

Отметим выявленные зависимости между электроотрицательностью, валентностью и энергией связи [44]; длиной и силовыми константами связи [45]; порядком связи и энергией связи [46]; энергией связи и разностью электроотрицательностей [47]; эмпирические расчёты молекулярных свойств [48]. Однако, к сожалению, выявить тонкое влияние структуры на свойства в отмеченных работах не удалось. Конечно, более чувствительным параметром могло бы служить распределение электронной плотности. Экспериментальные методы определения этой характеристики пока являются малоэффективными, особенно для органических соединений, хотя в неорганической химии данные рентгеновских спектров уже довольно широко используются для этих целей [49].

ГЛАВА II

ТЕОРИЯ КЛОП В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Разнообразные квантово-химические методы позволяют в настоящее время получить расчётным путём электронные характеристики и для органических молекул, но в случае многоатомных молекул (а они представляют в первую очередь наибольший интерес) вычислительные трудности огромны. Представляется весьма интересной поэтому возможность синтеза квантово-химической методологии и экспериментальных данных.

Именно такой подход реализован М.И. Корсунским в 60-е годы. На основании изучения рентгеновских спектров соединений тяжёлых, в том числе редкоземельных элементов, была разработана теория КЛОП [5,50] с квантово-химической методологией. Длина и энергия связи с числом коллективизированных электронов, т.е. долей электронной плотности, участвующей в образовании химической связи приблизительно связаны соотношением

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} N_{\text{кол}}^{5/3} - \frac{0,916}{r_s} N_{\text{кол}}^{1/3} + 0,52 N_{\text{кол}}^{4/3} \ln r_s, \quad (1)$$

где E_0 - энергия связи (э.В.), $N_{\text{кол}}$ - число коллективизированных электронов, r_s - радиус сферы Вигнера-Зейтца;

$$l_s = \frac{1}{2 \cdot a_0}, \quad (13)$$

l_s - длина связи (Å), a_0 - борковский радиус,

$a_0 = 0,529 \text{ Å}$ [35].

В 1967 г. опубликованы практически первые работы по применению теории КЛОП в органической химии. Число коллективизированных электронов оказалось значащим параметром при компьютерном моделировании физико-химических свойств органических душистых веществ [1], ингибирующей активности алкил, арилзамещенных фенолов [10]. В обоих случаях использовались суммарные числа коллективизированных электронов, что несколько затрудняет анализ механизмов химического влияния атомов в молекулах.

2.1. Теория КЛОП и замещенные фенолы

Естественно желание изучить возможность применения теории КЛОП для выявления зависимости "структура-свойства" на более низком структурно-кинетическом уровне, поскольку в случае подобного результата качественная теория Ингольда [51] - взаимного влияния атомов в органических соединениях - получила бы по-настоящему полное описание.

В качестве модельной системы могут быть исследованы замещенные фенолы, представляющие практический интерес как эффективные ингибиторы свободнорадикальных окислительных процессов в полимерах, органическом жидком топливе, пищевых продуктах и т.д. [52].

В теории арения поставленной задачи особый интерес представляет величина, характеризующая долю электронной плотности валентных электронов, остающуюся на центральном атоме заместителя (атоме, связанном с ароматическим ядром), т.е. число локализованных электронов. Оно прямо связано с числом коллективизированных электронов соотношением:

$$N_{\text{вал}} = N_{\text{кол}} + N_{\text{лок}}. \quad (14)$$

где $N_{\text{вал}}$ - общее число валентных электронов, $N_{\text{кол}}$ - число коллективизированных электронов, $N_{\text{лок}}$ - число локализованных электронов.

Принятое в теории КЛОП третье состояние электронов - оставшихся, т.е. доля электронной плотности валентных электронов, которая принадлежит ядру ниже внешней оболочки, характерна для тя-

желых атомов. Для атомов второго и третьего периодов оно равно нулю.

В работе [9] для усредненных величин энергии и длины ординарной, двойной и тройной углерод-углеродных связей использованы числа $N_{\text{кол}}$: 2,2; 2,6 и 2,8, а $N_{\text{лок}}$ - 0; 1,4 и 3,2 соответственно. Однако, как показано выше, структура и длина, энергия химической связи находятся в самой тесной зависимости. По этой причине более правомочным является использование конкретных значений $N_{\text{кол}}$ и $N_{\text{лок}}$ для каждой химической связи.

Доступность компьютерной техники делает удобным численное решение уравнения КЛОП (12). Полученные в результате расчёта на ПК данные могут быть далее использованы или в виде абак Декарта [53] для зависимостей $E - L$ ($N_{\text{кол}} = \text{const}$), $E - N_{\text{кол}}$ ($L = \text{const}$), $L - N_{\text{кол}}$ ($E = \text{const}$), или в виде таблиц. Примеры таких абак приведены на рис. 4-6. Объём табличных данных зависит от выбранного шага. Так, в диапазоне $L = 0,7-1,6 \text{ \AA}$; $N_{\text{кол}} = 1,1-3,50$ при шаге 0,02 численные решения занимают 68 листов при двухколоночной записи. (см. приложение).

Задача 3. Получите численное решение уравнения КЛОП:

а) для $L = 1,0$ до $1,5 \text{ \AA}$ и $N_{\text{кол}}$, равного от $1,8$ до $2,2$, с шагом $0,05$;

б) для L , равного от $1,2$ до $1,6$, и $N_{\text{кол}}$, равного от $1,8$ до $2,0$, с шагом $0,02$.

Задача 4. Нарисуйте абак Декарта:

а) для зависимости $E - L$ при $N_{\text{кол}} = 1,8; 2,0; 2,2$,

б) для зависимости $E - N_{\text{кол}}$ при $L = 1,0; 1,2; 1,4, 1,5 \text{ \AA}$;

в) для зависимости $L - N_{\text{кол}}$ при $E = 70, 80, 90 \text{ ккал.}$

Абаки Декарта позволяют по двум известным данным находить третье, неизвестное. Обычно по известным L и E находят $N_{\text{кол}}$. Однако возможна и обратная задача. Если известны $N_{\text{кол}}$ (из корреляционных соотношений) и L или E , то значения соответственно E и L могут корректироваться.

Значения $N_{\text{кол}}$ для некоторых связей представлены в таблице 2I, причем $N_{\text{кол}}$ найдены для значений длин связей, полученных экспериментально и согласно теории гибридизации по ковалентным радиусам.

Доля числа коллективизированных электронов для каждого атома в химической связи далее может быть вычислена или делением поровну, или с использованием электроотрицательностей атомов

$$N_{\text{кол}}^A = \frac{N_{\text{кол}}^{A-B} \cdot \varphi_A}{\varphi_A + \varphi_B} \quad (15)$$

$N_{\text{кол}}^{A-B}$ - число коллективизированных электронов для связи A-B,
 $N_{\text{кол}}^A$ - число коллективизированных электронов для атома A от связи A-B, φ_A, φ_B - электроотрицательности A и B.

