**Миняев, Руслан Михайлович.**

## Орбитальная стабилизация и потенциальные поверхности неклассических структур органических соединений : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03, 02.00.04. - Ростов-на-Дону, 1985. - 452 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Миняев, Руслан Михайлович

ВВЕДЕНИЕ.

ГЛАВА I. ПРИНЦИПЫ ОРБИТАЛЬНОЙ СТАНШЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ

СТРУКТУРЫ.

1.1. Понятие структуры и поверхности потенциальной. . . 23 энергии (ППЭ ) в квантовой механике молекул

1.2. Реконструкционный анализ молекулярных орбиталей.

1.2.1. Энергия взаимодействия и энергии орбиталей.

1.2.2. Теория межорбитальных взаимодействий

1.2.3. Взаимодействие двух орбиталей

1.3. Общие положения теории межорбитальных взаимодействий.

ГЛАВА 2. Ш'ШЖ'ЩАЛБНЫЕ СТРУКТУРЫ

2.1. Правило восьми электронов.

2.2. Подходы к синтезу неклассических пирамидальных структур.

2.2.1. Молекулярная структура и пути изомеризаций и циклораспада пирамидальных молекул и ионов.

2.2.2. Изомеризация катиона С^Н5+.

2.2.3. Пирамидан и путь к его фиксации.

2.2.4. Гетероциклические пирамидальные катионы. и подходы к их синтезу

2.3. Влияние структурных факторов на устойчивость пирамидальных молекул и ионов

2.3.1. Природа апикального центра и устойчивость

С пу -пирамидальных структур.

2.3.2. Влияние замещения в базальном фрагменте

2.4. Пирамидальные структуры.с гомос опряжё иными циклами в базальной плоскости

2.5. "Двухмерная пирамида" - трёхчленный цикл

2.6. Пирамидальные структуры с апикальной АВ группой ( А В = со,Ж)+, СБ и др. ).Ю

2.7 Пирамидальные структуры металлорганических соединений.их

ГЛАВА 3. СЭНДВИЧЕВЫЕ, ЕИПИРАМИДАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ И

ПРАВИЛА ЭЛЕКТРОННОГО СЧЁТА ДДЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

3.1. Сэндвичевые структуры.^^

3.2. Сэндвичевые структуры с аксиальным АА-фрагментом, где А-непереходный элемент.

3.3. Обобщённые сэндвичевые структуры.

Перспективы исследования.

3.4. Бшшрамидальные структуры.

3.5. Згстойчивость полиэдрических структур и правила счёта скелетных электронов.

3.6. Правила электронного счёта и взаимопревращения полиэдрических структур.

ГЛАВА 4. РОЛЬ Р^ - Р^ -ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ

ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ И КАРКАСНЫХ СТРУКТУР.

4.1. Фрагментация полиэдрических и каркасных структур по типу грань - ребро.

4.2. "Синтез" полиэдрических структур наложением грань - грань.

4.2.1. [п] -Призманы.

4.2.2. Расчёт структур пента- и гексапризманов методом mindo/з.

4.2.3. Циклораспац и изомеризации пента- и гексапризманов.

4.2.4. ~ ~ взаимодействия и стабилизация каркасных структур

4.3. Валентная изомерия по типу растяжения

6 - связи.

4.4. Рд-Р^-Взаимодействия в многослойных системах.

4.5. Контейнерные соединения

Перспективы исследования

4.5.1. Системы типа " атом в клетке".

ГЛАВА 5. НЕТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ТЕТРА- И ОКТАКООРДЙНИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ АТОМОВ УГЛЕРОДА .АЗОТА, КРЕМНИЯ И ФОСФОРА

5.1. Пирамидальный тетракоординированный углеродный атом в молекулах органических соединений

5.2. Пространственное вынуждение нететраэдрической конфигурации связей тетракоординированного атома углерода в напряжённых структурах

5.2.1. Строение [4.4.4.4] фене с транов

5.2.2. ППЭ энантиотопомеризации пентакоординированного аниона [4.4.4.4] фене страна.

5.3. Плоские и пирамидальные тетракоординированные структуры непереходных элементов

5.3.1. Плоская тетракоординированная структура атома кремния.

5.3.2. Пирамидальные тетракоординированные структуры атомов кремния и фосфора

5.4. Гекоакоординированные структуры элементов второго периода

5.4.1. Устойчивость гидридов АН g

А= Ве, В, С, N, 0.

5.4.2. Неэмпирические расчёты гидридов AHg

ГЛАВА 6. НЕКЛАССИЧЕСКАЯ КОВАЛЕНТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ЧЕРЕЗ МОСТИКОВЫЙ АТОМ ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.

6.1. Орбитальная природа химической связи в А-Н-А мостике, где Анепереходный элемент

6.2. Орбитальная природа формы потенциальной кривой А-Н-А мостика.

6.3. Симметричный А-Н-А мостик в нейтральных органических соединениях.

ГЛАВА 7. НЕКЛАССИЧЕСКИЕ СТРЛОТРЫ - ИНТЕРВДЩАТЫ И ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

И ПЕРЕГРУППИРОВОК.

7.1. Реакции топомеризации и изомеризации нитроз оциклопропена.

7.I.I. Орбитальный анализ взаимодействия МО з] аннулена и нитрозогруппы

7.1.2. Расчёт устойчивых структур молекулы нитрозоциклопропена

7.1.3. Сигматропные сдвиги нитрозогруппы по циклопропеиильному кольцу

7.1.4. Изомеризация нитрозоциклопропена в изоксазол . .283 7.2. Механизмы 1,3 -миграций атомов по периметру п] -аннуленов.

7.2.1. Механизм топомеризации Дьюаровского тиофена.

7.2.2. Механизм топомеризации окиси бензола.

7.3. Теоретическое изучение механизма реакции нитрозирования бензола

7.3.1. Расчёты пути реакции

7.3.2. Топомеризация я-комплексов катиона нитрозобензола

7.4. Механизм галоидирования двойной связи

7.5. Орбитальный контроль путей реакций нуклеофильного замещения у атомов углерода, азота,фосфора и серы

7.5.1. Пуклеофильное замещение у карбонильного атома углерода.

7.5.2. Нуклеофильное замещение у атома азота нитрозо- и нитрогрупп

7.5.3. Нуклеофильное замещение у тетраэдрического атома углерода.

7.5.4. Нуклеофильное замещение у дикоординированного атома серы.

7.5.5. Пути реакций нуклеофильного замещения у трёхкоординированных атомов серы и фосфора

7.5.6. Нуклеофильное замещение у пентакоординированного атома фосфора

ГЛАВА 8. МЕТОДИКА. РАСЧЁТОВ.

8.1. Расширенный метод Хгаккеля ( РМХ).

8.2. Полуэмпирические методы сгоо/2, мшбо/З

8.2.1. Метод СТО/

8.2.2. Метод ьштоо/З.

8.2.3. Нестабильность Хартри-Фоковских решений

8.2.4. Учёт энергии сольватации.

8.2.5. Недостатки метода мшю/з. • • »

8.3. Неэширический метод.

8.4. Поверхности потенциальной энергии( ППЭ )

ВЫВОДЫ.