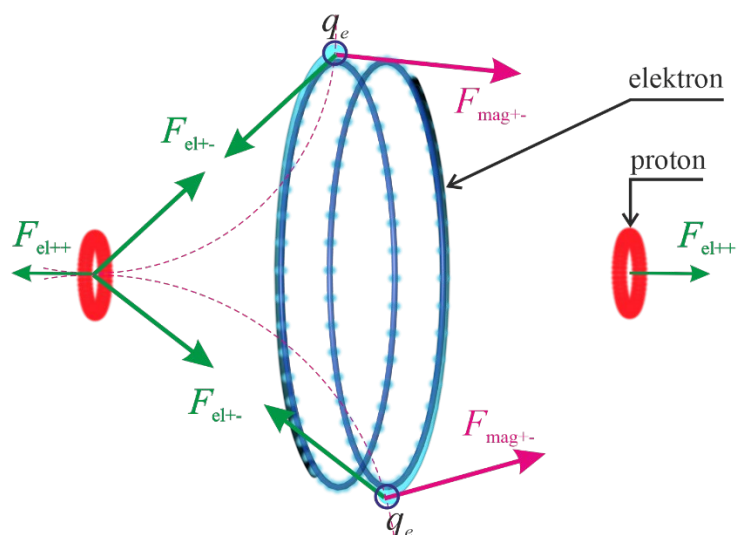
Na RT modelu molekuly benzenu (obr. 7 a 10) je patrné, že sousední vázané atomy vodíku H (nebo i jiné atomy nebo skupiny) mají ve vazbě s atomem uhlíku vždy opačný vnější spin  $\mu_e$ . Všechny jsou však vázány na elektrony typu  $2p$  atomu uhlíku, a proto jsou vazby vodíku benzenu rovnocenné (délka vazby C-H je 109 pm). Experimentálním prokázáním modelové situace rovnocennosti vazeb C-H je jediný nespojitý signál v spektru benzenu při měřeních pomocí NMR [10].

Aby sloučením šesti atomů uhlíku vznikla energeticky stabilní molekula podle RT, je potřeba u elektronů kovalentní vazby přizpůsobit energeticky i strukturálně oba vazební elektrony. Vektory magnetických momentů  $\mu_e$  obou vázaných elektronů v modelu musí mít paralelní směr. Vzniklá molekula má potom nižší energii, než měly původní atomy před sloučením.



**Obr. 10.** Schematické znázornění magnetických momentů elektronů  $\mu_e$  (černé šipky) v modelu molekuly benzenu.

V kovalentní vazbě se podle RT (obr. 11) nejedná o překryv valenčních molekulových orbitalů elektronů. Jde o silovou interakci mezi dvěma elektrony dvou atomů stejných nebo různých prvků navzájem poutaných v dynamické rovnováze jejich elektromagnetickými poli. U takto modelovaných vazeb je možné pomocí základních zákonů elektrodynamiky a elektromagnetického pole [12-13] určit vzdálenost vazby i jejich vazebnou energii [2].



**Obr. 11.** Schematické znázornění rovnovážného působení elektrických a magnetických sil mezi protony a elektrony atomů v kovalentní vazbě molekul.

#### 4.1 Vazebná délka a energie jednoduché vazby 2s-2p atomů uhlíku C-C v RT modelu

Tento typ vazby 2s-2p atomů uhlíku C-C se podle modelů RT uplatňuje např. u aromatických sloučenin a konjugovaných dvojných vazeb (obr. 6). Vazebnou délku a vazebnou energii lze vyčíslit pomocí navržených modelů RT a přístupů v pracích [2], [11].

Poloměr  $r$  a elektrický proud  $i$  vazebných elektronů 2p budou podle RT [11]:

$$r_{e2p} = 2.1343 \cdot 10^{11} m, \quad (1)$$

$$i_{e2p} = 4 \cdot 3.184 \cdot 10^{-6} A. \quad (2)$$

Poloměr a elektrický proud vazebných elektronů 2s budou

$$r_{e2s} = \frac{1}{3} \cdot \frac{72.58135 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 3.14 \cdot 4 \cdot 137} = 0.703013 \cdot 10^{-11} m, \quad (3)$$

$$i_{e2s} = \frac{1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^8}{72.58135 \cdot 10^{-9} \cdot 137} = 4.83324 \cdot 10^{-6} A. \quad (4)$$

V dalším vyjádření a vyčíslení musíme rozlišit ve vazbě dva druhy elektronů (2s a 2p), a proto rovnice dynamických rovnovážných sil pro určení rovnovážného stavu vzdálenosti  $d$  vazby C<sub>2s</sub>-C<sub>2p</sub> bude mít tvar

$$2 \cdot F_{el2s+-} + 2 \cdot F_{el2p+-} - F_{pp++} = 4 \cdot F_{mg2s+-} + 3.4 \cdot F_{mg2p+-}. \quad (5)$$

Pokud vyjdeme z předpokladu, že chemická vazba je silová interakce, pak potřebnou elektrickou sílu v ose z vyjádříme vztahem odvozeným z Coulombova zákona [12]:

$$F_{elz} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2}{r^2} \cdot \cos \theta, \quad (6)$$

a magnetickou sílu v ose z vyjádříme vztahem odvozeným z Biotova-Savartova zákona [13]:

$$F_{magz} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p}{4\pi \cdot r^3} \cdot \sin 2\theta. \quad (7)$$

Pro vyjádření složky síly pouze v ose prstenců z platí

$$r = \sqrt{r_e^2 + d^2}, \quad (8)$$

$$F_{elz} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2 \cdot d}{\sqrt{(r_e^2 + d^2)^3}}, \quad (9)$$

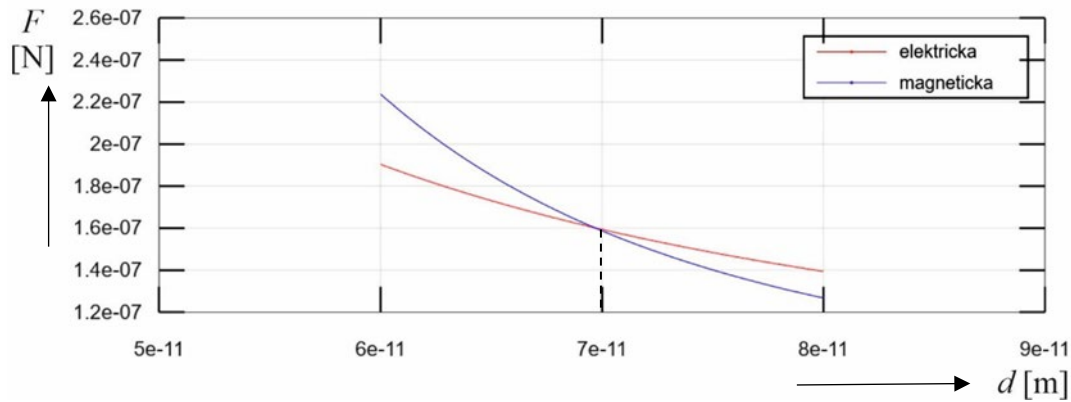
$$F_{magz} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot 2d \cdot r_e}{4\pi \left( \sqrt{d^2 + r_e^2} \right)^5}, \quad (10)$$

kde  $i_e$  je proud elektronu,  $r_e$  je poloměr elektronu,  $\mu_p$  je magnetický moment protonu a  $d$  je vzdálenost protonu a elektronu na jejich společné ose.

Pokud zvolíme jednu ze vzdáleností například  $d_{C2s} = 7.0 \cdot 10^{-11} m$ , pak můžeme druhou vzdálenost elektronů od protonu atomu uhlíku  $d_{C2p}$  vyčíslit ze vztahů pro elektrickou a magnetickou sílu v ose prstenců protonů a elektronů (5) z obr. 12:

$$d_{C_{2p}} = 7.0 \cdot 10^{-11} \text{ m} . \quad (11)$$

Jejich součet představuje vzdálenost vazby  $C_{2s} - C_{2p} = 14.0 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ , což je v souladu s experimentálně zjištěnou hodnotou  $13.97 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  publikovanou v práci [3].



**Obr. 12.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_{C_{2p}}$  elektronu  $2p$  pomocí rovnováhy EMG sil.

Vazebnou energii vazby  $C_{2s}-C_{2p}$  vypočítáme jako rozdíl mezi energií vazby a součtu vazebných (ionizačních) energií elektronů dvou samostatných atomů uhlíku  $C_{2s}$  a  $C_{2p}$  [11].

$$W_{vaz} = W_{C_{2s}} + W_{C_{2p}} - W_{C_{2s}-C_{2p}} . \quad (12)$$

Rovnice pro určení energie vazby  $C_{2s}-C_{2p}$  bude mít tvar

$$W_{C_{2s}-C_{2p}} = 2 \cdot W_{el_{2s+-}} + 2 \cdot W_{el_{2p+-}} + W_{pp++} - 4 \cdot W_{mg_{2s+-}} - 3.4 \cdot W_{mg_{2p+-}} . \quad (13)$$

Energii elektrického pole mezi protonem atomu C a dvěma elektrony  $2s$  a  $2p$  kovalentní vazby vyčíslíme podle vztahu:

$$2 \cdot W_{el_{2s+-}} = 2 \cdot \frac{q_e^2}{2 \cdot 4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{d_{2s}^2}{\left(\sqrt{d_{2s}^2 + r_{el_{2s}}^2}\right)^3} , \quad (14)$$

$$2 \cdot W_{el_{2s+-}} = \frac{2 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{(7.00 \cdot 10^{-11})^2}{\left(\sqrt{(7.00 \cdot 10^{-11})^2 + (0.703 \cdot 10^{-11})^2}\right)^3} = 3.239 \cdot 10^{-18} \text{ J} . \quad (15)$$

Energii elektrického pole mezi modelovaným protonem atomu C a dvěma elektrony  $2s$  a  $2p$  kovalentní vazby vyčíslíme podle vztahu:

$$2 \cdot W_{el_{2p+-}} = 2 \cdot \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{d_{2p}^2}{\left(\sqrt{d_{2p}^2 + r_{el_{2p}}^2}\right)^3} , \quad (16)$$

$$2 \cdot W_{el_{2p+-}} = \frac{2 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{(7.00 \cdot 10^{-11})^2}{\left(\sqrt{(7.00 \cdot 10^{-11})^2 + (2.134 \cdot 10^{-11})^2}\right)^3} = 2.885 \cdot 10^{-18} \text{ J} . \quad (17)$$

Vyčíslení energie elektrického pole mezi oběma protony C-C

$$W_{pp^{++}} = \frac{q_e^2}{2 \cdot 4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_{2s} + d_{2p})}, \quad (18)$$

$$W_{pp^{++}} = \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{(7.00 + 7.00) \cdot 10^{-11}} = 0.824 \cdot 10^{-18} J. \quad (19)$$

Vyčíslení energie magnetického pole mezi protonem atomu C a dvěma elektrony 2s a 2p

$$4 \cdot W_{mag2s+-} = \frac{4 \cdot i_{e2s} \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot r_{e2s} \cdot 2 \cdot d_{2s}^2}{4\pi \left( \sqrt{d_{2s}^2 + r_{e2s}^2} \right)^5}, \quad (20)$$

$$4 \cdot W_{mag2s+-} = 4 \cdot k_{mag2s} \cdot \frac{0.703 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot (7.00 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(7.00 \cdot 10^{-11})^2 + (0.703 \cdot 10^{-11})^2} \right)^5} = 4.358 \cdot 10^{-18} J, \quad (21)$$

kde

$$k_{mag2s} = \frac{4 \cdot 4.833 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.410 \cdot 10^{-26}}{4\pi}. \quad (22)$$

Vyčíslení energie magnetického pole mezi protonem atomu C a dvěma elektrony 2s a 2p

$$3.4 \cdot W_{mag2p+-} = \frac{3.4 \cdot i_{e2p} \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot r_{e2p} \cdot 2 \cdot d_{2p}^2}{4\pi \left( \sqrt{d_{2p}^2 + r_{e2p}^2} \right)^5}, \quad (23)$$

$$3.4 \cdot W_{mag2p+-} = 3.4 \cdot k_{mag2p} \cdot \frac{2.134 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot (7.00 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(7.00 \cdot 10^{-11})^2 + (2.134 \cdot 10^{-11})^2} \right)^5} = 6.084 \cdot 10^{-18} J, \quad (24)$$

kde

$$k_{mag2p} = \frac{4 \cdot 3.184 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.410 \cdot 10^{-26}}{4\pi}. \quad (25)$$

Celková energie modelu vazby C<sub>2s</sub>-C<sub>2p</sub> je vyčíslena podle relace (13) jako

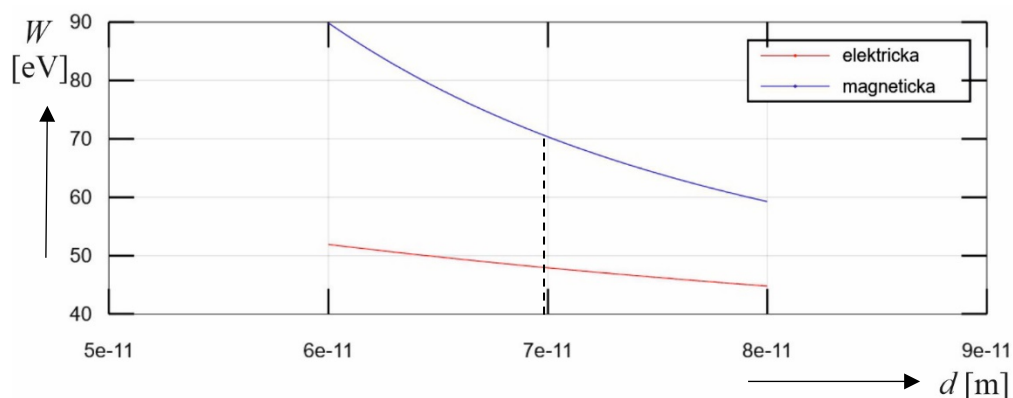
$$W_{C_{2s}-C_{2p}} = (3.239 + 2.885 + 0.824 - 4.358 - 6.084) \cdot 10^{-18} J = -3.494 \cdot 10^{-18} J, \quad (26)$$

$$W_{C_{2s}-C_{2p}} = 3.494 \cdot 10^{-18} \cdot 6.241 \cdot 10^{+18} = 21.81 eV, \text{ (doplňeno v grafech obr. 13, obr. 14)}. \quad (27)$$

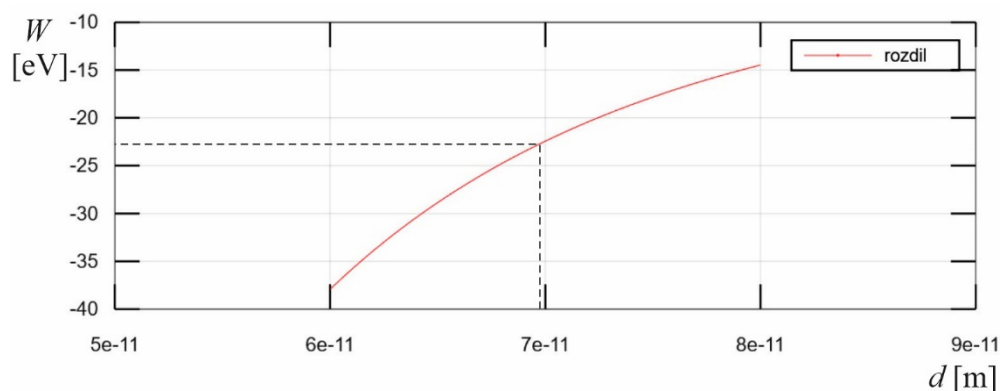
Velikost vazebné energie je dána rozdílem energií dvou samostatných atomů uhlíku C, které vstupovaly do reakce [4], a vyčíslenou energií vazby C<sub>2s</sub>-C<sub>2p</sub> (12)

$$W_{vaz} = W_{C_{2s}} + W_{C_{2p}} - W_{C_{2s}-C_{2p}} = 17.09 + 11.26 - 21.81 = 6.534 eV, \quad (28)$$

$$W_{vaz} = 6.534 \cdot 96.48 = 631.3 kJ/mol. \quad (29)$$



**Obr. 13.** Grafické vyjádření průběhu funkcí energií v závislosti na vzdálenosti v RT modelu atomu



**Obr. 14.** Grafické vyjádření průběhu funkce rozdílu energií v závislosti na vzdálenosti v RT.

Experimentální zjištění hodnoty vazebné energie  $C_{2s} - C_{2p}$  v tabulkách vazeb dosud nejsou uvedeny [14]. Její hodnota podle RT 631.3 kJ/mol se však nachází mezi hodnotou 439.3 kJ/mol pro vazebnou energii jednoduché vazby  $C_{2p} - C_{2p}$  a hodnotou 728.4 kJ/mol dvojně vazby atomů uhlíku  $C=C$  [14]. Tato hodnota odpovídá očekávání výsledků analýzy z modelu RT a vyjadřuje značnou pevnost vazby mezi atomy uhlíku v jádře benzenu.

#### 4.2 Vazebná délka a energie jednoduché kovalentní vazby 2p atomu uhlíku C a 1s atomu vodíku H podle RT

V této části textu budeme řešit vazebnou délku a vazebnou energii kovalentní vazby C-H v molekule benzenu. Nejdříve uvedeme základní parametry elektronů účastnících se vazby C-H.

Poloměr a odpovídající elektrický proud  $i$  vazebných elektronů 2p atomu uhlíku C budou podle [11]

$$r_{eC} = 2.134 \cdot 10^{11} m \quad (1),$$

$$i_{eC} = 4 \cdot 3.184 \cdot 10^{-6} A \quad (2).$$

Poloměr a elektrický proud vazebných elektronů 1s atomu vodíku H budou podle [2]

$$r_{eH} = 2.650 \cdot 10^{11} m, \quad (30)$$

$$i_{eH} = 3.846 \cdot 10^{-6} A. \quad (31)$$

Protože musíme zohlednit rozdílnost energií, poloměrů a vzdáleností jednotlivých elektronů atomů uhlíku a vodíku bude mít rovnice dynamických rovnovážných sil pro určení rovnovážného stavu vzdálenosti  $d_{eH}$  vazby C-H tvar

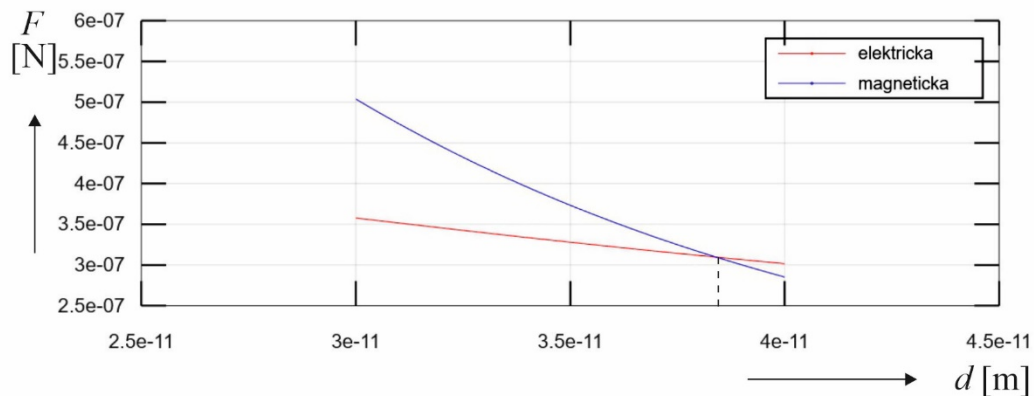
$$2 \cdot F_{elCC+-} + 2 \cdot F_{elCH+-} + F_{elHH+-} + F_{elHC+-} - 2 \cdot F_{ppCH++} = 2.4 \cdot F_{mgCC+-} + 2.4 \cdot F_{mgCH+-} + F_{mgHH+-} + F_{mgHC+-}. \quad (32)$$

Koeficient „2“ v relaci (32) u elektrického pole říká, že jádro uhlíku se na přitažlivé síle podílí velikostí dvou elektrických nábojů protonů  $q_p$ . Koeficient „2.4“ u magnetického pole říká, že na odpudivé síle se podílí 2.4 intenzity magnetického pole protonů zesílené o část magnetického pole sousedních neutronů jádra uhlíku [2].