Задача 5. Найдите значения $N_{\text{кол}}$, используя теорию электроотрицательности:

а) атома углерода в CO_2 ;

б) атомов хлора и углерода в COCl_2 ;

в) всех атомов в $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O-H} \end{smallmatrix}$ (уравнение 15)

Естественно предположить, что использование теории электроотрицательности точнее отражает взаимное влияние атомов в молекуле, поэтому далее нами использованы с учётом электроотрицательности два варианта расчётов числа коллективизированных электронов для центрального атома заместителя (т.е. связанного с ароматическим кольцом): по экспериментальным данным длины и энергии связей и по длинам связей, рассчитанным согласно теории гибридизации по ковалентным радиусам согласно уравнению 5.

Т а б л и ц а 2I

Энергия, длина и число коллективизированных электронов ($N_{\text{кол}}$) для некоторых типов химических связей

№	Тип связи	Энергия связи, ккал/моль	Длина связи, экпер. о А	$N_{\text{экспер. кол}}$	Длина связи, теория гибридизации о А	$N_{\text{гипр. кол}}$
1	2	3	4	5	6	7
1	Спер - Н	98	1,09	1,755	1,071	1,725
2	Свтор - Н	94,3	1,09	1,725	1,071	1,695
3	Стрет - Н	90	1,09	1,685	1,071	1,652
4	Саром - Н	85	1,09	1,635	1,071	1,608

Продолжение таблицы № 2I

I	2	3	4	5	6	7
5	$\text{C}_{\text{бифен}}-\text{H}$	63,3	1,09	1,425	1,071	1,4
6	$\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$	109	1,08	1,84	0,965	1,55
7	$\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{H}$	91	1,09	1,695	1,071	1,675
8	$\text{CH}-\text{C}=\text{O}$	93	1,09	1,715	1,071	1,685
9	$\text{C}=\text{O}$	76,6	1,08	1,55	0,965	1,39
10	$\text{CH}-\text{N}^{\text{H}}$	93,7	1,09	1,72	1,071	1,69
11	$\text{CH}-\text{S}-\text{C}^{\text{H}}$	91	1,09	1,695	1,071	1,675
12	$\text{CH}-\text{S}=\text{O}$	93	1,09	1,715	1,071	1,685
13	$\text{Ph}-\text{CH}_3$	99	1,49	2,325	1,436	2,25
14	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	72	1,534	2,01	1,542	2,015
15	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	95	1,49	2,273	1,436	2,205
16	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	96	1,49	2,287	1,436	2,22
17	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	97,3	1,49	2,303	1,436	2,23
18	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	93,6	1,49	2,255	1,436	2,185
19	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	66	1,534	1,925	1,542	1,93
20	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	8,45	1,54	2,19	1,542	2,19
21	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	91,4	1,49	2,33	1,436	2,18
22	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	93,6	1,49	2,255	1,436	2,185
23	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	91,4	1,49	2,23	1,436	2,18
24	$\text{Ph}-\text{C}-\text{C}$	105,9	1,45	2,355	1,33	2,195

Продолжение таблицы 2I

I	2	3	4	5	6	7
25	$\text{Ph}-\text{MB}$	85,2	1,49	2,15	1,436	2,08
26	$\text{Ph}-\text{Cl}$	93,8	1,69	2,47	1,655	2,43
27	$\text{Ph}-\text{Br}$	71,4	1,88	2,27	1,805	2,22
28	$\text{Ph}-\text{I}$	63,4	2,03	2,20	1,995	2,18
29	$\text{Ph}-\text{F}$	122	1,34	2,38	1,305	2,32
30	$\text{Ph}-\text{CCl}_3$	101,5	1,49	2,355	1,436	2,28
31	$\text{Ph}-\text{CBr}_3$	97,1	1,49	2,293	1,436	2,23
32	$\text{Ph}-\text{CF}_3$	107	1,49	2,42	1,436	2,25
33	PhCCl_2+Cl	69,5	1,767	2,16	1,761	2,156
34	$\text{Ph}-\text{CBr}_2+\text{Br}$	54,8	1,90	1,97	1,911	1,978
35	$\text{Ph}-\text{CF}_2+\text{F}$	103	1,329	2,162	1,411	2,275
36	$\text{Ph}-\text{OH}$	109,3	1,36	2,278	1,325	2,19
37	$\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_3$	96,3	1,36	2,13	1,325	2,08
38	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	95,2	1,36	2,123	1,325	2,07
39	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	99,	1,36	2,16	1,325	2,11
40	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})_2$	99	1,36	2,16	1,325	2,16
41	$\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$	74	1,36	1,86	1,325	1,82
42	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	79,7	1,43	2,005	1,431	2,005
43	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	92,5	1,32	2,03	1,325	2,04
44	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})_2$	92,9	1,33	2,05	1,325	2,04
45	$\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_3$	59,3	1,43	1,725	1,431	1,725
46	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	92,9	1,32	2,05	1,325	2,045
47	$\text{Ph}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	88	1,51	2,21	1,431	2,115

I	2	3	4	5	6	7
48	$\text{PhO}-\text{H}$	84,5	0,96	1,443	0,96	1,443
49	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$	93	1,48	2,24	1,33	2,043
50	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	93,4	1,48	2,24	1,33	2,043
51	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$	93	1,46	2,215	1,33	2,04
52	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	93	1,48	2,238	1,33	2,04
53	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OPh}$	93	1,48	2,238	1,33	2,04
54	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Cl}$	93	1,48	2,238	1,33	2,04
55	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Br}$	93	1,48	2,238	1,33	2,04
56	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	93	1,52	2,285	1,33	2,04
57	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NHCH}_3$	93	1,52	2,285	1,33	2,04
58	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	70,5	1,48	1,94	1,446	1,89
59	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Ph}$	78,5	1,48	2,05	1,33	1,88
60	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Ph}$	93	1,52	2,285	1,33	2,04
61	$\text{Ph}-\text{CN}$	127,8	1,419	2,56	1,267	2,32
62	$\text{Ph}-\text{NH}_2$	104,3	1,43	2,315	1,365	2,228
63	$\text{Ph}-\text{NHCH}_3$	102,8	1,43	2,285	1,365	2,218
64	$\text{Ph}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	100	1,43	2,26	1,365	2,178
65	$\text{Ph}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_3$	66,7	1,47	1,87	1,471	1,87
66	$\text{Ph}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$	64,7	1,47	1,845	1,471	1,845

