

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций  
Высшая инженерно-физическая школа

# Анализ электронного разделения в молекуле орто-фенантролина

Отчет по лабораторной работе №3, вариант 16

**Работу**

**выполнил:**

В. Х. Салманов

**Группа:**

3430302/60201

**Преподаватель:**

И. М. Соколов

Санкт-Петербург

2020

# Содержание

1. Цель работы	3
2. Постановка задачи	4
3. Теоретическая информация	4
3.1. Разделение $\pi$ - и $\sigma$ -электронов. . . . .	4
4. Результаты	5
5. Выводы	7
6. Контроль результатов	8

## 1. Цель работы

Исследование  $\sigma - \pi$  разделения МО, нахождение  $p$ -орбиталей,  $\pi$ -электронных зарядов на атомах, содержащих  $\pi$ -электроны; исследование локализации  $\pi$ -электронов.

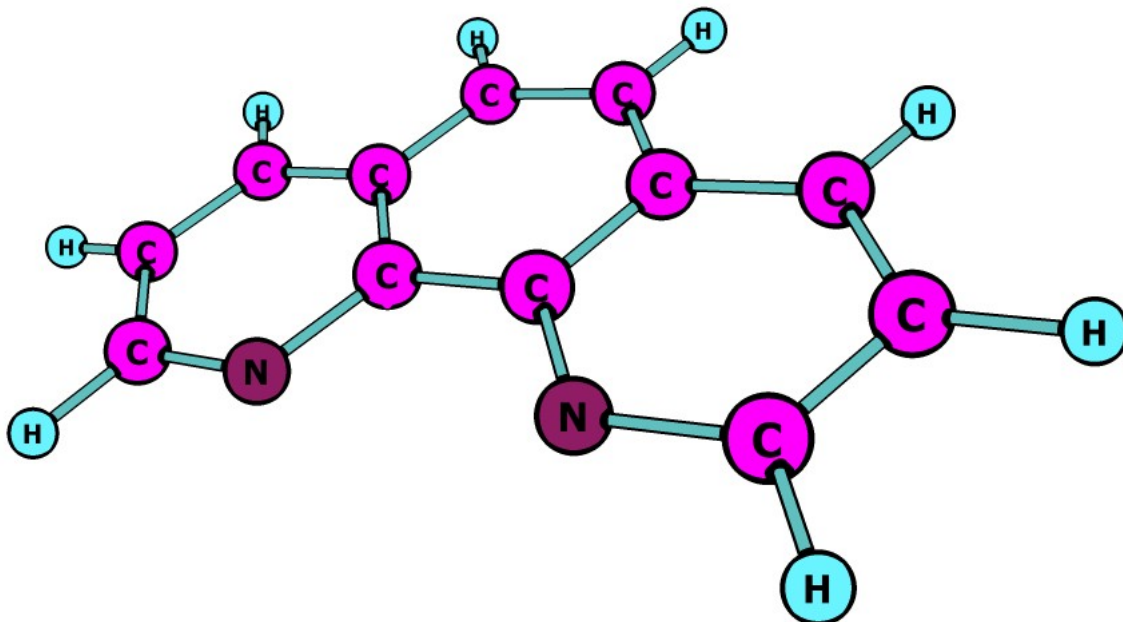


Рисунок 1.1. Молекула орто-фенантролина.

## 2. Постановка задачи

Предварительно оптимизировать молекулярную структуру с помощью программы Avogadro, затем провести расчеты в одной точке с помощью программы GAMESS методом DFT (B3LYP) в базисе STO-3G. Проанализировать следующие показатели:

- число заполненных МО, заполненных и вакантных  $\pi$ -орбиталей в заданном базисе;
- имеет ли место у каких-либо из заполненных  $\pi$ -орбиталей существенная локализация на каком-то определенном атоме;
- имеются ли какие-либо  $\sigma$ -орбитали, которые можно было бы классифицировать как  $n$ -орбитали<sup>1</sup>;
- по матрице плотности определить  $\pi$ -электронные заряды на атомах.