Pokud zvolíme pro dynamickou rovnováhu sil elektronu uhlíku vzdálenost  $d_{eC} = 7.05 \cdot 10^{-11} m$ , pak můžeme ze vztahů pro elektrickou a magnetickou sílu v ose prstenců protonů a elektronů (6) a (7) vyčíslit podle rovnice (32) rovnovážnou vzdálenost elektronu vodíku  $d_{eH}$ , jak je naznačeno v obr. 15

$$d_{eH} = 3.84 \cdot 10^{-11} m. \quad (33)$$

Což po sečtení obou vzdáleností činí  $d_{C-H} = 10.89 \cdot 10^{-11} m$  a odpovídá experimentálně naměřené hodnotě délky vazby C-H u molekuly benzenu [14]  $d_{exp} = 10.84 \cdot 10^{-11} m$ .



**Obr. 15.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti elektronů  $d_H$  pomocí rovnováhy EMG sil vazby C-H modelu molekuly benzenu  $C_6H_6$ .

Vazebnou energii vazby  $C_{2p}-H_{1s}$  vyčíslíme jako rozdíl mezi energií vazby C-H a součtu vazebných (ionizačních) energií samostatných atomů uhlíku C a vodíku H, [4]:

$$W_{vaz} = W_C + W_H - W_{C-H}. \quad (34)$$

Rovnice pro určení energie vazby C-H bude mít tvar

$$W_{C-H} = 2 \cdot W_{elCC+-} + 2 \cdot W_{elCH+-} + W_{elHH+-} + W_{elHC+-} + 2 \cdot W_{ppCH++} - 2.4 \cdot W_{mgCC+-} - 2.4 \cdot W_{mgCH+-} - W_{mgHH+-} - W_{mgHC+-}. \quad (35)$$

Energii elektrického pole mezi dvěma elektrony a protonem atomu uhlíku vyčíslíme podle vztahu:

$$W_{el+-} = \frac{q_e^2}{2 \cdot 4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{d^2}{(\sqrt{d^2 + r_e^2})^3}, \quad (36)$$

$$2 \cdot W_{elCC+-} = \frac{2 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{(7.050 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(7.050 \cdot 10^{-11})^2 + (2.134 \cdot 10^{-11})^2} \right)^3} = 2.870 \cdot 10^{-18} J, \quad (37)$$

$$2 \cdot W_{elCH+-} = \frac{2 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{(7.050 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(7.050 \cdot 10^{-11})^2 + (2.650 \cdot 10^{-11})^2} \right)^3} = 2.685 \cdot 10^{-18} J. \quad (38)$$

Energii elektrického pole mezi dvěma elektrony a protonem atomu vodíku vyčíslíme:

$$W_{elHH+-} = \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{(3.840 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(3.840 \cdot 10^{-11})^2 + (2.650 \cdot 10^{-11})^2} \right)^3} = 1.675 \cdot 10^{-18} J, \quad (39)$$

$$W_{elHC+-} = \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{(3.840 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(3.840 \cdot 10^{-11})^2 + (2.134 \cdot 10^{-11})^2} \right)^3} = 2.006 \cdot 10^{-18} J. \quad (40)$$

Vyčíslení energie elektrického pole mezi oběma protony uhlíku a vodíku:

$$2 \cdot W_{ppCH++} = \frac{2 \cdot q_e^2}{2 \cdot 4 \pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_{eC} + d_{eH})}, \quad (41)$$

$$2 \cdot W_{ppCH++} = \frac{2 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{10.89 \cdot 10^{-11}} = 2.119 \cdot 10^{-18} J. \quad (42)$$

Vyčíslení energie magnetického pole mezi dvěma vazebnými elektrony a protony atomu uhlíku:

$$W_{magC+-} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot r_{eC} \cdot 2 \cdot d^2}{4\pi \left( \sqrt{d^2 + r_e^2} \right)^5}, \quad (43)$$

$$2.4 \cdot W_{magCC+-} = \frac{2.4 \cdot 4 \cdot 3.184 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.410 \cdot 10^{-26}}{4\pi} \cdot \frac{2.134 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot (7.050 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(7.050 \cdot 10^{-11})^2 + (2.134 \cdot 10^{-11})^2} \right)^5} = 4.216 \cdot 10^{-18} J, \quad (44)$$

$$2.4 \cdot W_{magCH+-} = \frac{2.4 \cdot 3.846 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.410 \cdot 10^{-26}}{4\pi} \cdot \frac{2.650 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot (7.050 \cdot 10^{-11})^2}{\left( \sqrt{(7.050 \cdot 10^{-11})^2 + (2.650 \cdot 10^{-11})^2} \right)^5} = 1.505 \cdot 10^{-18} J, \quad (45)$$

Vyčíslení energie magnetického pole mezi dvěma vazebními elektrony a protonem atomu vodíku:

$$W_{magHH+-} = \frac{3.846 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.410 \cdot 10^{-26}}{4\pi} \cdot \frac{2.650 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot (3.840 \cdot 10^{-11})^2}{\left(\sqrt{(3.840 \cdot 10^{-11})^2 + (2.650 \cdot 10^{-11})^2}\right)^5} = 1.917 \cdot 10^{-18} J$$

(46)

$$W_{magHC+-} = \frac{4 \cdot 3.184 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.410 \cdot 10^{-26}}{4\pi} \cdot \frac{2.134 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot (3.840 \cdot 10^{-11})^2}{\left(\sqrt{(3.840 \cdot 10^{-11})^2 + (2.134 \cdot 10^{-11})^2}\right)^5} = 6.907 \cdot 10^{-18} J,$$

(47)

Celková energie modelu vazby C-H je vyčíslena podle (35)

$$W_{C-H} = (11.355 - 14.545) \cdot 10^{-18} J = -3.190 \cdot 10^{-18} J,$$

(48)

$$W_{C-H} = -3.190 \cdot 10^{-18} \cdot 6.241 \cdot 10^{+18} = -19.909 eV, \text{ obr. 16, obr.17.}$$

(49)

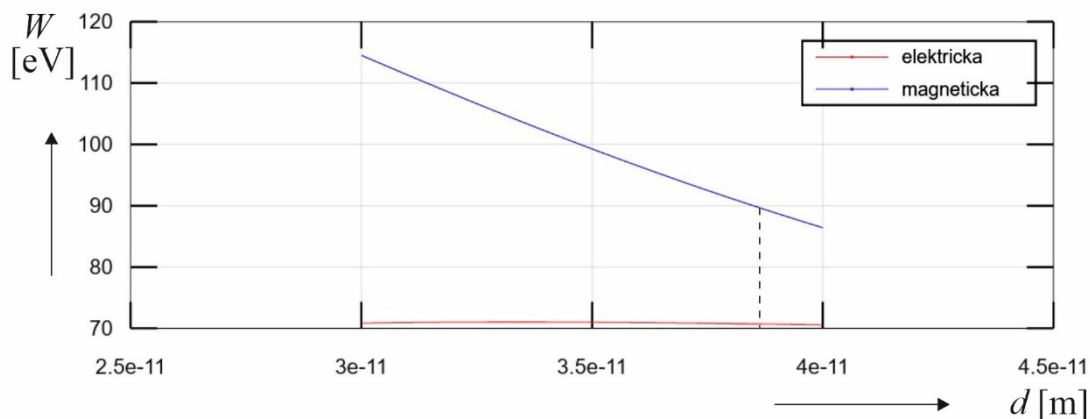
Velikost vazebné energie je dána rozdílem energií samostatného atomu uhlíku C a samostatného atomu vodíku H, které vstupovaly do reakce, a vyčíslenou energií vazby C-H podle (34)

$$W_{vaz} = W_C + W_H - W_{C-H} = 11.260 + 13.598 - 19.909 = 4.941 eV,$$

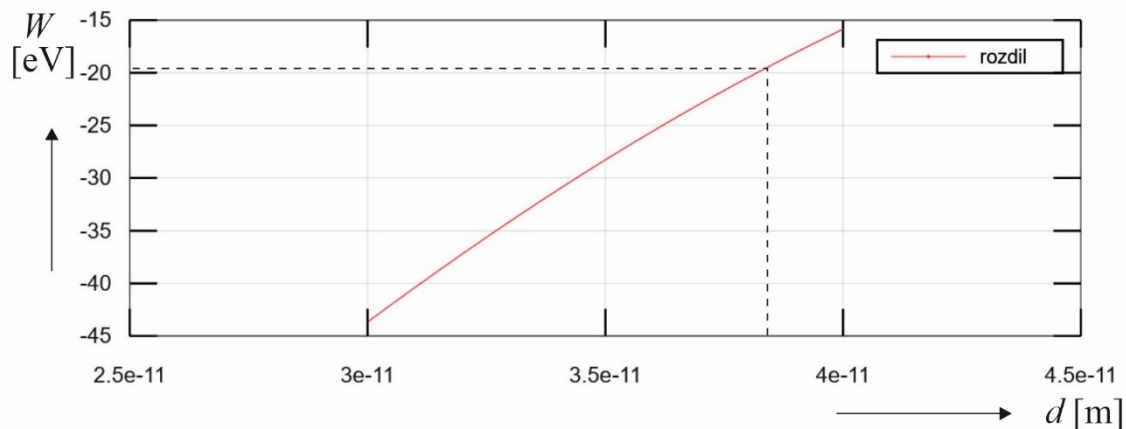
(50)

$$W_{vaz} = 4.941 \cdot 96.48 = 476.7 kJ/mol.$$

(51)



**Obr. 16.** Grafické vyjádření průběhu funkcí energií v závislosti na vzdálenosti v RT modelu vazby C-H.



**Obr. 17.** Grafické vyjádření průběhu funkce rozdílu energií vazby C-H v závislosti na vzdálenosti v RT.

Experimentálně naměřená hodnota vazebné energie C-H u molekuly benzenu je z práce [14]  $W_{vaz} = 472.2 \text{ kJ/mol}$ , což je ve velmi dobrém souladu ( $W_{vaz}=476.7 \text{ kJ/mol}$ ) s vyčíslenou hodnotou modelu molekuly benzenu podle RT.

### 4.3 Vyčíslení vzdálenosti nevazebného elektronu $2p^2$ od protonu v atomu uhlíku

Podle publikované práce modelu atomu uhlíku pomocí RT [11] je poloměr  $r_e$  a proud  $i_e$  elektronu  $2p$  atomu uhlíku C vyčíslen na velikost:

$$r_{e2p} = 2.1343 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (1),$$

$$i_{e2p} = 4.3.184 \cdot 10^{-6} \text{ A} \quad (2).$$

Dynamická rovnovážná vzdálenost elektronu  $2p$  u atomu uhlíku C je dána rovnováhou mezi elektrickou silou přitažlivou  $F_{el,z}$  a magnetickou silou odpuzivou  $F_{mg,z}$  na ose mezi prstencem protonu jádra a prstencem elektronu na společné ose [2]:

$$F_{el,z} = F_{mg,z} \quad (52)$$

Po dosazení vztahů odvozených z Coulombova zákona pro elektrickou sílu a z Biotova-Savartova zákona pro sílu magnetickou

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2 \cdot d}{\sqrt{(r_e^2 + d^2)^3}} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot 2 \cdot r_e \cdot d}{4\pi \cdot \sqrt{(r_e^2 + d^2)^5}}, \quad (53)$$

můžeme z těchto vztahů vyjádřit levitační vzdálenost  $d_1$ :

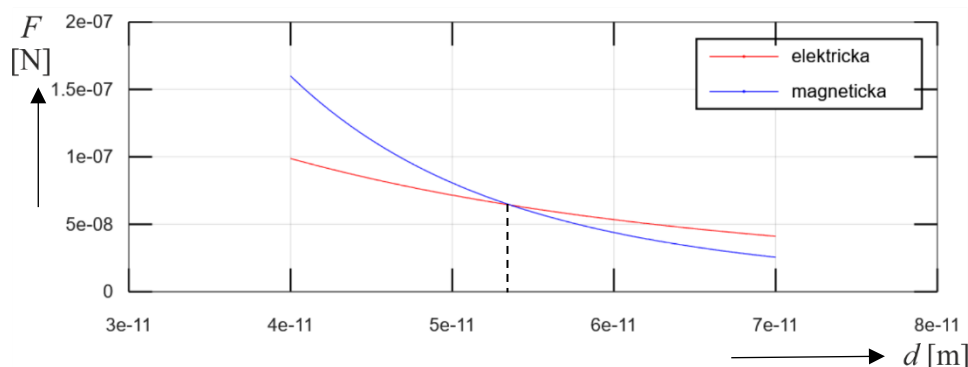
$$d_1^2 = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot \epsilon_0 \cdot 2 \cdot r_e}{q_e^2} - r_e^2, \quad (54)$$

$$d_1 = \left( \frac{4.3.18 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.41 \cdot 10^{-26} \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 2.13 \cdot 10^{-11}}{(1.602 \cdot 10^{-19})^2} - (2.13 \cdot 10^{-11})^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (55)$$

Po dosazení známých konstant a vypočtených hodnot dostaneme rovnovážnou polohu sil – levitační vzdálenost elektronu  $2p^2$  od protonu atomu uhlíku, obr. 18

$$d_1 = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}. \quad (56)$$

Tuto vzdálenost  $d_1$  můžeme předpokládat i u nevazebných elektronů modelu molekuly benzenu.



**Obr. 18.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d$  elektronu pomocí rovnováhy EMG sil elektronu  $2p$  atomu uhlíku C.

#### 4.4 Magnetické pole modelu molekuly benzenu

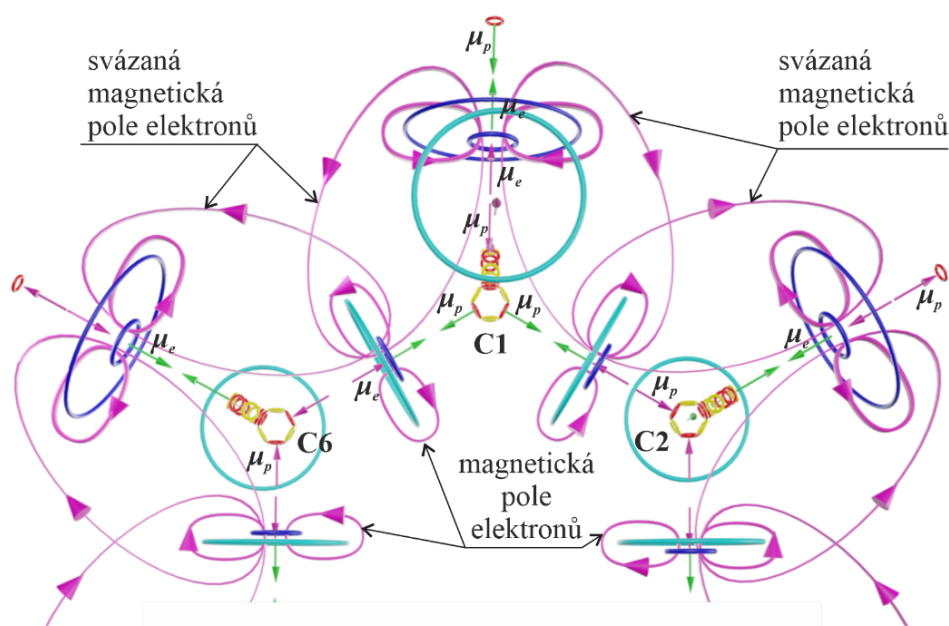
Podle RT má prstenelec elektronu i protonu své magnetické pole a svůj magnetický moment [2]. Hodnota těchto magnetických momentů je uvedena v databázi konstant NIST [7]:

$$\mu_e = -9.2847647043 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1},$$

$$\mu_p = 1.41060679736 \cdot 10^{-26} \text{ JT}^{-1}$$

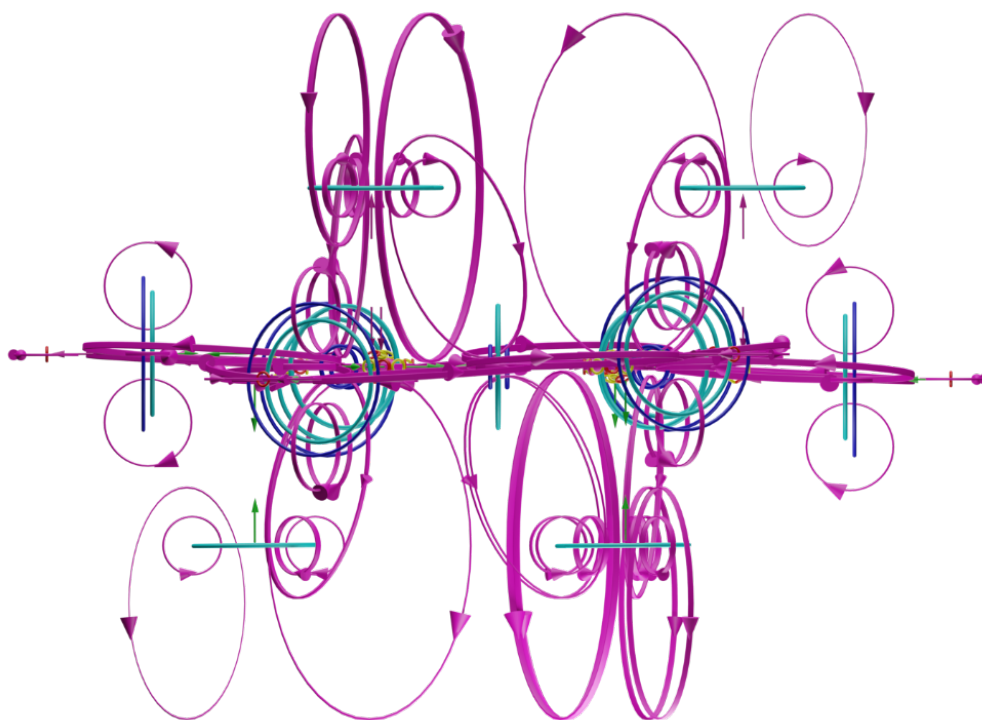
Z uvedených hodnot vidíme, že magnetický moment elektronu je téměř o tři řády větší než magnetický moment protonu, a proto je dominantním zdrojem magnetického pole, které ovlivňuje magnetické pole celé molekuly a působí na její strukturu i na vazbu mezi molekulou benzenu a ostatními molekulami.

Na obrázku obr.19 jsou schematicky znázorněna magnetická pole dvojic valenčních elektronů, která jsou provázána se sousedními magnetickými poli díky paralelnímu směru magnetických momentů. Tato provázaná magnetická pole vytvářejí přitažlivou sílu, která působí proti odpuzivé síle elektrických polí elektronů. Složka této přitažlivé síly zesiluje přitažlivou elektrickou sílu mezi vazebnými elektrony a protonem atomu uhlíku na jejich společné ose a způsobuje zkrácení vazebných vzdáleností mezi atomy uhlíku oproti jednoduché vazbě.