I	2	3	4	5	6	7
67	$\text{Ph}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{Ph}$	78,5	1,43	1,985	1,365	1,92
68	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	93,8	1,34	2,07	1,365	2,108
69	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NHCH}_3$	93,8	1,34	2,07	1,365	2,108
70	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	93,2	1,34	2,07	1,365	2,105
71	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NHPh}$	93,8	1,34	2,07	1,365	2,108
72	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NHNH}_2$	93,8	1,34	2,07	1,365	2,108
73	$\text{PhNH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	93,8	1,33	2,06	1,365	2,108
74	$\text{PhNH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Ph}$	93,8	1,34	2,07	1,365	2,108
75	$\text{Ph}-\text{NHOH}$	96,5	1,43	2,215	1,365	2,14
76	$\text{Ph}-\text{NHNH}_2$	96,5	1,43	2,215	1,365	2,14
77	$\text{Ph}-\text{N}=\text{CHPh}$	96,5	1,43	2,215	1,365	2,14
78	$\text{Ph}-\text{NO}_2$	71,0	1,41	1,875	1,265	1,725
79	$\text{Ph}-\text{NO}$	51,5	1,44	1,625	1,265	1,475
80	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}$	213	1,158	2,81	1,149	2,775
81	$\text{PhCH}=\text{NOH}$	147	1,31	2,58	1,265	2,50
82	$\text{PhCH}=\text{NH}$	147	1,31	2,58	1,265	2,50
83	$\text{Ph}-\text{NH}_2$	86	1,01	1,53	1,00	1,515
84	$\text{Ph}-\text{NH}-\text{OH}$	39,4	1,36	1,38	1,36	1,38
85	$\text{PhNH}-\text{NH}_2$	41,2	1,45	1,47	1,40	1,44
86	$\text{Ph}-\text{SH}$	86	1,745	2,41	1,705	2,365
87	$\text{Ph}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	84,9	1,749	2,39	1,705	2,34
88	$\text{Ph}-\text{S}-\text{Ph}$	72,7	1,771	2,22	1,705	2,14

I	2	3	4	5	6	7
89	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{C}_2\text{H}_5$	61,4	1,803	2,04	1,811	2,05
90	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	84	1,749	2,39	1,705	2,34
91	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{C}(=\text{O})\text{Ph}$	84	1,749	2,39	1,705	2,34
92	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	58,2	1,78	1,98	1,705	1,96
93	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{C}(\text{O})\text{Ph}$	58,2	1,78	1,98	1,705	1,96
94	$\text{Ph}-\text{C}^{\oplus}(\text{S})\text{CH}_3$	58,2	1,78	1,98	1,705	1,96
95	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{CH}_3$	77,5	1,804	2,31	1,605	2,155
96	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{Ph}$	77,5	1,804	2,31	1,605	2,155
97	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{CH}_3$	63,1	1,808	2,075	2,711	2,02
98	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}(\text{O})\text{CH}_3$	77,5	1,773	2,30	1,535	2,084
99	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}(\text{O})_2\text{CH}_3$	63,1	1,785	2,06	1,641	1,96
100	$\text{Ph}-\text{S}^{\oplus}\text{O}_3\text{H}$	77,5	1,82	2,32	1,535	2,084

Общее число коллективизированных электронов центрального атома заместителя равно сумме составляющих из всех связей этого атома:

$$N_{\text{кол}}^A = \sum_i n_{\text{кол}}^A \quad (16)$$

где $N_{\text{кол}}^A$ — общее число коллективизированных электронов атома A, $n_{\text{кол}}^A$ — число коллективизированных электронов атома A для отдельной связи.

Расчёт числа $N_{\text{кол}}^A$ по уравнениям (15), (16) можно осуществить с помощью ПКМ или ПК. (Вариант программы для ПКМ в приложении.)

Расчёт общего числа коллективизированных электронов центрального атома заместителя (A) возможен четырёх типов:

1) по экспериментальным значениям энергии и длины химической связи и делением пополам значений $N_{\text{кол}}^A$ связи;

2) по экспериментальному значению энергии и длине связи, рассчитанной согласно теории гибридизации по ковалентным радиусам с последующим делением пополам значения $N_{\text{кол}}^A$ связи;

3) по экспериментальным значениям длин и энергии связи с последующим расчётом $N_{\text{кол}}^A$ для атома с учётом теории электроотрицательности;

4) по экспериментальному значению энергии и длине связи, рассчитанной согласно теории гибридизации по ковалентным радиусам с последующим расчётом $N_{\text{кол}}^A$ для атома с учётом теории электроотрицательности.

Четыре варианта расчётов позволяют оценить далее точность данного подхода. Данные расчётов для некоторых замещённых фенолов приведены в таблице 22 (графы 3-6). Расчёт числа локализованных электронов, т.е. доли электронной плотности, оставшейся на атоме (после отдачи или приобретения от соседних атомов), можно словами, распределение электронной плотности, произведён следующим образом. Для заместителей с индуктивным эффектом (H, алкил, галоген, $-\text{CH}_2\text{I}_3$) число локализованных электронов рассчитывается по соотношению:

$$N_{\text{лок}}^A = -(\sum N_{\text{вал}}^A - N_{\text{кол}}^A), \quad (17)$$

где $N_{\text{лок}}^A$ — число локализованных электронов для атома A, $N_{\text{вал}}^A$ — число валентных электронов атома A, $N_{\text{кол}}^A$ — число коллективизированных электронов атома A.

Для заместителей с отрицательным индуктивным и положительным мезомерным эффектами число локализованных электронов определяется по уравнению (18):

$$N_{\text{лок}}^A = -(N_{\text{общее}}^A - N_{\text{кол}}^A), \quad (18)$$

$$N_{\text{общее}}^A = 2 + \sum N_{\text{вал}}^A, \quad (19)$$

где $N_{\text{лок}}^A$, $N_{\text{вал}}^A$, $N_{\text{кол}}^A$ — как в уравнении (17),

и — пара электронов, вступающая в сопряжение.

Для заместителей с отрицательными индуктивным и мезомерным эффектом (заместители с кратными связями):

$$N_{\text{лок}}^A = \sum N_{\text{вал}}^A - N_{\text{кол}}^A, \quad (20)$$

где обозначения, как в уравнении (17).

Рассчитанные по уравнениям (17-20) числа локализованных электронов представлены в таблице 22 (графы 7-10). Четыре типа данных соответствуют четырём типам расчётов числа коллективизированных электронов.

Обращает на себя внимание величина числа $N_{\text{кол}}$ для групп CBr_3 , $-\text{CCl}_3$; в графах 5,6 и знак соответственно $N_{\text{лок}}$ для этой же группы в графах 9,10. Это может быть связано с неточными данными по энергии и длинам связей в группах $-\text{CBr}_3$ и $-\text{CCl}_3$. Необходимо отметить, что в литературе приводятся довольно противоречивые экспериментальные данные по энергиям и длинам связей, а зачастую для соответствующих связей их попросту нет, что вынуждает брать данные из совокупности известных по признакам подобия и соответствия. Это неизбежно приводит к большому разбросу данных.

В случае групп $-\text{CBr}_3$, $-\text{CCl}_3$ величины энергии и длины связей, взятые для расчета $N_{\text{кол}}$, явно требуют корректировки. Такая возможность появляется при выявлении надёжных корреляционных соотношений с участием $N_{\text{кол}}$. Тогда решается обратная задача нахождения более объективных (корректных) значений длины или энергии связей как на это указывалось ранее.