## 3. Теоретическая информация

### 3.1. Разделение $\pi$ - и $\sigma$ -электронов.

Для плоских молекул МО можно разбить на две группы: орбитали, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы ( $\sigma$ -орбитали), и орбитали, антисимметричные относительно такого отражения ( $\pi$ -орбитали).  $\sigma$ -электроны имеют максимальную вероятность нахождения в плоскости молекулы и поэтому локализованы близ нее,  $\pi$ -электроны – наоборот.  $\pi$ -электроны слабее связаны с остовом молекулы, более подвижны, легче ионизируются и более активны во взаимодействиях. Поэтому свойства ненасыщенных и ароматических систем – высокая реакционная способность, зависимость от донорных и акцепторных заместителей, спектры и т.д. – определяются, в основном, именно  $\pi$ -электронами.

---

<sup>1</sup>Здесь и в дальнейших работах мы считаем  $n$ -орбиталями такие заполненные  $\sigma$ -орбитали, которые одновременно удовлетворяют следующим условиям:

1. располагаются энергетически либо выше всех заполненных  $\pi$ -орбиталей, либо среди высших из них;
2. локализованы преимущественно на тех атомах, на которых химические соображения предполагают наличие неподеленных пар электронов (одной или нескольких).

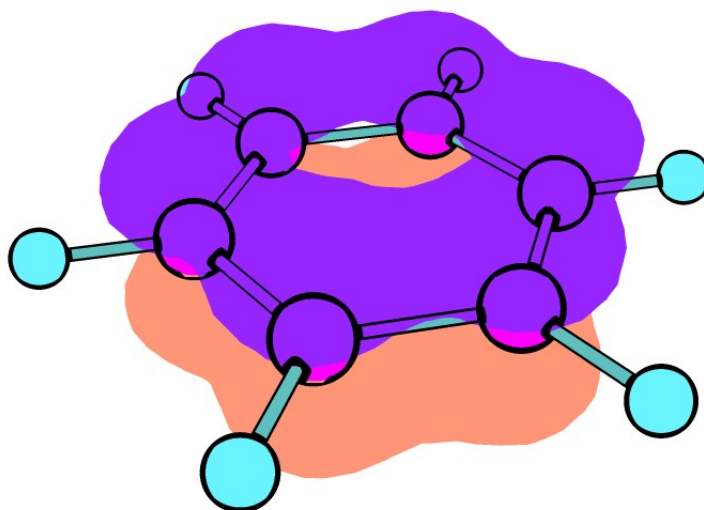


Рисунок 3.1.  $\pi$ -орбиталь в молекуле бензола.

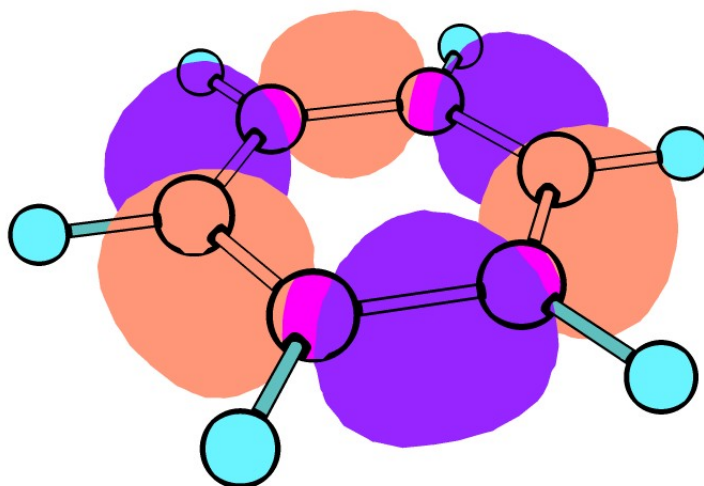


Рисунок 3.2.  $\sigma$ -орбиталь в молекуле бензола.

## 4. Результаты

### Анализ молекулярных орбиталей

Число МО 78, из них заполнено 47. Число заполненных  $\pi$ -орбиталей 7 (33, 38, 41-45). Число вакантных  $\pi$ -орбиталей 7 (48-54) (разделы NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS, EIGENVECTORS).

### Анализ заполненных $\pi$ -орбиталей

Среди заполненных  $\pi$ -орбиталей у 45-ой имеется существенная локализация на атомах С5 и С6. Соответствующие коэффициенты вкладов  $p_z$ -орбиталей: 0.407891 и 0.407891 (раздел EIGENVECTORS). Вероятно это связано с тем, что они наиболее удалены от атомов азота (см. 4.1).