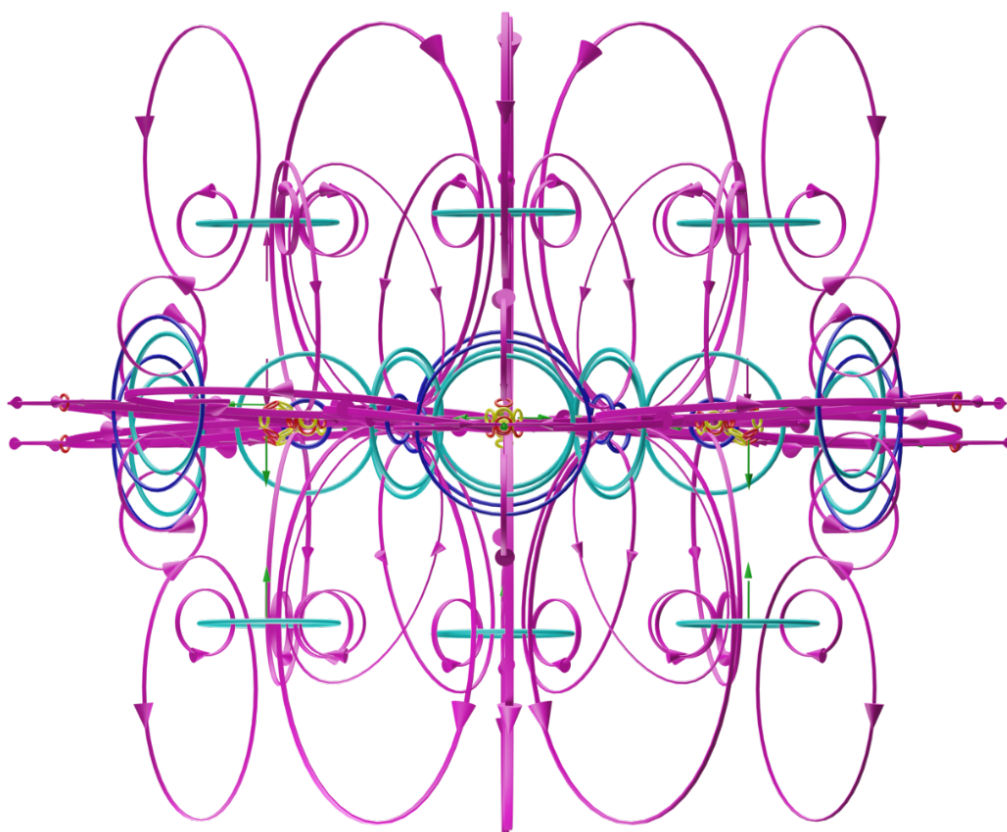


**Obr. 19.** Detail schématu provázanosti magnetických polí (fialová) v modelu molekuly benzenu podle RT.

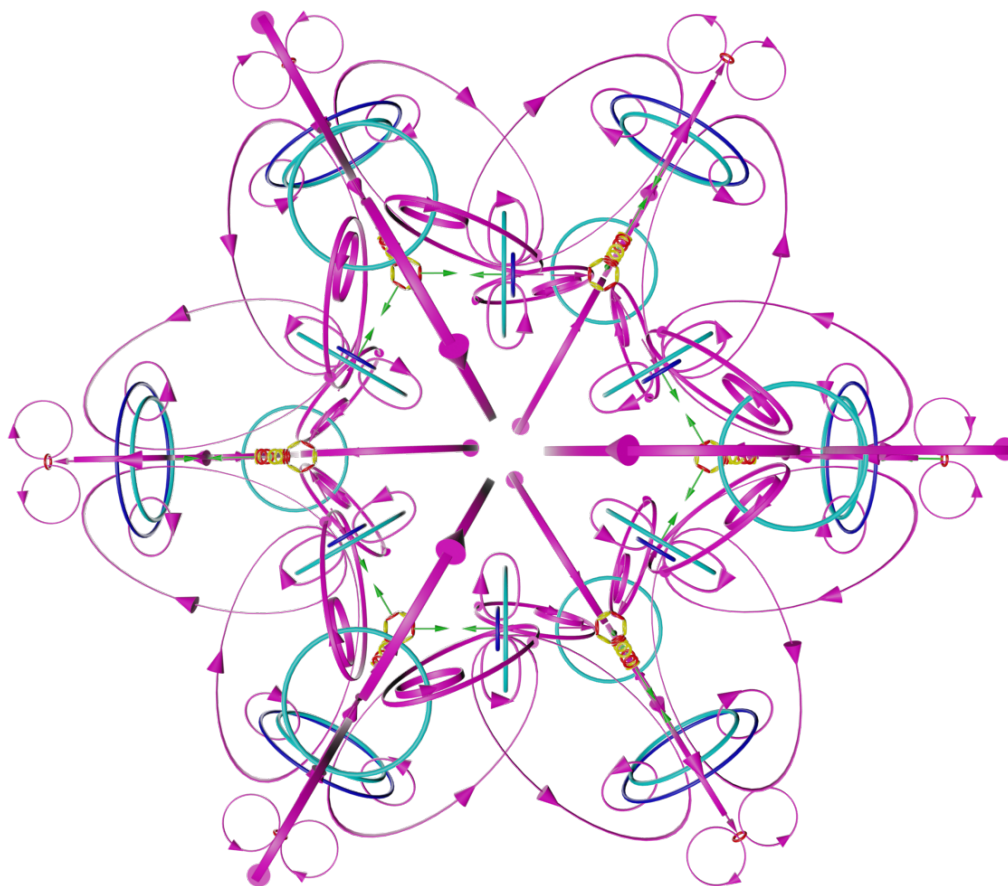
Při bočním pohledu na RT model molekuly benzenu, obr. 20, obr.21, vidíme provázanost magnetických polí nevazebných elektronů v horní a spodní části molekuly s vazebnými elektrony kovalentní vazby mezi atomy uhlíku C. Všechna tato provázaná magnetická pole mají vliv na celkový magnetický moment  $\mu_{benz}$  molekuly benzenu, obr.22.



**Obr. 20.** Schematické znázornění provázanosti magnetických polí nevazebných elektronů v horní a dolní části modelu molekuly benzenu podle RT (pohled v rovině molekuly).



**Obr. 21.** Schematické znázornění provázanosti magnetických polí nevazebných elektronů v horní a dolní části modelu molekuly benzenu podle RT (pohled v rovině molekuly).



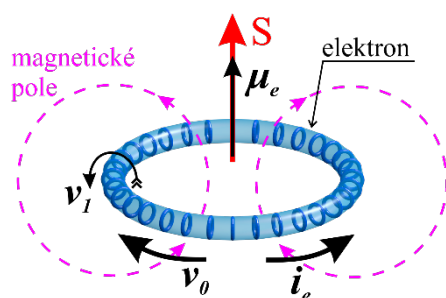
**Obr. 22.** Celkový pohled na provázanost magnetických polí molekuly benzenu podle RT.

## 5 Molekula benzenu ve vnějším magnetickém poli

Než se budeme zabývat popisem vztahů mezi magnetickým polem modelu molekuly benzenu a vnějším magnetickým polem, připomeneme si nejprve vlastnosti elektronu a jeho chování ve vnějším magnetickém poli podle práce [12].

Podle RT můžeme na model elektronu pohlížet jako na kruhovou proudovou smyčku o poloměru  $r_e$ , kterou protéká elektrický proud  $i_e$  a vytváří její magnetický moment  $\mu_e$ , jak je naznačeno v obr. 20.

$$i_e = \frac{dq_e}{dt}. \quad (57)$$

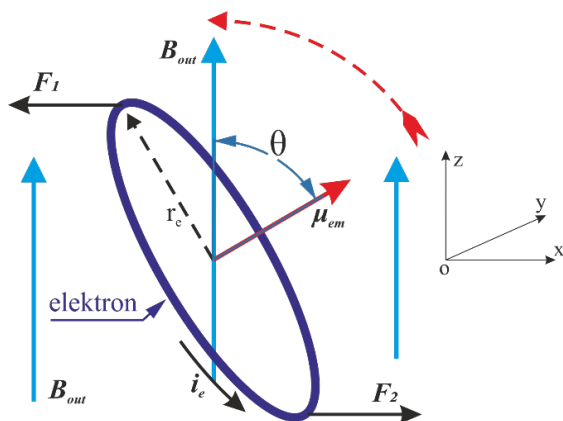


**Obr. 23.** Model elektronu podle RT.

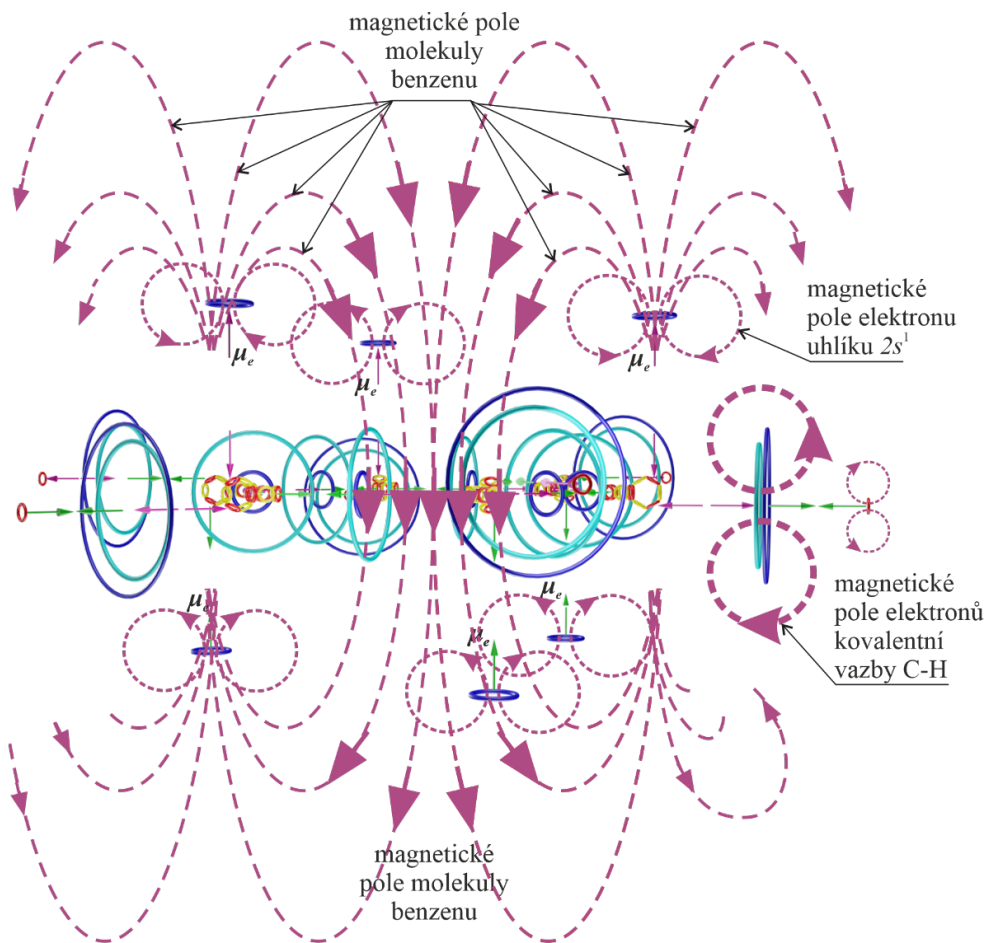
Po vložení takové smyčky do vnějšího homogenního magnetického pole (např. známé v NMR), bude na takto modelovaný elektron působit výsledná síla  $F$ , která je v případě uzavřené proudové smyčky, obr. 23, za uvažovaných okolností, nulová. Přestože je celková síla působící na uzavřenou smyčku  $F$

nulová, vytváří na opačných koncích smyčky magnetický moment  $\mu_{em}$ , který způsobuje změnu polohy smyčky, a to rotační kolem osy y. Tento moment  $\mu_{em}$  natočí trajektorii pohybujícího se elektrického náboje  $q_e$  v modelu elektronu tak, že rovina toroidu uvažovaného modelu elektronu bude kolmá k vnějšímu magnetickému poli kvantifikovaného vektorem měrného magnetického toku  $B_{out}$ . Vektor magnetického momentu modelu elektronu  $\mu_{em}$  bude mít paralelní směr s vektorem vnějšího magnetického pole s vektorem  $B_{out}$ . Síla vyvolaná pohybem elektrického náboje po toroidální ploše ve vnějším magnetickém poli je označena jako  $F_1$ ,  $F_2$  a je funkcí  $\sin\theta$ , kde  $\theta$  je úhel mezi směrem vektoru vnějšího magnetického pole s hustotou  $B_{out}$  a osou prstence, obr. 24. Jde tedy o aplikaci Faradayova indukčního zákona [12], [13] a platí

$$F_1 = -F_2. \quad (58)$$



Obr. 24. Natočení do stabilní polohy proudové smyčky modelu elektronu v magnetickém poli  $B_{out}$ .

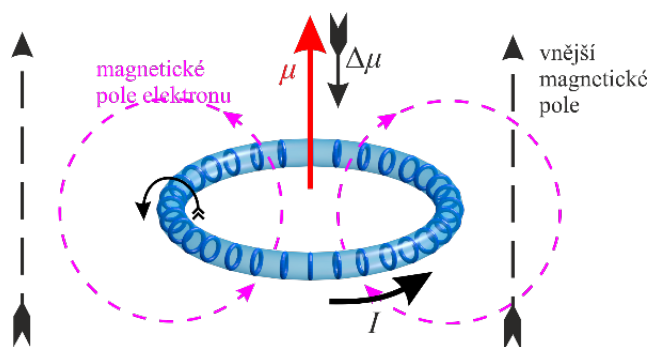


Obr. 25. Schematické znázornění rozložení magnetických polí v modelu molekuly benzenu podle RT.

Model elektronu, který se nachází ve vnějším homogenním magnetickém poli z obr. 24, se uvažuje z pohledu působení výsledných sil v rovnovážné stabilní poloze, když vektory  $\mu_e$  a  $B_{out}$  jsou rovnoběžné a míří shodným směrem.

Podle okamžitého stavu a dynamických změn modelu elektronu můžeme vyslovit předpoklad, že i molekula benzenu se bude snažit ve vnějším homogenním magnetickém poli svou polohu natočit tak, aby rovina jejího prstence byla kolmá na směr vnějšího magnetického pole. Je to dáno strukturou jejích šesti ne vazebných elektronů, které všechny mají shodný paralelní směr svých magnetických momentů  $\mu_e$  jak je patrné z obr. 7, obr. 25.

Po natočení roviny prstence molekuly benzenu kolmo ke směru vnějšího magnetického pole dojde působením vnějšího magnetického pole v odpovídajících částech modu elektronů založených na prstencové struktuře k superponování okamžitých hodnot magnetického pole, jehož výsledný směr je rozdílný od dynamicky stabilního stavu – opačný, než je směr vnějšího magnetického pole. Tím dojde ke zmenšení (obr. 26) magnetického momentu u modelů elektronů s paralelním magnetickým momentem s vnějším magnetickým polem o  $\Delta\mu$ .



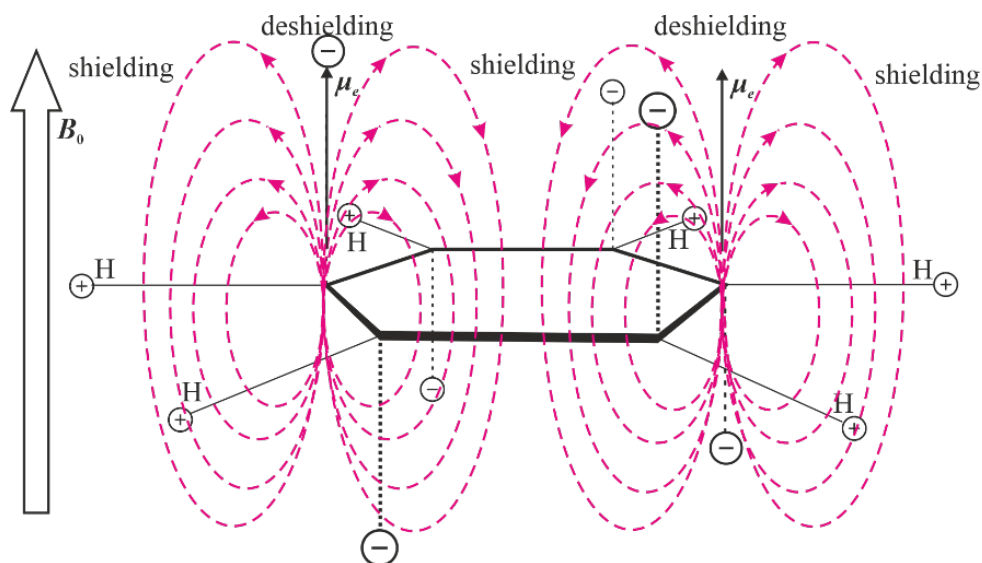
**Obr. 26.** Schematické vyjádření zmenšení magnetického momentu modelu elektronu  $\mu_e$  při paralelní orientaci s vnějším magnetickým polem.

Modely protonů svázané dynamickou rovnováhou sil se svými modely ne vazebných elektronů mají rovněž rovinu svého prstence kolmou k vnějšímu magnetickému poli, ale mají vždy opačný směr vektoru magnetického momentu. Proto působením vnějšího magnetického pole dojde v prstencové struktuře protonů k zesílení jejich magnetických momentů.

Volné valenční elektrony molekuly benzenu interagují svými magnetickými poli s vnějším magnetickým polem a ve svém blízkém okolí vytvářejí nerovnoměrné (anizotropní) magnetické pole. Magnetické momenty protonů v jádře atomů uhlíků v molekule benzenu se nacházejí jednak v oblasti působení vnějšího magnetického pole, ale i v oblasti působení magnetického pole s nimi svázaných elektronů. Tyto elektrony vytváří svým magnetickým polem bariéru (dalo by se říci „stíní“ protony) před účinkem vnějšího magnetického pole. Pokud však dojde ke zmenšení jejich magnetického momentu  $\mu_p$  působením indukce vnějšího magnetického pole  $B$ , pak dojde ke zmenšení ochrany protonů (a jejich „odstínění“). Zeslabením této ochrany dojde k silnějšímu působení vnějšího magnetického pole na protony a k ještě většímu zesílení jejich magnetických momentů  $\mu_p$ , jak je patrné z obr. 27.

Takto popsané zesílení způsobuje, že při technikách a měřeních NMR jsou protony silně odstíněné (deshielded) a mají relativně vysokou frekvenční absorpci a větší chemický posun ( $\delta=7$ ). V závislosti na poloze protonu v tomto anizotropním poli může být proton buď stíněný (menší  $\delta$ ) nebo odstíněný

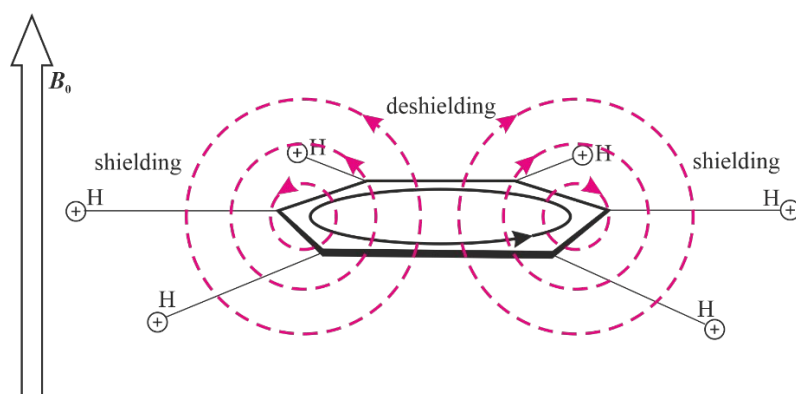
(větší  $\delta$ ). Proto  $\delta > 0$  naznačuje, že lokální magnetické pole je silnější než to, které nastavují jádra ve standardu za stejných/srovnatelných podmínek.



**Obr. 27.** Schematické znázornění magnetických polí v modelu molekuly benzenu a vytváření oblastí se stíněním a odstíněním protonů podle RT.