Задача 6. Каковы значения $N_{\text{лок}}$:

- атома азота в анилине,
- атомов углерода в ацетоне,
- всех атомов в хлоропрене.

Задача 7. Решите обратную задачу нахождения длины связи или энергии связи по принятому значению $N_{\text{кол}}$ и энергии связи или длине связи:

а) длина связи $\text{C}-\text{C}$ в соединении $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$ при значении

$$N_{\text{кол}} = 2,40; E_{\text{C}-\text{C}} = 105 \text{ ккал};$$

б) энергия связи $\text{C}-\text{C}$ в соединении $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$ при значении

$$l_{\text{C}-\text{C}} = 1,52 \text{ \AA} \quad \text{и} \quad N_{\text{кол}} = 2,36.$$

Таблица 22. Числа локализованных электронов

№ п/п	Заместитель	$N_{\text{кол}}$ для А				$N_{\text{лок}}$ для А			
		Теория		Экспериментальная	Гибридная	Теория		Экспериментальная	Гибридная
		Гибридная	Электронотриц.			Гибридная	Электронотриц.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	-H	0,9200	0,8250	0,8096	0,7260	-0,0800	-0,1750	-0,1904	-0,2740
2	$-\text{CH}_2-\text{H}$	0,8175	0,8040	0,7494	0,7370	-0,1825	-0,1960	-0,2506	-0,2630
3	$-\text{CH}_3$	3,6150	3,5370	3,7763	3,6963	-0,3850	-0,4630	-0,2247	-0,3037
4	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3,7765	3,7150	3,8707	3,8079	-0,2235	-0,2850	-0,1293	-0,1921
5	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3,7625	3,700	3,8564	3,7925	-0,2375	-0,3000	-0,1336	-0,2074
6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3,7540	3,6915	3,8476	3,7840	-0,2460	-0,3085	-0,1524	-0,2160
7	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3,8725	3,8250	3,8951	3,8514	-0,1275	-0,1750	-0,1009	-0,1486
8	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3,9275	3,8862	3,9145	3,8741	-0,0725	-0,0855	-0,1138	-0,1259

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9		3,8675	3,8250	3,8940	3,8514	-0,1325	-0,1750	-0,1060	-0,1486
10		3,9200	3,9145	3,8812	3,8741	-0,0600	-0,0655	-0,1186	-0,1259
11	-Ph	3,8775	3,6675	3,8755	3,6675	-0,1225	-0,3325	-0,1225	-0,3325
12		3,8000	3,7215	3,7800	3,7028	-0,2000	-0,2755	-0,2200	-0,2972
13	-Cl	1,2350	1,2150	1,2978	1,2758	+0,2350	+0,2150	+0,2978	+0,2768
14	-Br	1,1350	1,1100	1,1549	1,1295	+0,1350	+0,1100	+0,1549	+0,1295
15	-J	1,1000	1,0900	1,0377	1,0283	+0,1000	+0,0900	+0,0377	+0,0283
16	-F	1,1900	1,1600	1,4142	1,3786	+0,1900	+0,1600	+0,4142	+0,3786
17	-CCl ₃	4,4174	4,3740	4,0897	4,0481	+0,4175	+0,3740	+0,0897	+0,0481
18	-CBr ₃	4,1015	4,0820	3,8979	3,8789	+0,1015	+0,0870	-0,1021	-0,1211
19	-CF ₃	4,4530	4,5875	3,6821	3,7800	+0,4530	+0,5875	-0,3179	-0,2200
20	-OH	1,8605	1,8165	2,1770	2,0436	-2,1395	-2,1835	-1,8230	-1,9564
21	-OCH ₃	1,9275	1,9025	2,1997	2,1716	-2,0725	-2,0975	-1,8003	-1,8284

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22		2,0640	2,0375	2,3584	2,3286	-1,9160	-1,9625	-1,6416	-1,6714
23		2,0950	2,0750	2,3569	2,3344	-1,9040	-1,9250	-1,6431	-1,6656
24		2,1050	2,0750	2,3681	2,3344	-1,8950	-1,9250	-1,6319	-1,6656
25		1,8600	1,8200	2,0925	2,0475	-2,1400	-2,1800	-1,9075	-1,9525
26		3,2390	3,0550	2,8576	2,7939	+0,7610	+0,9450	+1,1426	+1,2061
27		3,4350	3,3065	3,1290	3,0007	+0,5650	+0,6935	+0,8710	+0,9993
28		3,3950	3,2900	3,0529	2,8792	+0,6050	+0,7800	+0,9471	+0,1208
29		3,495	3,3800	3,0200	2,9117	+0,505	+0,6200	+0,9800	+1,0883
30		3,5415	3,3800	3,0570	2,9117	+0,4585	+0,6200	+0,9430	+1,0883

52

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	3,5415	3,3800	3,0570	2,9117	+0,4585	+0,0200	+0,943	+1,0883
32	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,5490	3,3800	3,0635	2,9117	+0,4510	0,6200	+0,9365	+1,0883
33	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	3,2965	3,245	2,9650	2,8436	+0,7035	+0,7550	+1,0350	+1,1564
34	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$	3,2228	3,1000	2,9305	2,8042	+0,7772	+0,9000	+1,0695	+1,1958
35	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3,5225	3,4140	3,1278	3,0196	+0,4775	+0,5860	+0,8722	+0,9804
36	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_3 \end{array}$	3,5225	3,4140	3,1278	3,1278	+0,4775	+0,5860	+0,8722	+0,9804
37	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	3,5225	3,4140	3,1278	3,0196	+0,4775	+0,5860	+0,8722	+0,9804
38	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,5225	3,4140	3,1278	3,0196	+0,4775	+0,5860	+0,8722	+0,9804

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
39	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHNH}_2 \end{array}$	3,5225	3,4140	3,1278	3,0196	+0,4775	+0,5860	+0,8722	+0,9804
40	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	3,5025	3,3800	3,0333	2,9117	+0,4875	+0,6200	+0,9667	+1,0883
41	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	2,7000	2,5475	2,5951	2,4360	+1,3000	+1,4525	+1,4040	+1,5640
42	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	2,6875	2,629	3,0062	2,9429	-2,3125	-2,371	-1,9938	-2,0571
43	$\begin{array}{c} \text{NHCH}_3 \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	2,8125	2,7665	3,0774	3,0282	-2,1875	-2,2335	-1,2126	-1,9718
44	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,9750	2,9340	3,1943	3,1512	-2,0250	-2,0660	-1,8057	-1,8488
45	$\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	2,7200	2,6475	2,9457	2,8687	-2,2800	-2,3525	-2,0543	-2,1313
46	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2,8725	2,8515	3,1060	3,0830	-2,1275	-2,1485	-1,8940	-1,9170
47	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,8725	2,8515	3,106	3,0883	-2,1275	-2,1485	-1,8940	-1,9170
48	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	3,4575	3,1825	2,7525	2,7480	+1,5425	+1,8175	+2,2475	+2,2520
49	$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	2,0375	1,8975	1,8263	1,6959	+0,9625	+1,1025	+1,1737	+1,3041
50	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	2,5325	2,4875	2,6621	2,6140	-2,4675	-2,5125	-2,3379	-2,3860

