**Ясинский, Олег Анатольевич.**

## Строение и реакционная способность бифенильных нитросоединений с мостиковыми связями : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. - Ярославль, 1998. - 368 с.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Ясинский, Олег Анатольевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО- И АМИНОСОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

1.1 Литературный обзор

1,1,1 Обратимое полярографическое восстановление- нитросоединений и

протолитическое равновесие аминосоединений. описание с позиций лсэ.

1Л.2 Пространственное строение мостиковыхдифенильных соединений. Взаимодействие структурных фрагментов в молекуле ,,,,,,,,,,,=,,,,,,,,,,,,,,==,,,,

1.2 Результаты и их обсуждение

1.2.1 Корреляционно-статистический анализ взаимодействия структурных фрагментов в двуядерных мостиковых нитро- и аминосоедине.ниях, Роль реакционного центра

1.2.2 Анализ Е1/2 и рКв бифенильных соединений с помощью квантовохимических моделей

1.2.2.1 Описание ет восстановления нитросоединений с помощью уравнения Маккола-Хойтинка

1.2.2.2 Соотношение между Е]рК и формальными зарядами на атомах реакционных центров

1.2.2.3 Расчет энергий ионизации ароматических карбоновых кислот и их соотношение с рКа

1.2.3 Пространственное строение мостиковых бифенильных нитросоединений

1.2.3.1 Исследование внутримолекулярных взаимодействий и пространственного строения мостиковых диарильных нитросоединений методом ямрспектрошшщ на ядрм'Н,,,,,,,,,,,,,^

1.2.3.2 Теоретическая оценка диэдральных углов между бензольными кольцами в фенилбензоатах

1.2.4 Использование ароматических аминов в качестве сокатализаторов в реакции перемещения двойной связи „,„„„„.,„„„

ГЛАВА 2

АРОМАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НИТРОГРУТ1ПЫ.

2.1 Литературный обзор

2.1.1 Некоторые теоретические аспекты исследования реакции 8Ы2

2.1.1.1 Теоретический расчет констант скоростей и анализ ППЭ реакций

2.1.1.2 Теоретическое исследование влияния растворителя на скорость и механизм 8к2 реакций

2.1.1.3 Качественное описание £>ц2 реакций

2.1.2 Кинетические исследования реакций .ароматического нуклЕОФильного замещения. Подходы к описанию РЕАкдаонной способности

2.1.2 л Обшиб положения, Влияние растворителя на механизм Sn2Ar

процессов

2.1.2.2 Замещение нитрогруппы и галогенов в ароматических системах

2.1.3 Одноэлектронный перенос в реакциях Sn2Ar

2.2 Результаты и их обсуждение

2.2.1 Ароматическое замещение нитрогруппы и галогенов феноксидами и тиофеноксидами

2.2.1.1 Корреляционный анализ реакций Sn2Ar

2.2.1.2 Анализ реакционной способности субстратов и реагентов с позиций орбитальных взаимодействий

2.2.1.3 Прямой расчет межмолекулярного взаимодействия между субстратами и реагентами на начальных участках ППЭ

2.2.1.4 Одноэлектронный перенос в реакции замещения нитрогруппы фенолятами

2.2.2 Замещение нитрогруппы нитрит-ионом

2.2.3 Нуклеофильное замещение нитрогруппы в условиях межфазного катализа

ГЛАВА 3

ШИРОКОПОЛОСНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1 Литературный обзор

3.1.1 Возможные подходы к решению проблемы

3.1.2 Теоретический подход к описанию УФ спектров. Метод CNDQ/S

3.1.2.1 Различные варианты параме-тризации, Попытки улучшения стандартной схемы расчета

3.1.2.2 Проблема учета конфигурационного взаимодействия

3.1.2.3 Локализация и делокализация возбуждения в сложных ароматических хромофорах

3.1.3 Параметры УФ спектров и формальный корреляционный анализ

3.1.3.1 Уравнения, применяемые в корреляционном анализе

3.1.3.2 Корреляционные соотношения константы заместителя - Хмах

з л з, з Корреляционные соотношения константы заместителей - е- или F,

3.1.4 квантовохимические модели и УФ спектры ароматических МС

3.1.4.1 Полуэмпирические расчеты ЭСП замещенных бензола

3.1.4.2 Теория возмущений молекулярных орбиталей и параметры УФ спектров

3.1.4.3 Совместное применение теории молекулярных орбиталей и корреляционного анализа

3.1.4.4 Электронные спектры и структура возбуждения бифенильныхМС с мостиковыми группами

3.1.4.4.1 Исследование ГМО в ароматических бифенильных системах

3.1.4.4.2 Взаимодействие хромофоров в бифенильных соединениях с

однозвенными мостиками

3 Л ,4,4,3 Взаимодействие хромофоров в БИФЕНИЛЬНЫХ структурах с двухзвенными и гетероциклическими мостиками

3.1.4.5 Пространственное строение некоторых ароматических соединений

и УФ спектры

з, 1,4,5 л Пространственное строение и эффекты замещения в ароматических структурах

3.1.4.5.2 Электронные спектры и пространственное строение некоторых замещенных бензолов и бифенильных структур с однозвенными мостиками

3.1.4.5.3 Электронные спектры и пространственное строение бифенильных

структур с двухзвенными мостиками

3.1.5 сольватохромные эффекты в электронных спектрах

3.1.5.1 Описание сольватохромных эффектов с позиций ЛСЭ

3.1.5.2 Описание сольватохромных эффектов с помощью моделей парных

взаимодействий

3.2 Результаты и их обсуждение

3.2.1 УФ-спектры и структура возбуждения некоторых ьензонитрилов

3.2.1.1 Влияние растворителя на параметры ЭСП некоторых ароматических нитрилов

3.2.2 УФ спектры и структура возбуждения бифенильных нитросоединений с однозвенными мостиками [282-285]

3.2.3 УФ спектры и строение нитросоединений со сложноэфирными и амидными мостиками

3.2.4 Электронные спектры поглощения замещенных 2,5-дифенил-1Д4-оксадиазола

3.2.5 Электронные спектры поглощения замещенных дибензтиофенов и дибензшофен-5,5-диоксидов [292]

3.2.6 Исследование влияния размерности КВ на параметры расчетных спектров мостиковых дифенильных систем

3.2.7 Исследование аддитивности интенсивности поглощения в УФ спектрах многоядерных .ароматических соединений [297, 298]

ГЛАВА 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Физико-химические методики исследования

4.2 Кинетические исследования

4.3 Растворители и исходные вещества

4.4 Схемы синтезов и константы исследуемых соединений

ВЫВОДЫ