Tento silný chemický posun  $\delta$  proti standardům (deshielding) je podle RT mylně připisován prstencovému proudu  $i$  vytvořenému cirkulací delokalizovaných  $\pi$  – elektronů v aromatických molekulách [10], [15]. Pokud si znázorníme strukturu magnetického pole vytvořenou proudovou smyčkou rotujících delokalizovaných elektronů např. v obr. 28, pak vidíme, že v místech výskytu jader atomů uhlíku jsou siločáry magnetického pole kolmé k vnějšímu magnetickému poli  $B_0$  a s tímto polem nijak neinteragují. Proto nemohou nijak ovlivnit chemický posun  $\delta$  protonů jader atomů uhlíku C molekuly benzenu a toto vysvětlení nemá oporu ve fyzikálních zákonech elektromagnetického pole [12].

Všechny ostatní vazebné elektrony mezi atomy uhlíku C i vodíku H mají rovinu prstence kolmou k rovině molekuly benzenu, například v obr. 7. Jejich magnetické momenty  $\mu_p$  jsou proto kolmé i k vnějšímu magnetickému poli  $B$ , a proto s tímto polem nijak neinteragují.



**Obr. 28.** Schematické znázornění magnetického pole v molekule benzenu vzniklé proudovou smyčkou rotujících delokalizovaných  $\pi$  elektronů.

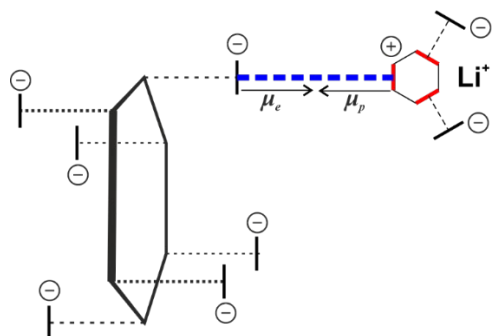
Jak je tedy patrné z předchozí úvahy, volné nevazebné elektrony atomů uhlíku C není vhodné nazývat „delokalizované“, protože tento pojem evokuje představu o volně se pohybujících neukotvených elektronech v rámci molekuly benzenu. Nevazebné elektrony jsou však podle modelu RT v dynamické rovnováze ukotveny k atomům uhlíku a pevně svázány svými elektrickými i magnetickými poli s ostatními elektrony ve struktuře molekuly benzenu, jak je patrné například v obr. 11 až obr.13. Při popisu a analýze vlastností deterministického modelu struktury molekuly benzenu nelze vystačit pouze s použitím elektrických sil (dynamické chování), ale je potřeba zapojit do modelu struktury molekuly benzenu i síly magnetických polí elektronů (tzv. elektro-magneto-hydro dynamický model [H. Kikuchi]), jejichž velikost je srovnatelná se silami elektrickými. Magnetická pole elektronů a jimi vytvářené magnetické pole v modelu celé molekuly benzenu hraje velmi důležitou roli ve vazbách mezi molekulami benzenu i jinými atomy a molekulami známých z organické chemie.

## 6 Aromatické interakce podle RT

Aromatické interakce jsou nekovalentní *intra* nebo *intermolekulární* interakce zahrnující alespoň jeden aromatický systém. Aromatické systémy jsou schopné příznivě interagovat mezi sebou navzájem i s různými typy jiných molekulárních souborů nebo iontů [16]. Aromatické interakce mají velký význam v oblastech strukturní biologie, návrhu léčiv, srovnávací/konformační analýzy, asymetrické katalýzy a oborů supramolekulární chemie [16].

Podle RT lze aromatické interakce rozdělit do tří hlavních typů:

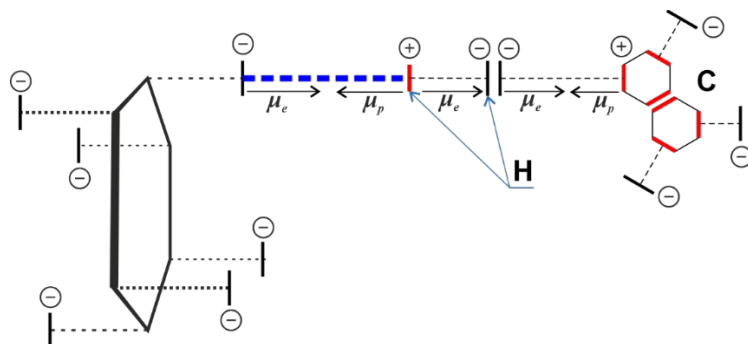
1. Nevazebný elektron benzenu – proton jádra kationtu ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , ...),



**Obr. 29.** Model struktury a magnetických momentů vazby nevazebného elektronu  $2p$  molekuly benzenu a kationtu atomu lithia  $\text{Li}^+$  podle RT.

Je to typ iontové vazby schematicky zobrazený v obr. 29, v němž přitažlivou silou je elektrická síla mezi kladným volným protonem jádra iontu atomu a nevazebným volným elektronem benzenu. Dynamická rovnováha sil mezi molekulou benzenu a iontem atomu je zajištěna odpudivou silou magnetických polí s antiparalelně orientovanými magnetickými momenty protonu  $\mu_p$  jádra iontu atomu proti nevazebnému elektronu benzenu.

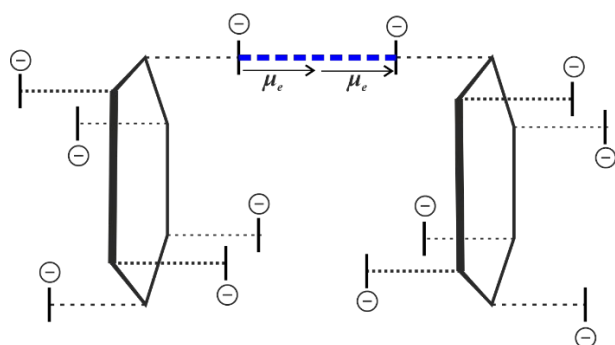
2. Nevazebný elektron benzenu – proton atomu vodíku H (-OH, -NH, -CH, ...),



**Obr. 30.** Model struktury a magnetických momentů vazby nevazebného elektronu  $2p$  molekuly benzenu a protonu atomu vodíku v molekule metanu  $\text{CH}_4$  podle RT.

Tento typ vazby v obr. 30 je typem vodíkové vazby. Dynamická rovnováha sil je zajištěna přitažlivou elektrickou silou mezi kladným protonem atomu vodíku a nevazebným volným elektronem benzenu a odpudivou silou magnetických polí s antiparalelně orientovanými magnetickými momenty  $\mu_p$  protonu atomu vodíku proti nevazebnému elektronu benzenu.

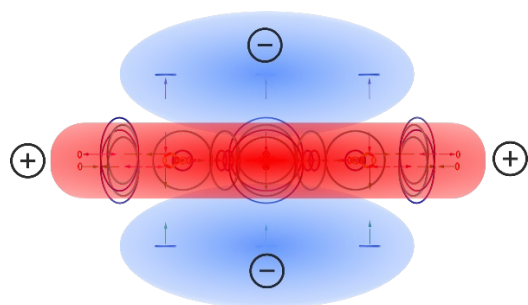
3. Nevazebný elektron benzenu – nevazebný elektron (benzen, furan, pyridin, naftalen, anion).



**Obr. 31.** Model struktury a magnetických momentů vazby nevazebných elektronů  $2p$  molekul benzenu podle RT.

Dynamická rovnováha sil mezi aromatickými molekulami zobrazeno v obr. 31, je tvořena odpudivou elektrickou silou mezi dvěma nevazebnými volnými elektrony benzenu a přitažlivou silou magnetických polí s paralelně orientovanými magnetickými momenty  $\mu_p$  obou nevazebných elektronů aromatických molekul.

Molekula benzenu vytváří svými nevazebnými elektrony a protony jader vodíku elektrický systém kvadrupólu, schematicky je zobrazeno v obr. 32.

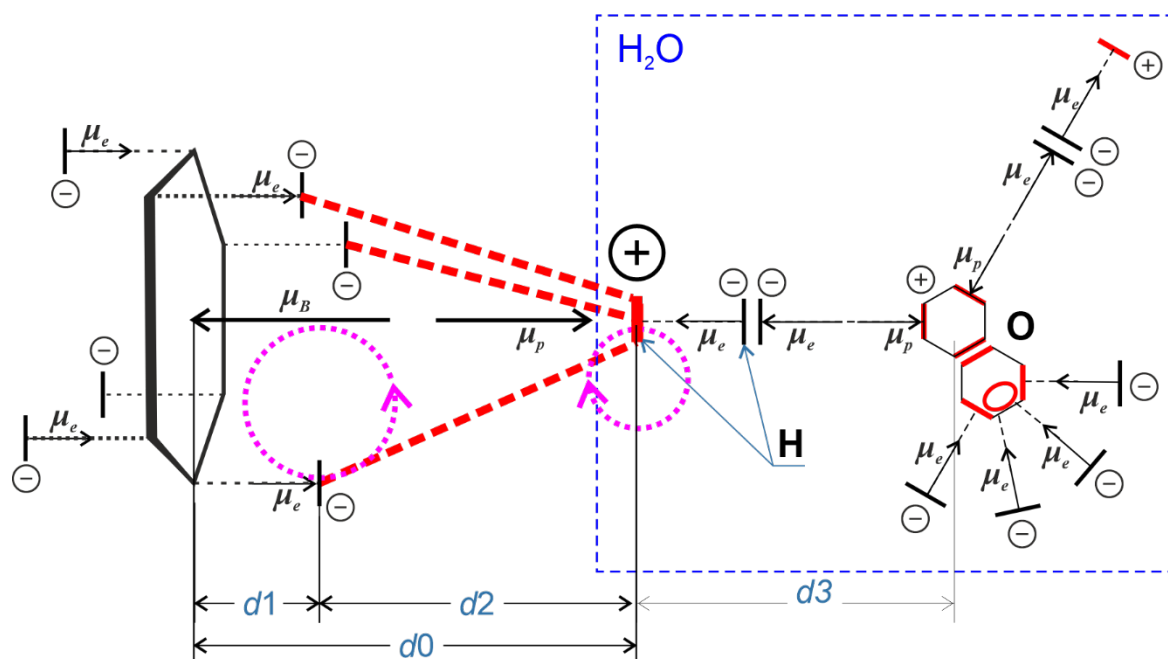


**Obr. 32.** Kvadrupól molekuly benzenu.

## 6.1 Vodíkové vazby molekul s molekulou benzenu

Magnetická pole vytvářená elektrony modelu molekuly benzenu mohou také vysvětlit možnost vzniku poměrně silné vodíkové vazby [19] mezi molekulami vody  $\text{H}_2\text{O}$  a molekulou benzenu ( $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ ) [2], kde protonovým akceptorem jsou volné ne vazebné elektrony molekuly benzenu.

Magnetická pole tvořená šesti volných elektronů v modelu struktury molekuly benzenu mohou díky paralelním magnetickým momentům  $\mu_p$  vytvářet ve středu šestiúhelníkové prstencové molekuly superponované výsledné silné magnetické pole. Toto magnetické pole vytváří ve středu šestiúhelníku jakýsi „virtuální“ magnetický moment  $\mu_B$ , jehož vektor je antiparalelní vůči vektorům magnetických momentů volných elektronů  $\mu_e$ , jak je zobrazeno na obr. 25. Tento „virtuální“ magnetický moment  $\mu_B$  ve středu šestiúhelníku molekuly má antiparalelní orientaci vůči vektoru magnetického momentu protonu  $\mu_p$  atomu vodíku H v molekule vody  $\text{H}_2\text{O}$ , a proto vytváří odpudivou sílu vůči magnetickému poli protonu atomu vodíku.



**Obr. 33.** Model orientací magnetických momentů  $\mu_p$  protonů a elektronů  $\mu_e$  ve struktuře vodíkové vazby mezi molekulou benzenu a protonem atomu vodíku v molekule vody podle RT.

Odpudivá magnetická síla protonu atomu vodíku H vůči magnetickému momentu molekuly benzenu  $\mu_B$  udržuje dynamickou rovnováhu vůči přitažlivé elektrické síle mezi protonem atomu vodíku H v molekule vody  $\text{H}_2\text{O}$  a ne vazebnými elektrony molekuly benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$ , obr. 33.

### 6.1.1 Vodíková vazba ve vazbě modelů molekul benzen – voda

Vzdálenost  $d_0$  vyčíslíme podle vztahu

$$d_0 = d_1 + d_2, \quad (59)$$

kde  $d_1 = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  (56) je vzdálenost ne vazebného elektronu atomu uhlíku v molekule benzenu obr. 32.

Vzdálenost  $d_2$  (obr. 33) získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou mezi protonem atomu vodíku v molekule vody a třemi ne vazebnými elektrony v molekule benzenu:

$$3 \cdot F_{el\ CH+-} - 3 \cdot F_{el\ ppCH++} = 3 \cdot 1.7 \cdot F_{mg\ CH+-} \quad (60)$$

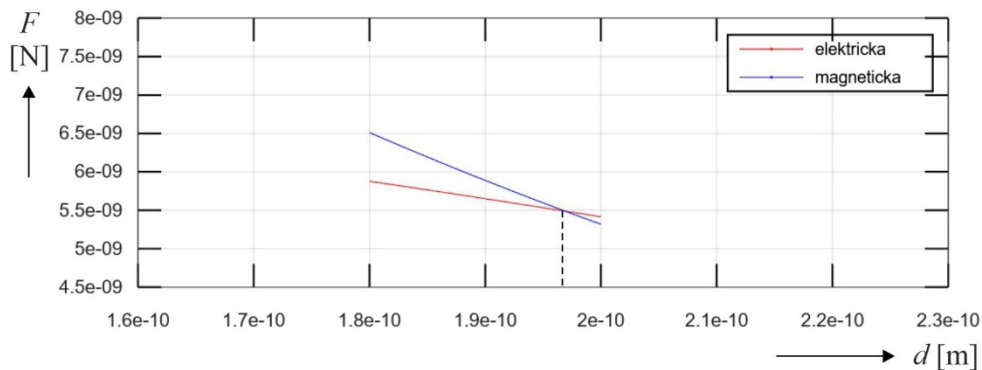
$$F_{el\ CH+-} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2 \cdot d_2}{\sqrt{(r_{e1}^2 + d_2^2)^3}}, \quad (61)$$

$$F_{el\ ppCH++} = \frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{(d_1 + d_2)^2 + r_{e1}^2}}, \quad (62)$$

$$F_{mg\ CH+-} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot 2 \cdot d_2 \cdot r_{e2}}{4\pi \left( \sqrt{d_2^2 + r_{e2}^2} \right)^5}, \quad (63)$$

kde  $i_e$  je proud elektronu  $2p$  (2),  $r_{e1} = 13.9 \cdot 10^{-11} m$  je vzdálenost středů elektronů  $2p$  od středu molekuly benzenu,  $r_{e2} = 16.0 \cdot 10^{-11} m$  je vzdálenost  $r_{e1}$  zvětšená o poloměr  $r_e$  elektronu  $2p$ ,  $\mu_p$  je magnetický moment protonu  $\mu_p$  atomu vodíku H v molekule vody  $H_2O$  a  $d_1$  (56) je vzdálenost protonu a ne vazebného elektronu v atomu uhlíku C na jejich společné ose v molekule benzenu  $C_6H_6$ . Po dosazení uvedených hodnot a známých konstant do rovnice (60) můžeme vyčíslit hodnotu  $d_2$  a zobrazit na obr. 34:

$$d_2 = 19.7 \cdot 10^{-11} m. \quad (64)$$



**Obr. 34.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  pomocí rovnováhy EMG sil ne vazebného elektronu  $2p$  atomu uhlíku C v molekule benzenu a protonu atomu vodíku v molekule vody.

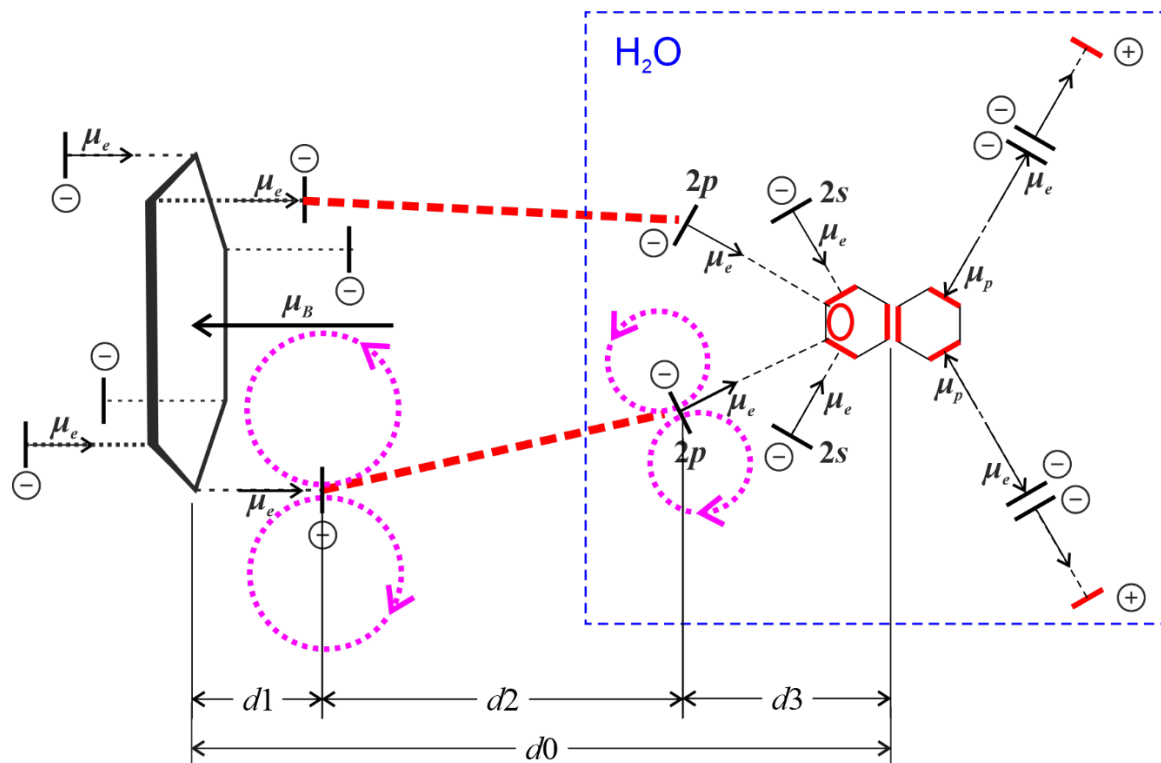
Celková vzdálenost  $d_0$  molekuly vody od molekuly benzenu podle vztahu (59) je

$$d_0 = (5.3 + 19.7) \cdot 10^{-11} m = 25.0 \cdot 10^{-11} m. \quad (65)$$

Vyčíslené hodnoty vzdálenosti  $d_0$  pro vazbu benzen – H-O podle různých metod a jejich variant se pohybují v rozmezí  $(24.2 \div 27.3) \cdot 10^{-11} m$  [17].

Vzdálenost protonu atomu vodíku od jádra atomu kyslíku v molekule vody  $d_3 = 9.58 \cdot 10^{-11} m$ , obr. 33, je hodnota zjištěná experimentálně [3].

Molekula vody  $H_2O$  se podle RT může k molekule benzenu  $C_6H_6$  vázat i svými ne vazebnými elektrony typu  $2p$ . Protože vektory magnetických momentů ne vazebných elektronů  $\mu_e$  molekuly benzenu a ne vazebných elektronů atomu kyslíku mají paralelní směr, mohou přitažlivou silou svých magnetických polí kompenzovat elektrickou odpudivou sílu elektronů, jak je zobrazeno schematicky na obr. 35.



**Obr. 35.** Model orientací magnetických momentů elektronů ve struktuře vazby mezi molekulou benzenu a elektrony atomu kyslíku v molekule vody podle RT.