53

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
51	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{NH-NH}_2 \end{array}$	2,5750	2,5150	2,7557	2,6925	-2,4250	-2,4850	-2,9443	-2,3075
52	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{N=CH-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,3975	2,2500	2,5194	2,3644	+0,6025	+0,7500	-2,4806	+0,6356
53	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{CH=N-OH} \end{array}$	3,2725	3,0700	3,3128	2,1024	+0,7275	+0,9300	+0,6872	+0,8976
54	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{CH=N-NH}_2 \end{array}$	3,2725	3,0700	3,3128	3,1024	+0,7275	+0,9300	+0,6872	+0,8976
55	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{SH} \end{array}$	2,1250	2,0975	2,1570	2,1300	-1,875	-1,9025	-1,8430	-1,8700
56	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{S-CH}_3 \end{array}$	2,2150	2,1950	2,1707	2,1517	-1,785	-1,8050	-1,8293	-1,8483
57	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{S-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,2200	2,1400	2,1378	2,0607	-1,7700	-1,8600	-1,8622	-1,9393
58	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{S-S-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	2,1100	2,0790	2,0657	2,0357	-1,8900	-1,9210	-1,9343	-1,9643
59	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{S-S-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,9000	1,8690	1,8557	1,8257	-2,1000	-2,1400	-2,1443	-2,1743
60	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{S-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	2,2150	2,1950	2,1707	2,1517	-1,7850	-1,8050	-1,8293	-1,8483
61	$\begin{array}{c} \uparrow \text{O} \\ \text{S-CH}_3 \end{array}$	3,5375	3,3950	3,1065	2,9777	+0,4625	+0,6050	+0,8935	+1,0223
62	$\begin{array}{c} \uparrow \text{O} \\ \text{S-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,6550	3,4625	3,1812	3,0053	+0,5450	+0,5375	+0,8188	+0,9947
63	$\begin{array}{c} \uparrow \text{O} \\ \text{S-CH}_3 \end{array}$	4,9400	4,6120	4,1007	3,8258	+1,0600	+1,3880	+1,8993	+2,1742

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
64	$\begin{array}{c} \uparrow \text{O} \\ \text{S-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	5,0600	4,6740	4,1782	3,8492	+0,9400	+1,3260	+1,8218	+2,1508
65	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{S-C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,1850	2,1500	2,1041	2,0704	-0,1850	-0,1500	-0,1041	-0,0704
66	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{S-C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,1775	2,1500	2,0969	2,0704	-1,8225	-1,8500	-1,9031	-1,9296
67	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-S-CH}_3 \end{array}$	3,4540	3,3400	3,1486	3,0355	+0,5460	+0,6600	+0,8514	+0,9645
68	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-S-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,4540	3,3400	3,1486	3,0355	+0,5460	+0,6600	+0,8514	+0,9645

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ КЛОП В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Параметры, получаемые в результате решения уравнения КЛОП, представляют несомненный интерес, т.к. значения $N_{\text{кол}}$ и особенно $N_{\text{лок}}$ могут служить мерой взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений. Эти параметры могут быть использованы в качестве эквивалента распределения электронной плотности, получаемого при квантово-химических расчётах. Несмотря на некоторую условность этого сравнения и грубость оценок, связанную с трудностями определения величин длин и энергии связи, $N_{\text{кол}}$ и $N_{\text{лок}}$ с успехом могут быть использованы в задачах "структура - свойства". Несомненна их полезность в образовательных целях, т.к., значение качественной теории взаимного влияния Ингольда [51] вкупе с возможностью постоянного математического анализа с применением современной вычислительной техники даёт необходимую культуру мыслительной деятельности, которой не хватает нам сегодня при изучении органической химии.

Возможность применения теории КЛОП, в частности числа локализованных электронов, для решения задач "структура - свойства" в органической химии можно проиллюстрировать на примере реакций ингибированного фенолами окисления кумола при 50°C инициатором перекисным радикалом этилбензола. Необходимые кинетические данные [54] представлены в таблице 23.

Т а б л и ц а 23

п-Замещённые 2,6-ди-трет-бутилфенолы в реакции окисления кумола, 50°C

№ п/п	Заместитель	(50°C) л/моль [54]	$N_{\text{лок}}$			
			Эксперимент	Теория		
				Гибридации	Электроотриц.	Гибридации и электроотриц.
I	2	3	4	5	6	7
I	-CH ₃	4,31	-0,3850	-0,4630	-0,2237	-0,3037

1	2	3	4	5	6	7
II	-трет-C ₄ H ₉	4,19	-0,0725	-0,0855	-0,1138	-0,1259
III	-CN	3,19	+1,3000	+1,4525	+1,4049	+1,5640
IV	-Cl	3,92	+0,2350	+0,2150	+0,2979	+0,2738
V	$\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$	3,34	+0,5650	+0,6935	+0,8710	+0,9993
VI	-OCH ₃	5,19	-2,0725	-2,0975	-1,8003	-1,8284
VII	-C ₆ H ₅	4,27	-0,1225	-0,3325	-0,1225	-0,2325

Анализ экспериментальных данных таблицы 23 проведен по методу наименьших квадратов [55].

Коэффициенты а и b зависимости $y = ax + b$, (21)

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (22)$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (23)$$

могут быть рассчитаны, например, по программе для ПМК "Электроника МК-56" (см. приложение). Расчёты проведены по методу наименьших квадратов для четырёх типов $N_{\text{лок}}^A$ (графы 4-7) в таблице 23.

Данные статистической обработки результатов по четырём типам расчётов - коэффициенты "а" и "b" уравнения (21), коэффициенты корреляции "r" [55], стандартные отклонения " S_y " и стандартная ошибка аппроксимации " S_y " [55] - представлены в таблице 24 (рассчитано по данным таблицы 25 по уравнениям 24,25,26).

Т а б л и ц а 24

Данные статистической обработки результатов по реакции окисления кумола перекисным радикалом этилбензола

№ п/п	Метод расчёта $N_{\text{лок}}$	"a"	"b"	"r"	" S_y "	" S_y "
I	2	3	4	5	6	7
I	Экспериментальный	-0,624	4,009	0,967	0,672	0,205

1	2	3	4	5	6	7
2	Теория: гибридизации	-0,596	4,006	0,982	0,672	0,126
3	электроотри- цательности	-0,656	4,088	0,990	0,672	0,096
4	гибридизации и электроот- рицательности	-0,614	4,080	0,996	0,672	0,063

$$r = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (24)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum (y_i - y_{\text{теор}})^2}{N-1} \quad (25)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum y_i^2 - [(\sum y_i)^2 / N]}{N-1} \quad (26)$$

где r - коэффициент корреляции, S_y - стандартная ошибка аппроксимации, S_y - стандартное отклонение, N - число измерений.