## Анализ n-орбиталей

Имеется 2  $\sigma$ -орбитали, которые можно классифицировать как n-орбитали. Информация о них приведена ниже (раздел EIGENVECTORS):

Таблица 4.1

### n-орбитали в молекуле орто-фенантролина

Номер n-орбитали	Атомы, на которых имеется преимущественная локализация
46	N1, N2
47	N1, N2

Они действительно удовлетворяют критериям, по которым мы классифицируем  $\sigma$ -орбитали как n-орбитали: они находятся энергетически выше всех заполненных  $\pi$ -орбиталей, атомы азота имеют одну неподеленную электронную пару на 2s-подуровне.

## Анализ вкладов $\pi$ -электронов в заряд на атомах

$\pi$ -электронные заряды на всех атомах, содержащих  $\pi$ -электроны, приведены в таблице ниже (раздел DENSITY MATRIX):

Таблица 4.2

### $\pi$ -электронные заряды на атомах

Атом	$\pi$ -электронный заряд, $e$
N1	0.85
N2	0.85
C1	0.79
C2	0.79
C3	0.76
C4	0.76
C5	0.79
C6	0.79
C7	0.78
C8	0.78
C9	0.78
C10	0.78
C11	0.79
C12	0.79

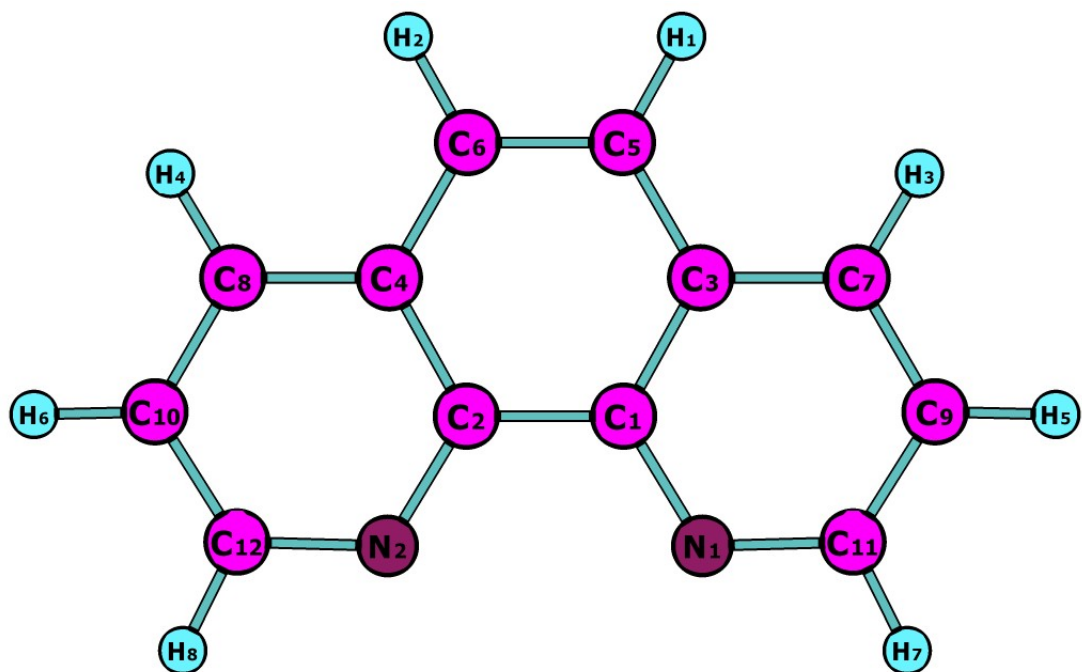


Рисунок 4.1. Молекула орто-фенантролина.

## 5. Выводы

1. Молекула обладает симметрией, что проявляется в симметричном распределении  $\pi$ -электронных зарядов на атомах;
2. на атомах азота содержится больше  $\pi$ -электронных зарядов, чем на атомах углерода, так как азот более электроотрицателен.

## 6. Контроль результатов

1. МО разделяются на 2 группы: у одних все коэффициенты МО при  $p_z$ -АО равны нулю ( $\sigma$ -орбитали), а у других только коэффициенты при  $p_z$ -АО не равны нулю;
2. число  $p$ -орбиталей соответствует числу неподеленных пар: два атома азота, у каждого по одной неподеленной паре.

Приложенные файлы:

- Phenanthroline.cml – исходный файл в формате cml;
- Phenanthroline.inp – исходные данные GAMESS для расчета методом DFT (B3LYP) в базисе STO-3G;
- Phenanthroline.log – результат расчета методом DFT (B3LYP) в базисе STO-3G.