Vzdálenost  $d_0$  vyčíslíme podle vztahu

$$d_0 = d_1 + d_2 + d_3, \quad (66)$$

kde  $d_1 = 5.3 \cdot 10^{-11} m$  (56) je vzdálenost ne vazebného elektronu atomu uhlíku v molekule benzenu obr. 35,  $d_2$  je vzdálenost mezi dvěma ne vazebnými elektrony  $2p$  atomu kyslíku v molekule vody a dvěma ne vazebnými elektrony  $2p$  v molekule benzenu a  $d_3 = 4.82 \cdot 10^{-11} m$  [18] je vzdálenost ne vazebného elektronu atomu kyslíku v molekule vody.

Vzdálenost  $d_2$ , obr. 35, získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou mezi dvěma ne vazebnými elektrony  $2p$  atomu kyslíku v molekule vody a dvěma ne vazebnými elektrony  $2p$  v molekule benzenu:

$$-F_{el\ BO--} + \frac{1}{2} \cdot F_{el\ BO+-} + \frac{1}{2} \cdot F_{el\ OB+-} = -2 \cdot 1.7 \cdot F_{mg\ BO--} - 1.7 \cdot F_{mg\ OB--}. \quad (67)$$

$$F_{el\ BO--} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2}{d_2^2}, \quad (68)$$

$$F_{el\ BO+-} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_1 + d_2)^2}, \quad (69)$$

$$F_{el\ OB+-} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_3 + d_2)^2}, \quad (70)$$

$$F_{mg\ BO--} = \frac{i_{eO} \cdot \mu_0 \cdot \mu_{eB} \cdot d_2 \cdot r_{eB}}{2\pi \left( \sqrt{d_2^2 + r_{eB}^2} \right)^5}, \quad (71)$$

$$F_{mg\ OB--} = \frac{i_{eB} \cdot \mu_0 \cdot \mu_{eO} \cdot d_2 \cdot r_{eO}}{2\pi \left( \sqrt{d_2^2 + r_{eO}^2} \right)^5}, \quad (72)$$

Pro určení vzdálenosti vazby  $d_2$  mezi dvěma elektrony benzenu a elektrony kyslíku, obr. 35, potřebujeme znát velikost magnetického (Ampérova) momentu elektronu  $\mu_e$ , který můžeme určit podle vztahu

$$\mu_e = i_e \cdot S. \quad (73)$$

Protože se však jedná o elektron  $2p$ , ve kterém obíhající elektrický náboj  $q$  po toroidu vytváří prostorovou spirálu, bude plocha  $S$  zvětšena 4x [2]:

$$\mu_{e2p} = i_e \cdot S = 4 \cdot i_e \cdot \pi \cdot r_e^2. \quad (74)$$

Velikost magnetického momentu  $\mu_{eB}$  ne vazebného elektronu  $2p$  v molekule benzenu vyčíslíme jako

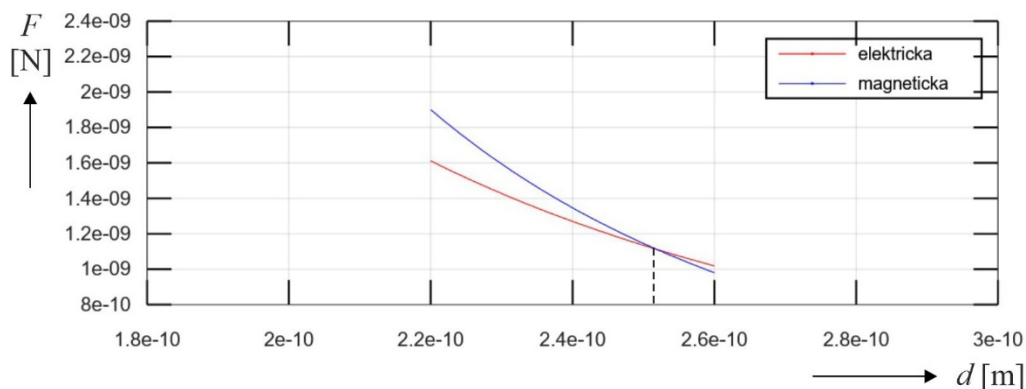
$$\mu_{eB} = 4 \cdot 4 \cdot 3.184 \cdot 10^{-6} \cdot 3.14 \cdot (2.134 \cdot 10^{-11})^2 = 1.821 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2. \quad (75)$$

Velikost magnetického momentu  $\mu_{eO}$  ne vazebného elektronu  $2p$  atomu kyslíku v molekule vody vyčíslíme:

$$\mu_{eO} = 4 \cdot 3.846 \cdot 10^{-6} \cdot 3.14 \cdot (1.324 \cdot 10^{-11})^2 = 8.468 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2. \quad (76)$$

Po dosazení uvedených hodnot a známých konstant do rovnice (67) můžeme vyčíslit hodnotu  $d_2$  a zobrazit v obr. 36.

$$d_2 = 25.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}. \quad (77)$$



**Obr. 36.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  pomocí rovnováhy EMG sil ne vazebného elektronu  $2p$  atomu uhlíku C v molekule benzenu a ne vazebného elektronu atomu kyslíku v molekule vody.

Celková vzdálenost  $d_0$  molekuly vody  $H_2O$  od molekuly benzenu  $C_6H_6$  podle vztahu (66) je

$$d_0 = (5.3 + 25.2 + 4.8) \cdot 10^{-11} m = 35.3 \cdot 10^{-11} m \quad (78)$$

Vypočítaná hodnota vzdálenosti  $d_0$  pro vazbu mezi elektrony benzenu a elektrony kyslíku molekuly vody podle metody M05-2X/6-31+G uvedená v práci [19] je  $d_0 = 35.25 \cdot 10^{-11} m$ .

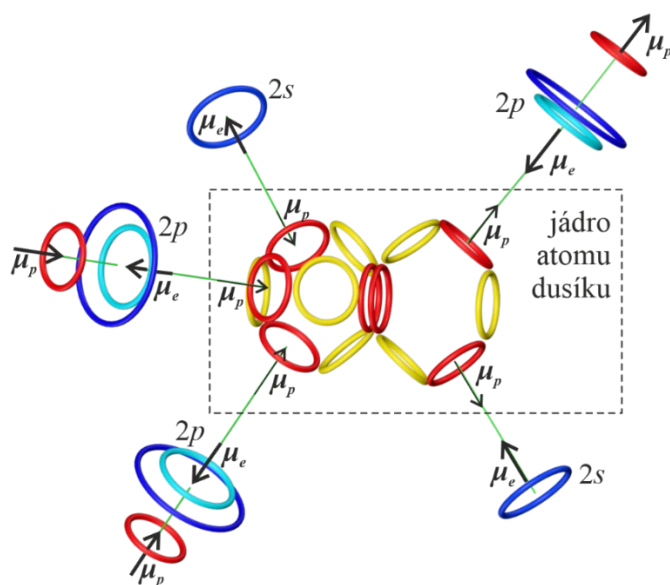
Tento typ vazby podle RT nemůže vytvářet molekula vody typu „para“ [20], protože ve své struktuře nemá dva volné ne vazebné elektrony typu  $2p$  se stejně orientovanými magnetickými momenty [20].

### 6.1.2 Vodíková vazba s $NH_3$

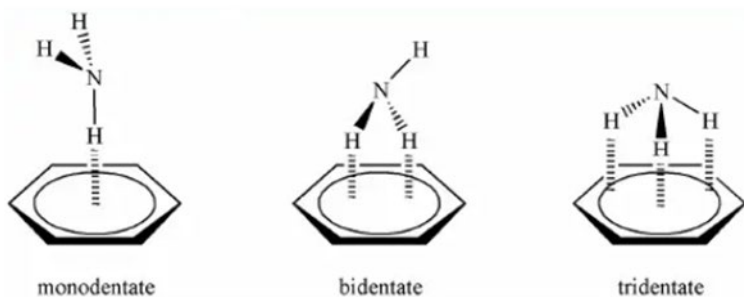
Model molekuly amoniaku  $NH_3$  (azan) podle RT obsahuje dva atomy vodíku H, jejichž magnetické momenty protonů  $\mu_p$  směřují k jádru atomu dusíku N a jeden atom vodíku H, jehož magnetický moment protonu  $\mu_p$  směřuje od jádra atomu dusíku N, jak je schematicky zachyceno v obr. 37. Z tohoto modelu vyplývá, že molekula amoniaku  $NH_3$  se podle RT může vázat s molekulou benzenu  $C_6H_6$  přes jeden nebo dva protony vodíku, nikoliv však se třemi protony, jak je znázorňováno v literatuře [16], [21] a schematicky v obr. 38, protože benzen  $C_6H_6$  má všechny tři vektory magnetických momentů ne vazebných elektronů paralelní, kdežto amoniak  $NH_3$  pouze dva.

Schematický model vazby benzenu  $C_6H_6$  s jedním atomem vodíku H molekuly amoniaku  $NH_3$  je znázorněn na obr. 39. Vzhledem k přitažlivé elektrické síle  $F_e$  mezi protonem vodíku molekuly amoniaku a třemi ne vazebnými elektrony molekuly benzenu je využita odpuzivá síla magnetického momentu celé molekuly benzenu  $\mu_B$ .

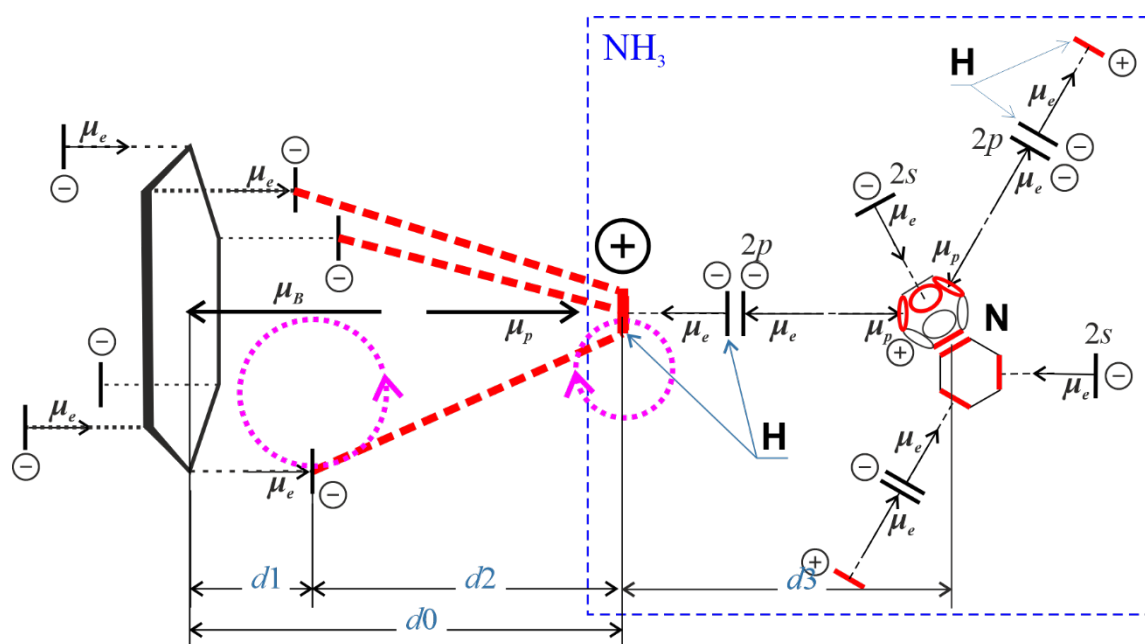
Vyjádření a vyčíslení pro vzdálenost  $d_0$  protonu atomu vodíku v molekule amoniaku  $NH_3$  od těžiště molekuly benzenu  $C_6H_6$  bude proto stejné  $d_0 = 25.0 \cdot 10^{-11} m$  vztah (65) jako u vazby benzenu  $C_6H_6$  s molekulou vody  $H_2O$  obr. 33. Vzdálenost  $d_3 = 10.1 \cdot 10^{-11} m$  [3] je však větší, což se projeví slabší interakcí (která není zahrnuta do analýzy) mezi jádrem atomu dusíku N a ne vazebnými elektrony molekuly benzenu  $C_6H_6$  obr. 39, a tím i k velmi nepatrnému zvětšení vzdálenosti  $d_2$  a snížení vazebné energie komplexu [16].



**Obr. 37.** Model struktury a magnetických momentů molekuly amoniaku  $NH_3$  podle RT.



**Obr. 38.** Schematické znázornění geometrie plynné fáze komplexu benzenu  $C_6H_6$  a amoniaku  $NH_3$  podle [16].



**Obr. 39.** Model orientací magnetických momentů protonů a elektronů ve struktuře vodíkové vazby mezi třemi ne vazebnými elektrony molekuly benzenu a protonem atomu vodíku v molekule amoniaku podle RT.

Komplex benzen  $C_6H_6$  – amoniak  $NH_3$  se podle RT může vázat také dvěma vazbami mezi protony vodíku H a elektrony molekuly benzenu  $C_6H_6$  jak je zobrazeno v obr, 40. Vzhledem k orientaci magnetických momentů protonů vodíků k orientaci magnetických momentů ne vazebných elektronů benzenu je však nutné tuto vazbu realizovat z opačné strany molekuly benzenu  $C_6H_6$  než vazbu jednoduchou.

Vzdálenost  $d_2$ , obr. 40, získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou pro dva ne vazebné elektrony  $2p$  v molekule benzenu  $C_6H_6$  a dvěma protony vodíku H v molekule amoniaku  $NH_3$  jako

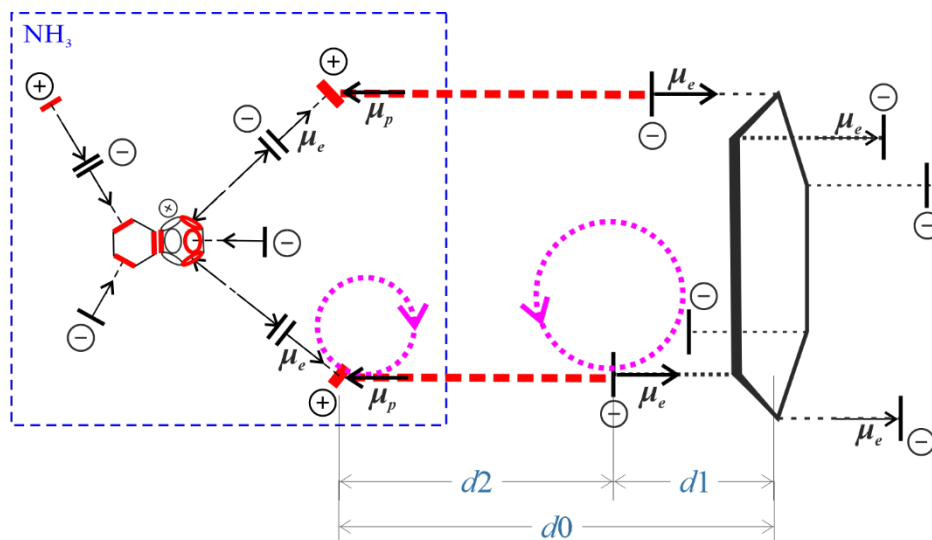
$$2 \cdot F_{el\ BA-+} - 2 \cdot F_{el\ BA++} = 2 \cdot 2 \cdot 1,7 \cdot F_{mg\ BA-+} \quad (79)$$

$$F_{el\ BA-+} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2}{d_2^2}, \quad (80)$$

$$F_{el\ BA^{++}} = \frac{q_e^2}{7\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_1 + d_2)^2}, \quad (81)$$

$$F_{mg\ BA^{-+}} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot d_2 \cdot r_{e2}}{2\pi(\sqrt{d_2^2 + r_{e2}^2})^5}, \quad (82)$$

kde  $r_{e2} = 13.9 \cdot 10^{-11} m$  je virtuální poloměr kružnice, na které leží tři nevázané elektrony molekuly benzenu  $C_6H_6$ .

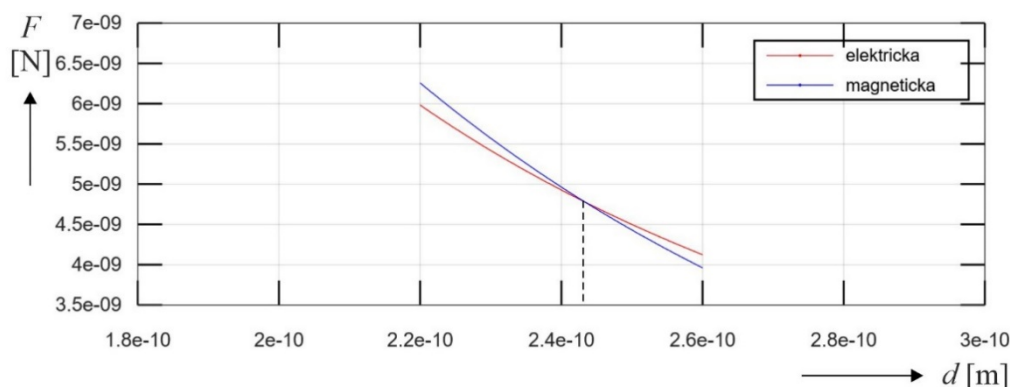


**Obr. 40.** Model orientací magnetických momentů protonů a elektronů ve struktuře vodíkové vazby mezi dvěma nevázanými elektrony molekuly benzenu a dvěma protony atomů vodíku v molekule amoniaku podle RT.

Po dosazení uvedených hodnot a známých konstant do rovnice (79) můžeme vyčíslit hodnotu  $d_2$ , obr. 41,

$$d_2 = 24.3 \cdot 10^{-11} m. \quad (83)$$

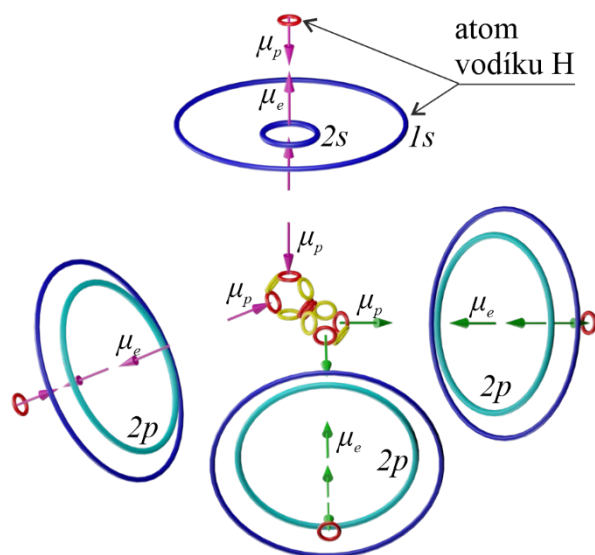
Experimentálně zjištěná vzdálenost tohoto typu vazby není v dostupné literatuře zatím uvedena.



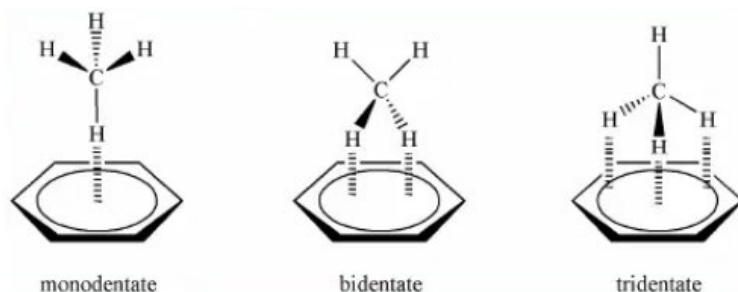
**Obr. 41.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  pomocí rovnováhy EMG sil nevázaného elektronu  $2p$  atomu uhlíku C v molekule benzenu a protonu atomu vodíku v molekule amoniaku podle RT.