Расчёт коэффициентов корреляции проведен на ПК "Север", (программа приведена в приложении). Коэффициент корреляции может быть рассчитан [55] и по соотношению (27):

$$r^2 = 1 - \frac{S_y^2}{s_y^2} \quad (27)$$

Реализация программы для ПК по уравнению (27) (см. приложение) дала значения " r ", идентичные, приведенным в таблице 28.

Задача 8. В реакциях ингибированного замещенными фенолами окисления кумола, инициированных перекисными радикалами сти-рола и тетралина, получены следующие кинетические данные [54] (табл. 26):

Замес- итель- ное	У истин- ное	Эксперимент			Теория			Гибридизации и элект- роотрицательности		
		X	$y_{\text{теор}}$	y	Гибридизации	Электроотрицатель- ности	y	X	$y_{\text{теор}}$	y
-CH ₃	4,31	-0,385	4,249	0,061	4,282	0,028	0,075	-0,3077	4,269	0,011
-трет- -C ₄ H ₉	4,19	-0,0725	4,054	0,136	4,057	0,133	0,027	-0,1259	4,157	0,033
-CN	3,19	1,300	3,178	0,008	3,140	0,050	0,024	1,5640	3,120	0,07
-Cl	3,92	0,235	3,862	0,058	3,878	0,042	0,027	0,2768	3,910	0,01
-O-CH ₃	3,34	0,565	3,656	0,3165	3,593	0,253	0,177	0,9993	3,466	0,126
-OCH ₃	5,19	-2,0725	5,302	0,112	5,256	0,066	0,079	-1,6284	5,203	0,013
-C ₆ H ₅	4,27	-0,1225	3,933	0,338	4,204	0,066	0,102	-0,3325	4,204	0,014

№ п/п	Замещенный фенол (2,6-ди-трет-бу- тил)	Перекисный радикал	
		стирола (А) $\lg k_7$ (л/моль)	тетралина (В) $\lg k_7$ (л/моль)
1	-метил	4,25	4,43
2	-метокси	4,89	4,95
3	-хлор	3,83	3,92
4	-циан	3,23	3,20
5	-трет-бутил	4,21	4,45

1) найдите $N_{\text{лок}}$ для атомов заместителей, связанных с ароматическим ядром:

а) воспользуйтесь для расчётов экспериментальными значениями длин связей и теорией электроотрицательности при определении

$N_{\text{кол}}$ атомов;

б) воспользуйтесь для длин связей теорией гибридизации, для $N_{\text{кол}}$ атомов - теорией электроотрицательности;

2) по методу наименьших квадратов установите зависимость $N_{\text{лок}}$ от $\lg k_7$ для случаев А-а₁, А-а₂, Б-а, Б-а₂;

3) найдите коэффициенты корреляции для случаев А-а₁, А-а₂, Б-а₁, Б-а₂.

Высокие коэффициенты корреляции свидетельствуют о хороших возможностях параметров КЛОП в решении задач "структура - свойства". В отличие от обычных квантово-химических подходов расчёты по КЛОП не требуют ни сложной вычислительной техники, ни высокой математической подготовки и доступны не только студентам, но и ученикам старших классов, желающим более углубленно изучить химию. Следует отметить, что отсутствие достоверных значений длин и энергии химических связей не является препятствием при этом. Теории гибридизации и электроотрицательности позволяют с успехом рассчитывать параметры КЛОП, причём, как видно из таблицы 24, в этом случае наблюдаются даже более высокие коэффициенты корреляции.

В качестве необходимого послесловия следует добавить, что структурно-кинетические закономерности с использованием теории КЛОП имеют большую достоверность при работе с большим массивом кинетических данных или при многопараметрическом подходе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на огромные достижения теоретической органической химии курс "Органическая химия" в вузах остаётся пока в основном описательным. Вопросы химического строения, в частности взаимное влияние атомов в молекуле, изучаются до сих пор на качественном уровне. Несомненна полезность представлений о теории электронных эффектов, развитая школой Ингольда и широко применяемая в методике преподавания органической химии. Однако необходимость широкого привлечения количественных соотношений и ознакомление с современными подходами решения задач "структура - свойства" очевидна.

В нашем учебном пособии сделана попытка дать представление об одном из возможных подходов, применения теории КЛОП. Более глубокое, чем в обычных учебных пособиях изложение вопроса о физических характеристиках химической связи (длине и энергии), мы считаем необходимым условием математизации процесса преподавания химии.

Многочисленные табличные данные, обычно недоступные массовому читателю, а также рассчитанные нами параметры КЛОП представляют самостоятельный интерес. Приведённые же примеры их успешного применения дают методические рекомендации для решения задач "структура - свойства".

Привлекательность количественного подхода, видимо, будет определённым стимулом для более углублённого изучения квантово-химических методов расчёта молекул и возможностей использования найденных параметров в решении задач "структура - свойства". Определённый оптимизм в этом плане связан как с растущей компьютерной грамотностью учащихся и студентов, так и с востребованностью обществом интеллекта, которая неотвратимо придёт в скором будущем.