### 6.1.3 Vodíková vazba benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> s CH<sub>4</sub>

Model molekuly metanu CH<sub>4</sub> podle RT obsahuje dva atomy vodíku H, jejichž magnetické momenty protonů  $\mu_p$  směřují k jádru atomu uhlíku a dva atomy vodíku H, jejichž magnetické momenty protonů  $\mu_p$  směřují od jádra atomu uhlíku, obr. 42. Z tohoto modelu vyplývá, že molekula metanu CH<sub>4</sub> se podle RT může vázat s molekulou benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> přes jeden nebo dva protony vodíku H, nikoliv však se třemi protony, jak je znázorňováno v literatuře [16] [21] a schematicky zobrazeno v obr. 43.



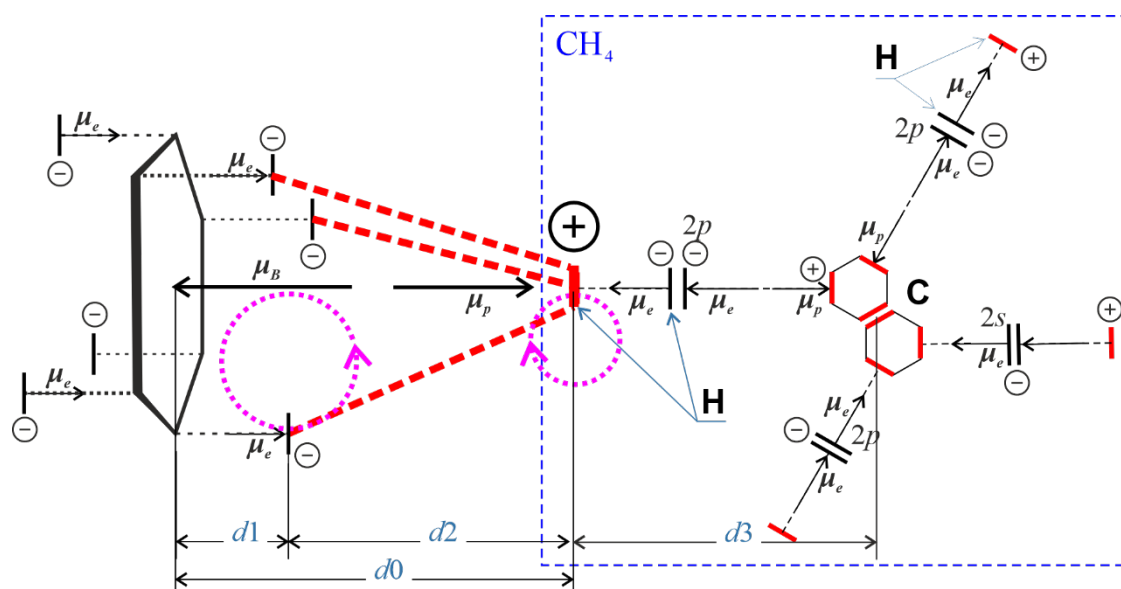
Obr. 42. Model struktury molekuly metanu CH<sub>4</sub> podle RT.



Obr. 43. Schematické znázornění geometrie plynné fáze komplexu benzenu a amoniaku podle [17].

Schematický model vazby benzenu s jedním atomem vodíku H molekuly metanu CH<sub>4</sub> je znázorněn na obr. 44. V opačném směru přitažlivé elektrické síly mezi protonem vodíku H molekuly metanu CH<sub>4</sub> a třemi ne vazebnými elektrony molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> působí odpudivá síla magnetického momentu celé molekuly benzenu  $\mu_B$ .

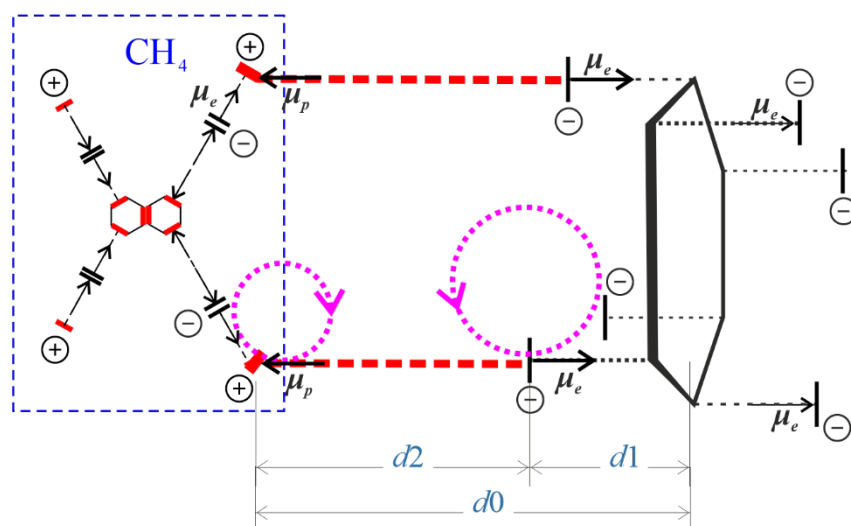
Vyčíslení pro vzdálenost  $d_0$  protonu atomu vodíku H v molekule metanu CH<sub>4</sub> od těžiště molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bude proto stejné  $d_0 = 25.0 \cdot 10^{11} m$  (65) jako u vazby benzenu s molekulou vody v obr. 33. Vzdálenost  $d_3 = 10.9 \cdot 10^{11} m$  [3] je pro vazbu benzenu a metanu však větší než u modelu molekuly vody i u molekuly amoniaku. To se projeví nepatrně slabší interakcí (která není zahrnuta do analýz) mezi jádrem atomu uhlíku C a ne vazebnými elektrony molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> v obr. 44, a tím i k velmi nepatrnému zvětšení vzdálenosti  $d_2$  a snížení vazebné energie komplexu [16].



**Obr. 44.** Schéma modelu struktury jednoduché vazby plynné fáze molekuly benzenu a molekuly metanu  $\text{CH}_4$  s trojnásobnou vodíkovou vazbou podle RT.

Podobně jako komplex benzen  $\text{C}_6\text{H}_6$  – amoniak  $\text{NH}_3$  se podle RT může také komplex benzen  $\text{C}_6\text{H}_6$ –metan  $\text{CH}_4$  vázat dvěma vazbami mezi protony vodíku a elektrony molekuly benzenu podle schéma z obr, 45. Vzhledem k orientaci obou dvojic magnetických momentů protonů  $\mu_p$  vodíků k orientaci magnetických momentů ne vazebných elektronů benzenu je možné tuto vazbu realizovat z obou stran molekuly benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

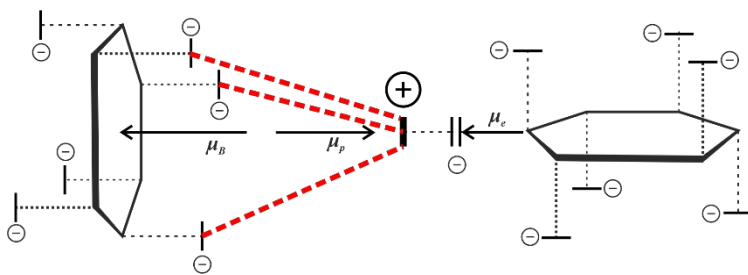
Vzdálenost  $d_2$  podle obr. 45 získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou mezi dvěma ne vazebnými elektrony  $2p$  v molekule benzenu a dvěma protony vodíku v molekule metanu  $\text{CH}_4$ :



**Obr. 45.** Model orientací magnetických momentů protonů a elektronů ve struktuře vodíkové vazby mezi dvěma ne vazebnými elektrony molekuly benzenu a dvěma protony atomů vodíku v molekule metanu podle RT.

Vzdálenost  $d_2 = 24.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  můžeme uvažovat stejnou jako u vazby s molekulou amoniaku podle vztahu (83).





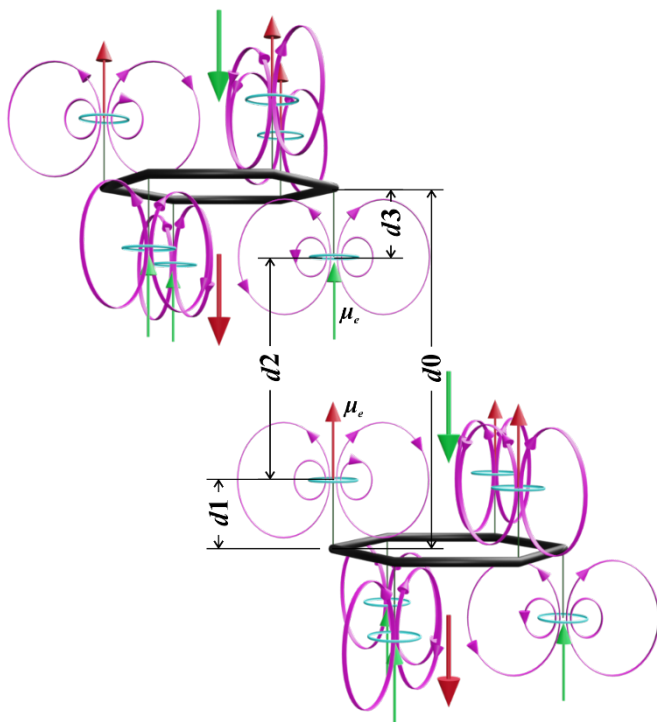
**Obr. 48.** Schematické zobrazení modelu benzenového dimeru typu TS podle prstencové teorie [2].

### 6.2.1 Analýza a vyčíslení vzdáleností ve vazbě dimeru benzenu typu PD

Vzdálenost  $d_0$  vyčíslíme podle vztahu

$$d_0 = d_1 + d_2 + d_3, \quad (84)$$

kde  $d_1 = d_3 = 5.3 \cdot 10^{-11} m$  podle (56) je vzdálenost nevázebného elektronu atomu uhlíku v molekule benzenu, obr. 49,  $d_2$  je vzdálenost mezi dvěma nevázebnými elektrony  $2p$  v molekulách benzenu.



**Obr. 49.** Schematické znázornění magnetických polí nevázebných elektronů  $2p$  modelu molekul benzenu typu PD, jejich vektory magnetických momentů a vzdáleností podle RT [2].

Vzdálenost  $d_2$  získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou mezi dvěma nevázebnými elektrony  $2p$  v molekulách benzenu.

Pro určení vzdálenosti vazby  $d_2$  mezi dvěma elektrony benzenového dimeru, obr. 49, potřebujeme znát velikost magnetického plošného (Ampérova) momentu elektronu  $\mu_e$ , který můžeme určit podle vztahu

$$\mu_e = I_e \cdot S. \quad (85)$$

Protože se však jedná o elektron  $2p$ , ve kterém pohybující se (obíhající) elektrický náboj po toroidu vytváří prostorovou spirálu, bude plocha  $S$  zvětšena 4x, jak bylo například ukázáno v práci [2]:

$$\mu_{e2p} = I_e \cdot 4 \cdot S = 4 \cdot I_e \cdot \pi \cdot r_e^2, \quad (86)$$

$$\mu_{e2p} = 4 \cdot 3.184 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot (2.134 \cdot 10^{-11})^2 = 1.821 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2. \quad (87)$$

Pro vysvětlení rovnovážného stavu vazby mezi elektrony dvou molekul benzenu nebo vazeb s ostatními atomy, ionty nebo molekulami si nevystačíme pouze s elektrickými silami jejich elektrických polí. Proto teorie Hunter-Sanders [22], která zcela opomíjí působení sil původem magnetického pole, je nedostačující pro objasnění přitažlivých a odpuzivých sil ve výše uvedených vazbách.

Podle RT [2] je dynamická rovnovážná vzdálenost mezi dvěma elektrony  $2p$  u dimeru benzenu dána rovnováhou mezi elektrickou silou odpuzivou  $F_{el,ee--}$ , elektrickou silou přitažlivou  $F_{el,pe+-}$  mezi protonem atomu uhlíku C v molekule benzenu  $C_6H_6$  a nevazebným elektronem  $2p$  atomu uhlíku ve druhé molekule benzenu a magnetickou silou přitažlivou  $F_{mg,ee--}$  mezi prstenci obou elektronů na společné ose [2]:

$$-F_{el,ee--} + 2 \cdot F_{el,pe+-} = -2 \cdot 4 \cdot 1.7 \cdot F_{mg,ee--}. \quad (88)$$

$$F_{el,ee--} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2 \cdot d_2}{\sqrt{(r_e^2 + d_2^2)^3}}, \quad (89)$$

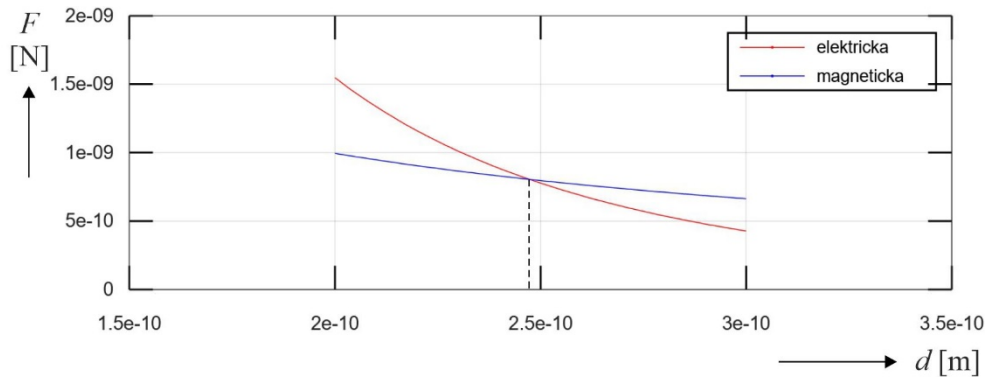
$$F_{el,pe+-} = \frac{q_e^2}{7\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_2 + d_1)^2}, \quad (90)$$

$$F_{mg,ee--} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{e2}}{d_2}, \quad (91)$$

kde poloměr  $r_{e2} = 13.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  představuje virtuální poloměr magnetického dipólu molekuly benzenu.

Magnetická síla  $F_m$  byla korigována na základě provázanosti magnetických polí mezi elektrony benzenu, obr. 18- obr. 20. Po dosazení známých konstant a vypočtených hodnot (56) dostaneme dynamickou rovnovážnou polohu sil a můžeme vyčíslit vzdálenost mezi dvěma elektrony  $2p$  benzenového dimeru, obr. 50:

$$d_2 = 2.47 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (92)$$



**Obr. 50.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  mezi ne vazebnými elektrony dimeru benzenu typu PD pomocí rovnováhy EMG sil elektronů  $2p$  atomů uhlíků C, relace (88).

Celková vzdálenost  $d_0$  podle vztahu (84) bude

$$d_0 = (5.3 + 24.7 + 5.3) \cdot 10^{-11} = 35.3 \cdot 10^{-11} m, \quad (93)$$

což je ve shodě s vysoce přesně vyčíslenou hodnotou  $d_0 = 35.33 \cdot 10^{-11} m$  uvedenou v tabulkách výpočtů na potenciální energetický povrch dimeru benzenu, [23].

### 6.2.2 Vyčíslení vzdáleností ve vazbě dimeru benzenu typu PD2

Další možností vazby podle RT je vazba PD2 dvou dvojic ne vazebných elektronů  $2p$  podle obr 47.

Vzdálenost  $d_0$  vyčíslíme podle vztahu

$$d_0 = d_1 + d_2 + d_3, \quad (94)$$

kde  $d_1 = d_3 = 5.3 \cdot 10^{-11} m$  podle (56) je vzdálenost ne vazebného elektronu atomu uhlíku v molekule benzenu, obr. 45,  $d_2$  je vzdálenost mezi dvojicí dvou ne vazebných elektronů  $2p$  v molekulách benzenu.

Vzdálenost  $d_2$  získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou mezi dvojicí dvou ne vazebných elektronů  $2p$  v molekulách benzenu:

$$-2 \cdot F_{el\ ee--} + 4 \cdot F_{el\ pe+-} = -2 \cdot 8 \cdot 1.7 \cdot F_{mg\ ee--}, \quad (95)$$

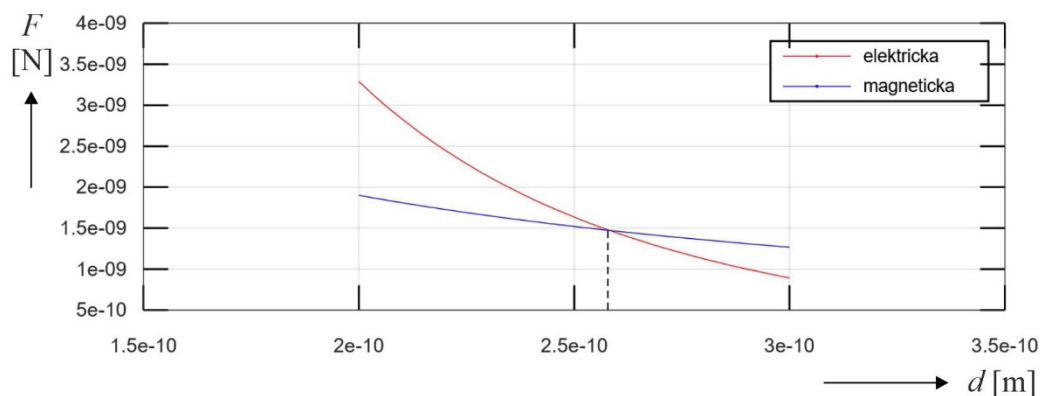
$$\text{kde } F_{el\ ee--} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{d_2^2}, \quad (96)$$

$$F_{el\ pe+-} = \frac{q_e^2}{7\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_2 + d_1)^2}, \quad (97)$$

$$F_{mg\ ee--} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{e2}}{d_2}. \quad (98)$$

Po dosazení známých konstant a vypočtených hodnot (56) dostaneme rovnovážnou polohu sil a můžeme vyčíslit vzdálenost mezi dvěma elektrony  $2p$  benzenového dimeru typu PD2, obr. 51:

$$d_2 = 2.58 \cdot 10^{-10} m \quad (99)$$



**Obr. 51.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  mezi nevázebnými elektrony dimeru benzeny typu PD2 pomocí rovnováhy EMG sil elektronů  $2p$  atomů uhlíků C, relace (95).

Celková vzdálenost  $d_0$  podle vztahu (94) bude

$$d_0 = (5.3 + 25.8 + 5.3) \cdot 10^{-11} = 36.4 \cdot 10^{-11} m, \quad (100)$$

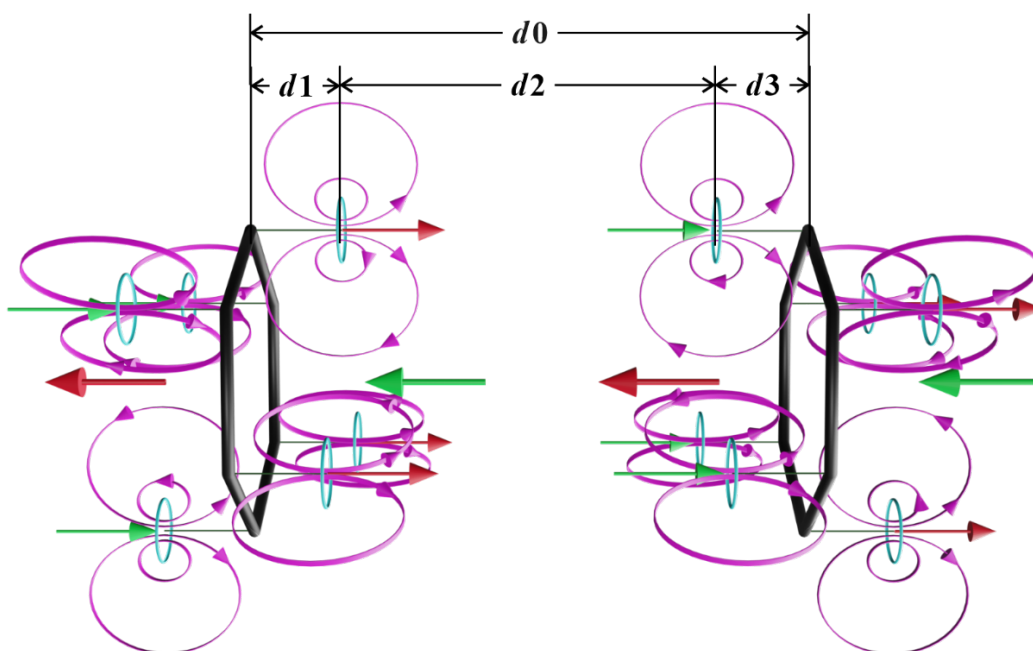
což je větší vzdálenost než u dimeru benzeny typu PD v důsledku silnějšího elektrického odpuzování dvou dvojic nevázebných elektronů.

### 6.2.3 Vyčíslení vzdáleností ve vazbě dimeru benzeny typu S

Vzdálenost  $d_0$ , obr. 52, vyčíslíme podle vztahu

$$d_0 = d_1 + d_2 + d_3, \quad (101)$$

kde  $d_1 = d_3 = 5.3 \cdot 10^{-11} m$  (56) je vzdálenost nevázebného elektronu atomu uhlíku v molekule benzeny (obr. 52),  $d_2$  je vzdálenost mezi trojicí dvou nevázebných elektronů  $2p$  v molekulách benzeny.



**Obr. 52.** Schematické znázornění magnetických polí nevázebných elektronů  $2p$  modelu molekul benzenového dimeru typu S, jejich vektory magnetických momentů a vzdáleností podle RT [2].

Vzdálenost  $d_2$  získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou mezi trojicí dvou ne vazebných elektronů  $2p$  v molekulách benzenu:

$$-3 \cdot F_{el\ ee--} + 6 \cdot F_{el\ pe+-} = -2 \cdot 3^2 \cdot 1.7 \cdot F_{mg\ ee--} \quad (102)$$

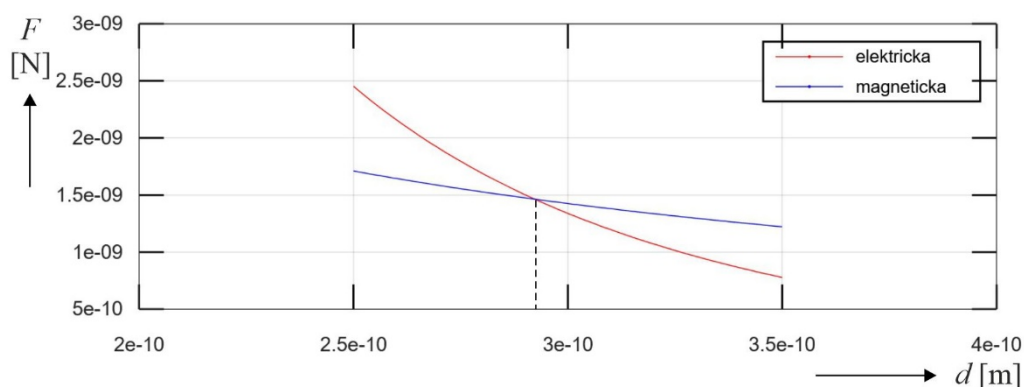
$$F_{el\ ee--} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{d_2^2}, \quad (103)$$

$$F_{el\ pe+-} = \frac{q_e^2}{7\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_2 + d_1)^2}, \quad (104)$$

$$F_{mg\ ee--} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{e2}}{d_2}, \quad (105)$$

Po dosazení známých konstant a vypočtených hodnot (56) dostaneme rovnovážnou polohu sil a můžeme vyčíslit vzdálenost mezi dvěma elektrony  $2p$  benzenového dimeru typu S, obr. 53:

$$d_2 = 2.85 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (106)$$



**Obr. 53.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  mezi ne vazebnými elektrony dimeru benzenu typu S pomocí rovnováhy EMG sil elektronů  $2p$  atomů uhlíků C (95).

Celková vzdálenost  $d_0$  podle vztahu (101) bude:

$$d_0 = (5.3 + 28.5 + 5.3) \cdot 10^{-11} = 39.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}, \quad (107)$$

což je ve shodě s vysoce přesně vyčíslenou hodnotou  $d_0 = 39.19 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  uvedenou v tabulkách výpočtů na potenciální energetický povrch dimeru benzenu [23].

S rostoucí vzdáleností  $d_0 = PD < PD2 < S = (35.3 < 36.4 < 39,1) \cdot 10^{-11} \text{ m}$  se snižuje vazebná energie mezi dimery, a proto je dimer benzenu typu S s nejnižší vazebnou energií nejméně stabilní.

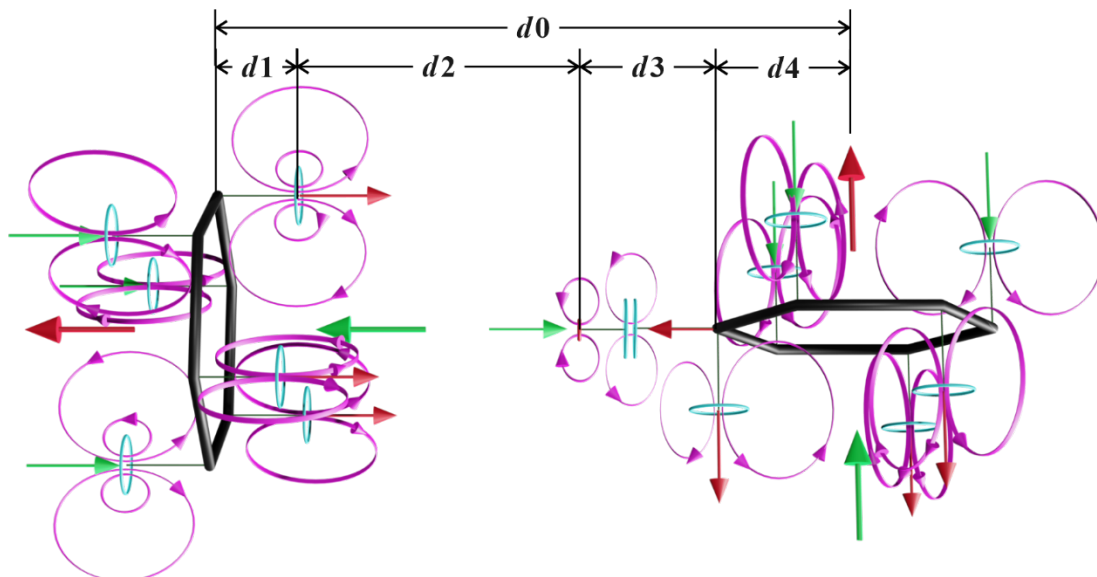
#### 6.2.4 Vyčíslení vzdáleností a energií ve vazbě TS

Vzdálenost  $d_0$ , obr. 54, vyčíslíme podle vztahu:

$$d_0 = d_1 + d_2 + d_3 + d_4, \quad (108)$$

kde  $d_1 = 5.3 \cdot 10^{-11} m$  (56) je vzdálenost nevázaného elektronu atomu uhlíku v molekule benzenu obr. 53,  $d_2$  je vzdálenost mezi nevázaným elektronem  $2p$  v molekule benzenu a protonem atomu vodíku ve druhé molekule benzenu,  $d_3 = 10.9 \cdot 10^{-11} m$  (33) je vzdálenost protonu atomu vodíku v molekule benzenu a  $d_4 = 14.0 \cdot 10^{-11} m$  (11) je vzdálenost atomu uhlíku ke středu molekuly benzenu.

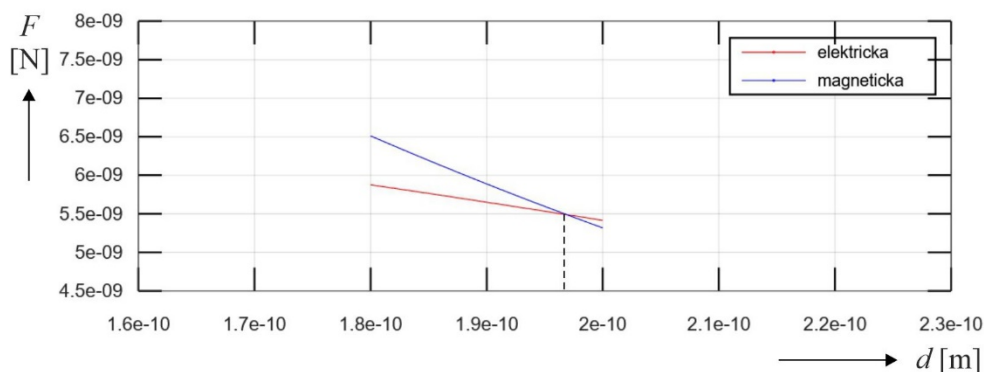
Vzdálenost  $d_2$  obr. 54 získáme ze vztahů pro rovnovážný stav mezi elektrickou a magnetickou silou mezi nevázaným elektronem  $2p$  v molekule benzenu a protonem atomu vodíku ve druhé molekule benzenu:



**Obr. 54.** Schematické znázornění magnetických polí nevázaných elektronů  $2p$  modelu molekul benzenového dimeru typu TS, jejich vektory magnetických momentů a vzdáleností podle RT [2].

Výpočet vzdálenosti  $d_2$  v obr. 54 bude stejný jako u vazby benzen – voda, podle vztahu 64:

$$d_2 = 19.7 \cdot 10^{-11} m \quad (64).$$



**Obr. 55.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  mezi nevázanými elektrony dimeru benzenu typu TS pomocí rovnováhy EMG sil elektronů  $2p$  atomů uhlíků C (64).

Celková vzdálenost  $d_0$  mezi středy molekul benzenového dimeru typu TS podle vztahu (108) bude:

$$d_0 = (5.3 + 19.7 + 10.9 + 14.0) \cdot 10^{-11} = 49.9 \cdot 10^{-11} m, \quad (109)$$

což je ve shodě s vysoce přesně vyčíslenou hodnotou  $d_0 = 49.89 \cdot 10^{-11} m$  uvedenou v tabulkách výpočtů na potenciální energetický povrch dimeru benzenu [23].

### 6.3 Nekovalentní interakce benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> s kationty a anionty

Vysvětlení rovnovážného stavu vazby mezi nevazebnými elektrony molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> a ionty atomů nebo molekul založené převážně na elektrické interakci jejich elektrických polí s využitím dalších vlivů jako přenos elektrického náboje  $q$  (charge-transfer), polarizovatelnosti  $p$ , indukovaných dipólů, disperzní síly atd., jak je uváděno v literatuře a člancích [23-27], je sdělení opomíjející magnetickou složku elektromagnetického pole a tedy sdělení diskutabilní. Bez respektování magnetických polí v modelech elementárních částic, atomů i celých molekul je analýza přibližná a ve svém důsledku pak chybí dostatečná odpudivá síla  $F_r$  v případě interakce kationtů s benzenem C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> a přitažlivá síla  $F_a$  v případě interakce aniontů s benzenem a jeho substituenty.

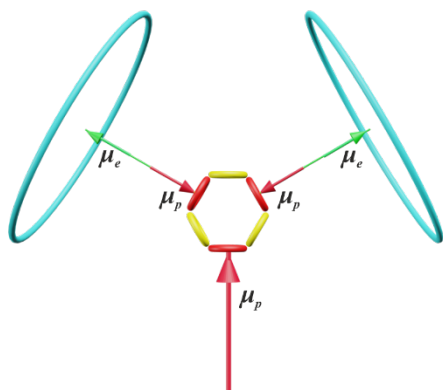
U kation- $\pi$  interakce se kation dostává do polohy nad jádro molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, nad kterým je parciální záporný elektrický náboj kvadrupólového systému tvořený třemi nevazebnými elektrony. Kation- $\pi$  interakce jsou relativně silné a mohou se srovnávat se silou vodíkových vazeb.

Z hlediska teoretických studií [28-30] založených dominantně na efektu působení elektrických sil a indukované polarizaci  $p$  [28-30] je povaha vazby anion- $\pi$  netriviální až komplikovaná a za normálních okolností by anion neměl existovat v blízkosti parciálního záporného elektrického náboje  $q$  aromatického kruhu kvadrupólového systému. Aby bylo možné využít v této vazbě převážně elektrické síly  $F_e$ , je pro konzistenci modelu nutné nastavit inverzi kvadrupólového momentu molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, a to pomocí elektronakceptorních substituentů. Teoretické studie [24-26] předpokládají, že k převrácení kvadrupólového momentu např. u hexafluorobenzenu C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> dojde z důvodů rozdílů v elektronegativitě pro vodík H a fluor F vzhledem k uhlíku C.

Podle RT [2] však fluor v této modelované vazbě nemá předpoklady ovlivnit nevazebné  $\pi$ -elektrony nad benzenovým prstencem, které zůstávají na svých rovnovážných pozicích. I když jejich elektrický náboj je menší, a to méně záporný v porovnání se zápornými elektrickými náboji elektronů substituovaného fluoru F; vůči vazbě s anionty zůstává stále záporný, a tudíž odpovídající elektrické síly jsou charakteru odpudivého. Bez připuštění/akceptování přitažlivých sil magnetických momentů elektronů není možné tuto vazbu s anionty v uvažovaném modelu korektně řešit, tedy při aplikaci pouze s elektrických sil.

#### 6.3.1 Interakce benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> s kationtem lithia Li<sup>+</sup> podle RT

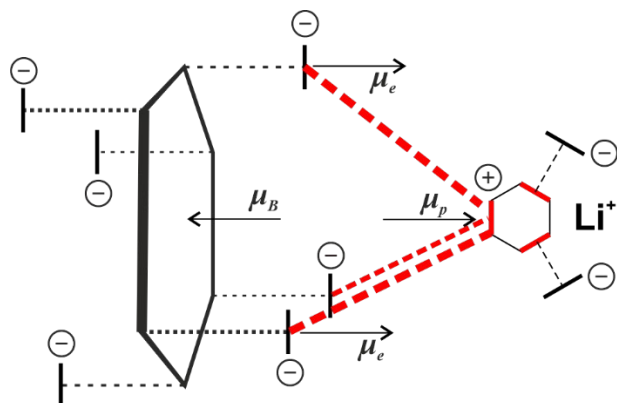
Podle RT [2] je jádro atomu lithia Li tvořeno jednoduchou globulí se třemi prstencovými protony střídavě se třemi prstencovými neutrony. Vektory magnetických momentů protonů směřují všechny směrem do globule a vektory magnetických momentů elektronů směřují všechny směrem vně objektu. Proto tato forma lithia nemůže vytvářet např. dvouatomové molekuly jako izotop <sup>7</sup>Li.



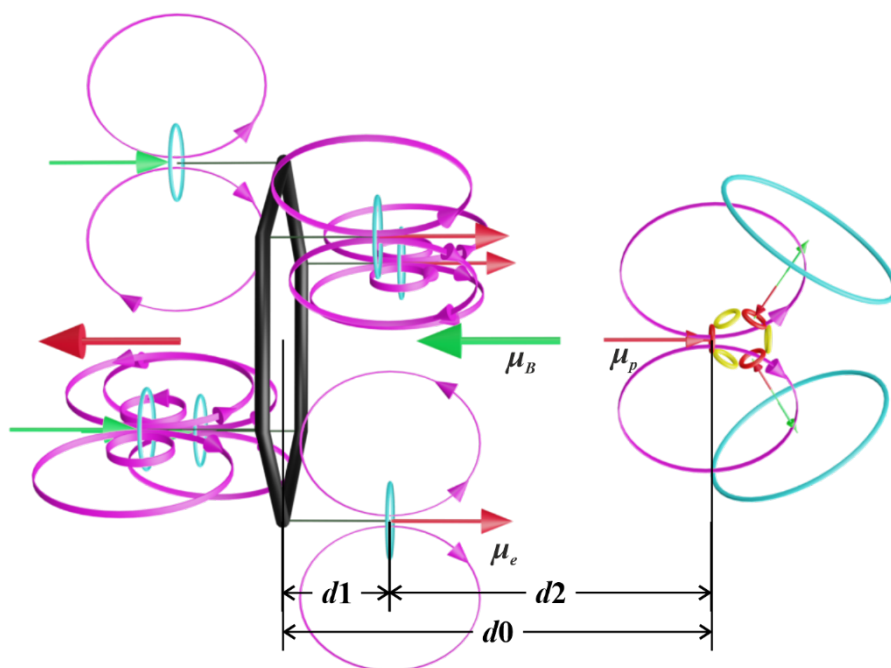
Obr. 56. Model struktury a magnetických momentů kationtu atomu lithia Li<sup>+</sup> podle RT [2].

Kation lithia  $\text{Li}^+$  vznikne odtržením elektronu  $2s$  od jádra atomu obr. 56. Ionizační energie je  $E_i = 5.39 \text{ eV}$  [3].

Volný proton jádra kationtu lithia  $\text{Li}$  je přitahován elektrickými silami  $F_a$  ke třem nevázaným elektronům molekuly benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Odpudivou sílu  $F_r$  vytváří magnetické pole protonu kationtu a magnetické pole celé molekuly benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Jejich vektory magnetických momentů  $\mu$  jsou antiparalelní, obr. 57 a obr. 58.



**Obr. 57.** Schematický model vazby a magnetických momentů kationtu atomu lithia  $\text{Li}^+$  s molekulou benzenu podle RT [2].



**Obr. 58.** Model magnetických polí a magnetických momentů vazby molekuly benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$  a kationtu atomu lithia  $\text{Li}^+$  podle RT [2].

Podle RT [2] je dynamická rovnovážná vzdálenost dána rovnováhou mezi elektrickou silou přitažlivou  $F_{el,pe+-}$  mezi protony jádra iontu lithia, elektrickou silou odpudivou  $F_{el,pp++}$  mezi protony jádra iontu lithia  $\text{Li}$  a protony atomu uhlíku  $\text{C}$  v molekule benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$  a magnetickou silou odpudivou  $F_{mg,pe+-}$  mezi magnetickým momentem molekuly benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$  a protonem jádra iontu lithia vše v ose molekuly benzenu:

$$3 \cdot 2 \cdot F_{el\ pe+-} - 3 \cdot 2 \cdot F_{el\ pp++} = 3 \cdot 1.7 \cdot F_{mg\ pe+-} \quad (110)$$

$$F_{el\ pe+-} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2 \cdot d_2}{\sqrt{(r_{e2}^2 + d_2^2)^3}}, \quad (111)$$

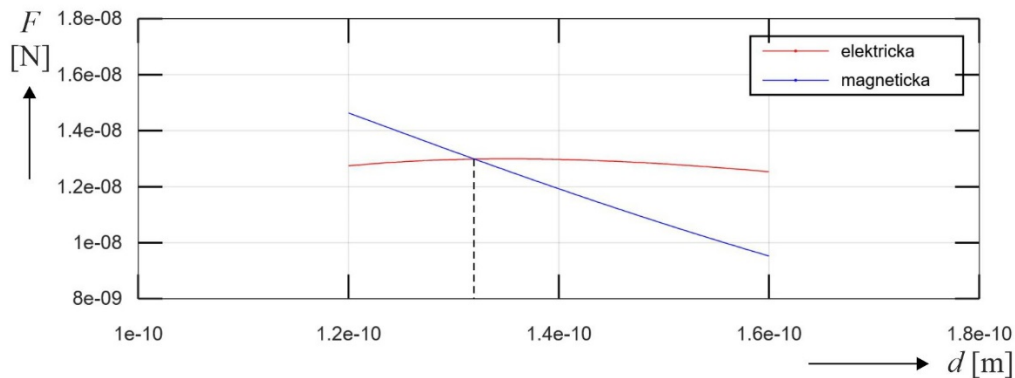
$$F_{el\ pp++} = \frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{(d_2 + d_1)^2 + r_{e2}^2}}, \quad (112)$$

$$F_{mg\ pe+-} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{r_{e2} \cdot d_2}{\sqrt{(d_2^2 + r_{e2}^2)^5}}, \quad (113)$$

kde poloměr  $r_{e2} = 13.9 \cdot 10^{-11} m$  představuje virtuální poloměr magnetického dipólu molekuly benzenu.