1. П а л ь м В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. С.308-309.
2. М и н к и н В.И., С и м к и н Б.Я, М и н я е в Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.
3. Д ь ю а р М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
4. Д ь ю а р М., Д о г е р т и Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
5. К у т о л и н С.А., Ч е р н о б р о в к и н Д.И. Плёночное материаловедение редкоземельных соединений. М.: Металлургия, 1981. С.26-27.
6. К у т о л и н С.А. Квантово-флуктуационная модель строения тугоплавких соединений // Теория и электронное строение тугоплавких соединений. Киев: Наукова Думка, 1985. С. 36-49.
7. К у т о л и н С.А., К о т ю к о в В.И. Прогнозирование на ЭВМ составов соединений в тройных системах и их свойств как функции электронного строения компонентов // Изв.АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1979. Т.15. № 8. С.1389-1392.
8. К у т о л и н С.А., К о т ю к о в В.И. Прогнозирование свойств бинарных соединений редкоземельных элементов на основании их упрощенного электронного строения. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1979. Т.15. № 1. С. 96-99.
9. Е р о ф е е в В.В. и др. Компьютерное моделирование физико-химических свойств органических душистых веществ как функции их состава и электронного строения // Известия АН БССР. 1987. №5.С.117.
10. К и м А.М., К у т о л и н С.А., Т р е т ь я к о в а Г.С. Компьютерное моделирование и статистическая достоверность анализа эффективности алкил-, арилзамещённых фенольных стабилизаторов. Деп. в ВИНТИ 12.II.86. № 242-XII87.
11. К и м А.М. и др. Компьютерное моделирование и прогнозирование ингибирующей активности алкил-, арилзамещённых бисфенолов. Деп. в ВИНТИ 08.02.89. № 154-XII 89.
12. К у т о л и н С.А. и др. Физико-химические и компьютерные модели расчёта канцерогенов и канцеролитов. Томск: ТГУ, 1989.
13. К у т о л и н С.А. и др. Химическая среда как информационно-статистическая система (опыт построения физико-химических моделей действия лекарственных веществ в компьютерном эксперименте). Томск : ТГУ, 1989.
14. К у т о л и н С.А., Ф р о л о в В.А. Прогнозирование на ЭВМ критерия каталитической активности разложения перекиси водорода как функции электронного строения элементов // Физ. Хим. 1982. Т.56. № 4. С. 1003-1006.
15. Ф р о л о в В.А. и др. Математическое моделирование каталитической активности тугоплавких соединений как функции их электронного строения и состава. I. Окислы редкоземельных соединений в реакциях окисления, дегидрирования и крекинга // Физ. Хим. 1984. Т. 58. № 6. С. 1385-1387.
16. К у т о л и н С.А. и др. Компьютерное моделирование влияние давления на электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений. II. Электронное строение и физико-химические свойства карбидов переходных металлов // Физ. Хим. 1984. Т. 58. № 1. С. 139-142.
17. М а г н и ц к и й О.Н. и др. Моделирование на ЭВМ свойств твёрдых растворов железо-углерод как функции электронного строения легирующих компонентов и их состава. II. Прогнозирование физико-механических свойств твёрдых растворов типа α -Fe-углерод (область мартенсита) // Физ. Хим. 1989. Т. 56. № 12. С. 3026-3029.
18. Т р о ш и н В.В. и др. Моделирование физико-химических свойств цветопоглощающей среды. I.Прогноз на ЭВМ длины волны цветопоглощения как функции электронного строения и состава красителя в щелочных и щелочно-земельных стёклах // Физ. Хим. 1982. Т. 56. № 1. С. 136-138.
19. К у т о л и н С.А., К о т ю к о в В.И. Прогнозирование на ЭВМ физико-химических свойств и области существования элементов с большими значениями порядкового номера // Физ. Хим. 1980. Т. 54. № 3. С. 633-637.
20. К у т о л и н С.А., К о т ю к о в В.И., К о т л е в с к а я Н.Л. Моделирование распространённости элементов периодической системы как функции их электронного строения с помощью ЭВМ // Физ. Хим. 1983. Т. 57. № 4. С. 995-998.

21. Stoiceff B.P. The variation of carbon-carbon bond length with environment as determined by spectroscopic studies of simple polyatomic molecules // *Tetrahedron*. 1962. V.17. P. 135-145.
22. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
23. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. I. С. 94, 97.
24. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986. С. 133-137.
25. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М. Л.: Изд-во АН СССР, 1953.
26. Patai S. The chemistry of carbon-halogen bond. L., N.-Y., Sydney, Toronto: An Interscience Publication, 1973. Part 1.
27. Руннов Н.Н. Строение атомов и молекул. М.: Просвещение, 1987. С. 74.
28. Bartell L.S. On inferences of bond character from bond length // *Tetrahedron*. 1962. V. 17. P. 182-190.
29. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. L.: The Chemical Society Burlington House, 1958. N°1.
30. Cottrell T.L. The strength of chemical bonds. L.: Butterworths scientific Publication, 1958.
31. Patai S. The chemistry of carboxylic acids and esters. L.: Interscience Publication, 1959.
32. Patai S. The chemistry of acyl halides. L.: Interscience Publication, 1972.
33. Organic sulfur chemistry (theoretical and experimental advances) / Ed. by Bernardi F. Amsterdam, L.: Elsevier, 1985.
34. Pryor W.A. Mechanisms of sulfur reactions. N.-Y., San-Francisco, Toronto, L.: Graw-Hill Book Company, 1962.
35. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
36. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
37. Krauss M. NBS Techn. Note. Washington, 1967. N°438.
38. Sanderson R.T. Chemical Bonds and Bond Energy. N.-Y., L.: Academic Press, 1971.
39. Lide D.K. Microwave Spectrum, Structure and Dipole Moment of Propane // *Chem. Phys.* 1960. V. 33. P. 1514, 1519.
40. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 2. С. 238.
41. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: 1987.
42. Szabo Z., Konkoly T. Empirical correlation between the potential energy of bond dissociation and bond length // *Magy. Kem. Foly.* 1974. V. 80. N°7. P. 317-321.
43. Berces T. Empirical correlation between the potential energy of bond dissociation and bond length // *Magy. Kem. Foly.* 1976. V. 82. N°12. P. 585-592.
44. Астафьева Е.М., Дидык Ю.К. Зависимость между электроотрицательностью, валентностью и энергией связи // Добыча и переработка руд и цветных металлов. Норильск: 1978. С. 123-128.
45. Buerdi H.B., Dunitz J.A. Fractional Bonds: relation among their lengths, strengths and stretching force constants // *Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. N°10. P. 2924-2926.
46. Politzer, Ranganathan. Bond Orders-Bond Energy correlations // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 124. N°6. P. 527-530.
47. Matcha R.L. Theory of the chemical bond. VI Accurate relationship between bond energies and electronegativity differences // *Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. N° 15. P. 4853-4862.

48. Chang Chin. Empirical calculations of molecular properties // High Temp. Sci. 1984, V. 17, P. 445-456.

49. М а з а л о в Л. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1982.

50. Х р а м о в Ю.А. Физика: Биографический справочник. М.: Наука, 1983. С. 141-142.

51. И н г о л д К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.

52. Г у р в и ч Я.А., З о л о т а р е в с к и й М.К., К у м о к С.Т. Фенольные стабилизаторы. М.: НИИТЭХИМ, 1978.

53. Palai S. Supplement F: The chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their derivatives. N.-Y., Brisbane, Toronto, Singapore: An Interscience Publication, 1982. N°1.

54. Г л а д ы ш е в Г.П., Ц е п а л о в В.Ф. Тестирование соединений как стабилизаторов полимерных материалов // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 10. С. 1830-1850.

55. В а т у н е р Л.М., П о з и н Н.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия. 1968. С. 665-679.

56. К о н д р а т ь е в Ю.А., Ш а п о в а л о в А.А., Р о ж к о в а Н.Г. Пути создания отечественных химических средств защиты растений // Вестник АН СССР. 1980. № 7. С. 62.

57. М е н н Дж. Дж. Новаторские исследования фирмы "Зоенкон-корп." в области инсектицидов // Защита растений и растениеводства. М.: ГИИТ, 1984.

58. В а л у е в а Л.Н., З а ц е п и н В.М., П р о м о н е н к о в В.К. Применение математических методов для анализа связи молекулярная структура - пестицидная активность. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1985. Ч. 1. 1985. - Ч. 2.