Magnetická síla byla korigována na základě provázanosti magnetických polí mezi elektrony benzenu obr. 17 až obr. 19. Po dosazení známých konstant a vyčíslení hodnot z relace 56 dostaneme dynamickou rovnovážnou polohu modelovaných částí pomocí sil a můžeme vyčíslit vzdálenost  $d_2$ , obr. 58, mezi elektrony  $2p$  benzenu  $C_6H_6$  a protonem jádra iontu lithia Li obr. 59:

$$d_2 = 1.32 \cdot 10^{-10} m \quad (114)$$



**Obr. 59.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  mezi neváznými elektrony benzenu a protonem iontu lithia pomocí rovnováhy EMG sil podle RT (110)

Celková vyčíslená vzdálenost  $d_0$  mezi prstencem benzenu a kationtem lithia, obr. 58, je

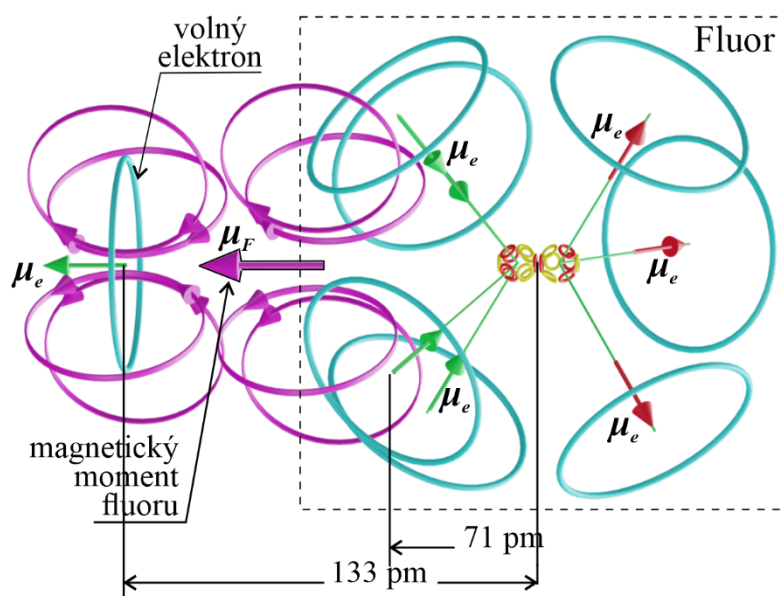
$$d_0 = d_1 + d_2 = (5.3 + 13.2) \cdot 10^{-11} = 18.5 \cdot 10^{-11} m. \quad (115)$$

Experimentálně zjištěná hodnota vzdálenosti komplexu benzen a iont lithia je  $d_0 = 1.869 \cdot 10^{-10} m$  [16], což je ve velmi dobré shodě a provedeným výpočtem.

### 6.3.2 Interakce benzenu $C_6H_6$ s aniontem fluoru $F^-$ podle RT

Také u modelu aniontu fluoru  $F^-$  se neobejdeme bez deterministického popisu struktury samotného atomu fluoru a bez akceptování vlivu magnetického pole elektronů. Jádro atomu fluoru se podle RT [2] skládá ze dvou globulí, takže vektory magnetických momentů  $\mu$  protonů u jedné globule směřují

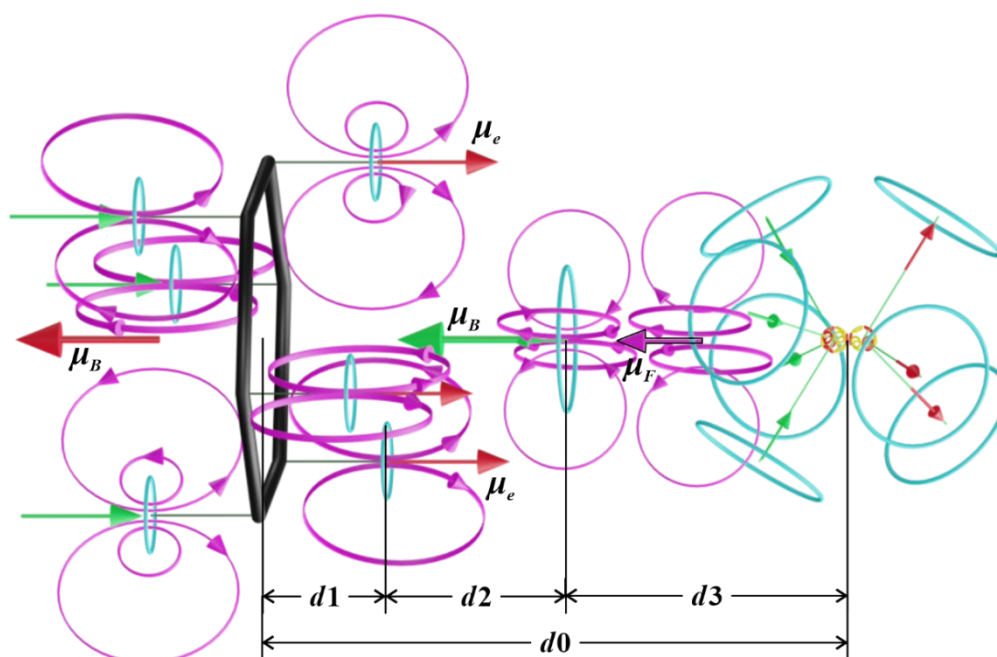
vně z prostoru globule a u druhé globule směřují vektory magnetických momentů protonů do analyzovaného prostoru. U elektronů navázaných na tyto protony jsou jejich vektory magnetických momentů  $\mu_e$  vždy antiparalelní vůči magnetickým momentům protonů obr. 60.



**Obr. 60.** Model struktury a magnetických momentů aniontu atomu fluoru  $F^-$  podle RT [2].

Čtyři vazebné elektrony, které přísluší ke stejné globuli, mají paralelní směr vektorů magnetických momentů  $\mu_e$ , a proto se navzájem odpuzují nejen na základě elektrického pole ale i z důvodů magnetického pole. Jejich elektrický potenciál je záporný a vytváří nerovnoměrný „prstenec“. V jeho středu je elektrický potenciál s minimem záporné hodnoty a vytváří tzv.  $\sigma$ -díru. Elektrický potenciál však podle RT není kladný, jak uvádí například teoretická studie [31]. V prostoru mezi elektrony však sdružením jejich magnetických polí vzniká spojené virtuální magnetické pole  $\mu_F$ , které se vyznačuje antiparalelním směrem vektoru magnetického pole vůči elektronům, které toto pole vytvářejí. Přitažlivá síla  $F_a$  tohoto magnetického pole je dostatečná, aby přitáhla volný elektron s paralelním vektorem magnetického momentu  $\mu_e$  do dynamicky rovnovážné polohy s elektrickou odpudivou silou  $F_r$  mezi elektrony atomu fluoru F a volným elektronem, obr. 60. Tímto způsobem podle RT vznikne dynamicky stabilní struktura aniontu fluoru  $F^-$ .

Pokud se takto stabilizovaný aniont fluoru dostane do blízkosti osy prstence benzenu  $C_6H_6$ , může interagovat přitažlivě s virtuálním složeným magnetickým polem molekuly benzenu ze strany prstence, kde je magnetický moment  $\mu_B$  paralelní s magnetickým momentem aniontu fluoru  $\mu_F$ . Obě magnetická pole benzenu i aniontu fluoru jsou dostatečně silná, aby udržela komplex v dynamické rovnováze proti elektrické odpudivé síle elektronů obr. 61.



**Obr. 61.** Model magnetických polí a magnetických momentů vazby molekuly benzenu a aniontu atomu fluoru  $F^-$  podle RT [2].

Podle RT je dynamická rovnovážná vzdálenost dána rovnováhou mezi elektrickou silou odpudivou  $F_{el,ee--}$  mezi elektronem aniontu fluoru  $F^-$  a třemi  $\pi$ -elektrony benzenu, elektrickou silou přitažlivou  $F_{el,pe+-}$  mezi elektronem aniontu fluoru  $F^-$  a protony atomu uhlíku v molekule benzenu a magnetickou silou přitažlivou  $F_{mg,ee--}$  mezi magnetickým momentem  $\mu$  molekuly benzenu a magnetickým momentem aniontu fluoru vše v ose molekuly benzenu:

$$-F_{el,ee--} + F_{el,pe+-} = -3 \cdot 1,7 \cdot F_{mg,ee--} \quad (116)$$

kde

$$F_{el,ee--} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2}{d^2}, \quad (117)$$

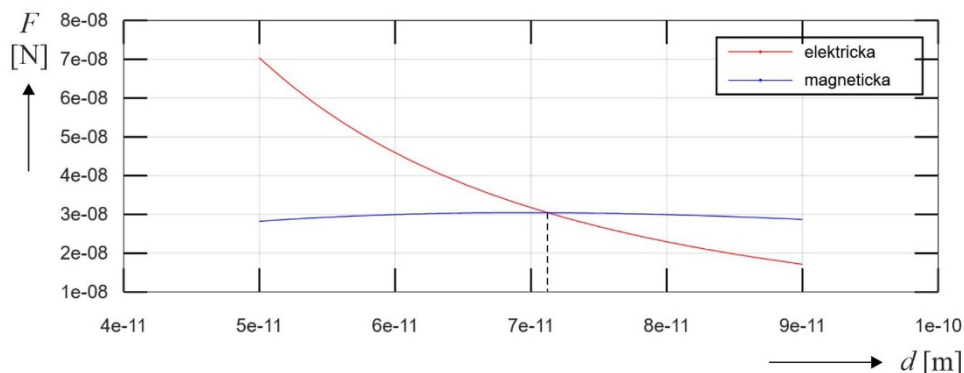
$$F_{el,pe+-} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(d_1 + d_2)^2}, \quad (118)$$

$$F_{mg,ee--} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_e}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{r_{e2} \cdot d_2}{\sqrt{(d_2^2 + r_{e2}^2)^5}}, \quad (119)$$

kde poloměr  $r_{e2} = 13,9 \cdot 10^{-11} m$  představuje virtuální poloměr magnetického dipólu molekuly benzenu,  $i_e = 4,3846 \cdot 10^{-6} A(31)$  a  $\mu_e = 1,821 \cdot 10^{-26} Am^2$  (87).

Magnetická síla byla korigována na základě provázanosti magnetických polí mezi elektrony benzenu  $C_6H_6$  obr. 17 až obr. 19. Po dosazení známých konstant a vypočtených hodnot (56) dostaneme dynamickou rovnovážnou polohu objektů ovlivněných silami a můžeme vyčíslit vzdálenost  $d_2$  obr. 61 mezi elektrony  $2p$  benzenu a elektronem aniontu fluoru obr. 62:

$$d_2 = 7,12 \cdot 10^{-11} m \quad (120)$$



**Obr. 62.** Grafické vyjádření rovnovážné vzdálenosti  $d_2$  mezi neváznými elektrony benzenu  $C_6H_6$  a elektronem aniontu fluoru pomocí rovnováhy EMG sil podle RT (116).

Celková vyčíslená vzdálenost  $d_0$  mezi prstencem benzenu a aniontem fluoru obr. 61 je

$$d_0 = d_1 + d_2 + d_3 = (5.3 + 7.1 + 13.3) \cdot 10^{-11} = 25.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}. \quad (121)$$

Experimentálně naměřená hodnota vzdálenosti  $d_0$  pro vazbu benzen  $C_6H_6$  – anion fluoru F nebyla v dostupných literárních zdrojích nalezen. Vypočítaná hodnota  $d_0$  pro vazbu hexafluorobenzenu  $C_6F_6$  s aniontem fluoru F je  $2.57 \text{ \AA}$  podle [28], nebo  $2.67 \text{ \AA}$  podle [29].

## 7 Závěr

Cílem tohoto příspěvku bylo ukázat na příkladu modelu benzenu  $C_6H_6$  důležitost magnetických polí deterministických přístupů popisu elementárních částic a jejich vektorů magnetických momentů při sestavování a analýze modelů struktur atomů a molekul a jejich vazeb s jinými atomy, ionty a molekulami. Díky modelu struktury atomu uhlíku C podle RT jsme mohli určit délku vazby C-C a vazby C-H v modelu molekuly benzenu  $C_6H_6$  a ukázat na nekonzistenci a následky použitím teorie hybridizace. Popsali jsme a objasnili strukturu a vlastnosti nevázných  $\pi$ -elektronů bez teorie delokalizace a znázornili jejich magnetická pole i magnetické pole celé molekuly benzenu  $C_6H_6$ .

S využitím akceptovaných magnetických polí v modelu, jejich vektorů magnetických momentů a magnetických sil jsme ukázali příklady nekovalentních vazeb benzenu  $C_6H_6$  a jeho  $\pi$ -elektronů s molekulami metanu, amoniaku a vody. Rozebrali jsme možnosti skládání benzenového dimeru a vazeb benzenu s kationty a anionty atomů.

Magnetická pole a jejich energie všech elementárních částic patří mezi jejich základní fyzikální vlastnosti, které kvantová mechanika neakceptuje jako fenomén vstupující do výsledného stavu modelu.

## 8 Poděkování

Poděkování patří panu prof. Ing. Pavlu Fialovi, PhD., za metodické vedení při zpracování textů.

Výzkum byl prováděn na základě dílčích cílů grantu BD 2020-2021 FEKT-S-20-6360. Analýzy a zázemí nezbytných výzkumných aktivit bylo podpořeno infrastrukturou centra excellence SIX UTEE.

## 9 Literatura

- [1] Pauling L., (1947). *General Chemistry: An Introduction to Descriptive Chemistry and Modern Chemical Theory*. W. H. Freeman.
- [2] Werner, P. (2017), *Základy modelování prstencové struktury elementárních částic*. VUT ISBN 978-80-214-5620-4., <https://www.ringtheory.eu>
- [3] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 21, August 2020, Editor: Russell D. Johnson III  
<http://cccbdb.nist.gov/>
- [4] Svoboda, J. a kol. *Organická chemie I*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, ISBN 80-7080-561-7.
- [5] Cídllová H., Mokrý Z., Valová B., *Obecná chemie*, Katedra fyziky, chemie a odborného vzdělávání, Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity
- [6] Gauss, J., Stanton, J., F., *The Equilibrium Structure of Benzene*. The Journal of Physical Chemistry A 2000 104 (13), 2865-2868, DOI: 10.1021/jp994408y.
- [7] NIST Fundamental Physical Constants, <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>
- [8] Truhlar, D. (2006). *Assessment of model chemistries for noncovalent interactions*. Journal of Chemical Theory and ....
- [9] NIST Atomic Spectra Database Lines Form: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [10] Solomons, T. W. Graham, (2011), *Organic chemistry*, index. ISBN 978-0-470-40141-5, Printed in the United States of America 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1.
- [11] Werner, P. (2021), Model atomu uhlíku. VUT ISBN.
- [12] Stratton, J. A., (1941), *Electromagnetic Theory*, McGraw-Hill, Boston, 1941
- [13] Dědek, L., Dědková, J. (2000), Elektromagnetismus. VUT ISBN 80-214-1548-7, 2000.
- [14] Luo, Y.R. (2007), *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Hoboken, NJ: CRC Press, 2007. - 1687 p., ISBN 9781420007282.
- [15] Atkins, P. and Paula, J., (2009), *Elements of Physical Chemistry*, ISBN-13: 978-1-4292-1813-9, ISBN-10: 1-4292-1813-9, Published in Great Britain by Oxford University Press
- [16] Lima, C., (2011), *Study of Aromatic Systems with Intramolecular  $\pi \cdots \pi$  Interactions*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal
- [17] Černý, J., Pitoňák, M., Riley, K. E., & Hobza, P. (2011). *Complete Basis Set Extrapolation and Hybrid Schemes for Geometry Gradients of Noncovalent Complexes*. Journal of Chemical Theory and Computation, 7(12), 3924–3934. <https://doi.org/10.1021/CT200484E>
- [18] Werner, P. (2020), *Vazebná energie jednoduchých vazeb homonukleárních molekul H, C, N, O*. UTEE FEKT VUT v Brně, ISBN 978-80-87342-25-1
- [19] Prakash, M., Samy, K. G., & Subramanian, V. (2009). *Benzene–Water (BZW n (n = 1 – 10)) Clusters*. The Journal of Physical Chemistry A, 113(50), 13845–13852.
- [20] Werner, P. (2019), *Aplikace modelování prstencové struktury elementárních částic*. VUT ISBN 978-80-87342-21-3.

- [21] Quiñonero, D., Frontera, A., Escudero, D., Ballester, P., Costa, A., & Deyà, P. M. (2008). *MP2 Study of synergistic effects between X–H/ $\pi$  (X = C,N,O) and  $\pi$ – $\pi$  interactions*. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(4-6), 385–393. <https://doi.org/10.1007/S00214-008-0416-9>
- [22] Hunter CA, Sanders JKM (1990) *J Am Chem Soc* 112:5525
- [23] Tomasz Janowski, , Peter Pulay, 2007, *High accuracy benchmark calculations on the benzene dimer potential energy surface*, *Chemical Physics Letters* 447 (2007) 27–32
- [24] Sinnokrot, M., (2004), *Highly Accurate Coupled Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer: Sandwich, T-Shaped, and Parallel-Displaced Configurations*, *J. Phys. Chem. A* 004, 108, 10200-10207
- [25] Janowski, T., & Pulay, P. (2007). *High accuracy benchmark calculations on the benzene dimer potential energy surface*. *Chemical Physics Letters*, 447(1-3), 27–32. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2007.09.003>
- [26] Brauer, B., Kesharwani, M. K., Kozuch, S., & Martin, J. M. L. (2016). *The S66x8 benchmark for noncovalent interactions revisited: explicitly correlated ab initio methods and density functional theory*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(31), 20905–20925. <https://doi.org/10.1039/C6CP00688D>
- [27] Gershon (Jan M.L.) Martin, (2016), *The S66x8 benchmark for noncovalent interactions revisited: explicitly correlated ab initio methods and density functional theory.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 20905.
- [28] Frontera, A., Quiñonero, D., & Deyà, P. M. (2011). *Cation- $\pi$  and anion- $\pi$  interactions*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(3), 440–459. <https://doi.org/10.1002/WCMS.14>
- [29] Quiñonero, D., Garau, C., Rotger, C., Frontera, A., Ballester, P., Costa, A. and Deyà, P.M. (2002), *Anion- $\pi$  Interactions: Do They Exist?*. *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 3389-3392. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020916\)41:18<3389::AID-ANIE3389>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020916)41:18<3389::AID-ANIE3389>3.0.CO;2-S)
- [30] Xiaonan, Kan & Liu, Hui & Qingyan, Pan & Li, Zhibo & Zhao, Yingjie. (2017). *Anion-  $\pi$  interactions: From concept to application*. *Chinese Chemical Letters*. 29. [10.1016/j.ccl.2017.08.042](https://doi.org/10.1016/j.ccl.2017.08.042).
- [31] Hobza, P. 2016. *Nekovalentní vazby se  $\sigma$ -dírou: halogenová, chalkogenová a pniktogenová vazba*. *Chemické listy*. 110, 5 (kvě. 2016), 371-375.

**Autor** Pavel Werner

**Vydavatel** Vysoké učení technické v Brně  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

**Název** Model molekuly benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> podle RT

**Rok vydání** 2022

**Náklad** 75

**Tisk** NOVAPRESS s.r.o.  
nám. Republiky 15  
614 00 Brno

**ISBN** 978-80-214-6045-4