59. Г о р б у н о в Г.В., Н а з а р о в В.И. Математическое планирование эксперимента и применение ЭВМ при изучении эффективности действия присадок к моторным маслам и топливам. М.: Изд. ВНИИ по переработке нефти. 1978. Деп. в ЦНИИГЭ нефтехим 25.9.1978, № 11д- 523 Деп.

60. Р о з е н б л и т А.Б., Г о л е н д е р В.Е. Логико-комбинаторные методы в конструировании лекарств. Рига: Зинатне, 1983.

61. Г о л е н д е р В.Е., Р о з е н б л и т А.Б. Вычислительные методы конструирования лекарств. Рига: Зинатне, 1978.

62. Д е н и с о в Е.Т. Теоретические аспекты выбора оптимальных ингибиторов окисления органических соединений (препринт). Черноголовка: ОИХТ, 1984.

63. Р о г и н с к и й В.А. Пространственно-затруднённые фенолы-антиоксиданты для полиолефинов: Связь антиокислительной активности со строением // Высокомолекулярное соединение. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1808-1827.

64. Э м а н у э л ь Н.М., Б у ч а ч е н к о А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.

65. К о т ь к о в В.И., Т и щ е н к о В.П., К у т о л и н С.А. // Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях: Тез. докл. 6-й Всесоюз. конф. Новосибирск: Наука, 1983. С. 137-139.

66. К о т ь к о в В.И., Т и щ е н к о В.П., К у т о л и н С.А. // Обнаружение эмпирических закономерностей с помощью ЭВМ (Вычислительные системы. Вып. 102) // Тр. Всесоюзного совещания МОЗ-4. Новосибирск: Наука, 1984. С. 20-24.

67. К у т о л и н С.А. Электронное строение и периодизация химических прототипов в конденсированном состоянии // Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Наукова Думка. 1977. С. 31-42.

68. К у т о л и н С.А. Модельно-статистический подход к описанию валентных электронов энергетического спектра вещества и физико-химических свойств тугоплавких соединений и элементов // Электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений и сплавов. Киев: Наукова Думка, 1980. С. 77-84.

69. В о р о б ь ё в Ю.П., М е н ь А.Н., Ф е т и с о в В.Б. Расчёт и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука. 1983.

70. Я г л о м А.М. О статистической обратимости броуновского движения // Мат. сб. 1949. Т. 24. С. 457-492.

71. К о т ь к о в В.И. Многофакторные кусочно-линейные модели. М.: Финансы и статистика, 1984.

72. Р а з у м о в с к и й С.Д. и др. О влиянии строения фенолов на скорость их реакции с озоном // Нефтехимия. 1973. Т. 13. № 1. С. 101-107.

73. Lundberg W. O. *Autoxidation and Antioxidants*. N.-Y.: Interscience Publishers, 1961. V. 1. P. 143.
74. Holcik J., Karvas M., Manasek Z., Pospisil J. The effect of mono- and disubstitution of the phenolic ring with tertiary Butyl, t-phenylethyl and cyclohexyl groups on the autoxidative activity in the initiated oxidation of the tetralin // *Coll Czech. Chem. Commun.* 1977. V. 42. P. 275-282.
75. Карпухина Г.В., Майзус З.К., Матиенко Л.И. Взаимодействие ингибиторов-фенолов, ароматических аминов в реакциях окисления углеводородов // *Нефтехимия*. 1966. Т. 6. № 4. С. 603-607.
76. Mc Gowan J. C., Powell T., Raw R. The rates of Reaction of the α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl with certain amines and Phenols // *Chem. Soc.* 1959. № 4. P. 3103.
77. Penketh G. E. The oxidation potentials of phenolic and Amino Antioxidants // *Appl. Chem.* 1957. V. 7. P. 512.
78. Scott G. *Antioxidants* // *Chem. and Ind.* 1963. P. 271-281.
79. Mc Gowan J. C., Powell T. Reactions of α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl with Phenols // *Chem. Soc.* 1961. P. 2160.
80. Зубкова В.С. и др. Определение потенциалов окисления термостабилизаторов полиолефинов // *Пластич. массы*. 1966. № 12. С. 64.
81. Арзаманова И.Г., Гринберг А.Е. Кинетика реакций некоторых бисфенолов с α, α -дифенилпикрилгидразилом // *Физ. химии*. 1972. Т. 46. № 4. С. 881.
82. Кобозев Н.И. Избранные труды. М.: МГУ, 1978. С. 214.
83. Генкин Н.Е. Экспериментальные результаты и использование модельных представлений для определения энергетических спектров и других характеристик групп электронов в тугоплавких соединениях // *Теория и электронное строение тугоплавких соединений*. Киев: Наукова Думка, 1985. С. 49-55.
84. Неницеску К. Органическая химия. М.: Иностранная литература, 1962. Т. I. С. 89-92.
85. Математическое обеспечение ЕС ЭМ (Пакет научных программ, ч. 6). Минск: Институт математики АН БССР, 1976, Вып. 10.

86. Карлсруу Х., Егер Д. Операционные методы в прикладной математике. М.: Иностранная литература. 1948. С. 41.
87. Винер Н. Нелинейные задачи в теории случайных процессов. М.: Иностранная литература. 1961. С. II-113.
88. Колмогоров А.Н. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Наука, 1986. С. 79-84.
89. Севостьянов В.А. Ветвящиеся процессы. М.: Наука. 1971.
90. Scott G. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Amsterdam, L., N.-Y.: Elsevier Publishing Company, 1965.
91. Вант-Гофф Я.Г. Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИХИМТЕОРЕТ, 1936. С. 106-108.
92. Giezen E. A. Degradation and Stabilization of Polymers // *Proc. of the first Conference, "AKZO Research Laboratories and Institute of Chemical Physics Academy of Science USSR, 1975. P. 91.*
93. Харитонов А.А. и др. Количественный анализ смесей стабилизаторов-4-замещенных 2,6-дифенил и 2,6-ди-трет-бутилфенолов с помощью модельной цепной реакции // *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19. № 3. С. 551-555.
94. Химикаты для полимерных материалов. Справочник. М.: Химия, 1984.
95. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972.
96. Рубинштейн Б.И., Филина Р.Д. Новые стабилизаторы полимерных материалов: Производные пространственно-затруднённых фенолов. М.: НИИТЭХИМ. 1984.
97. Коптьг В.А. Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск, 1963. С. 25-26.
98. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. С. II-12.
99. Bravar M., Kemperman, Ljubic B. Relation between chemical constitution and effect of antioxidants of the monofunctional phenolic type // *Kautsch, Gummi, Kunstst.* 1983. B. 36. N3. S. 92-102.

100. А л и е в С.М. и др. Исследование реакции алкилирования фенола и п-крезола цис-цис-1,5-циклооктадиеном в присутствии фенолятов алюминия и испытание полученных о-циклоалкилфенолятов в качестве антиоксиданта // Вопросы нефтехимии. Баку: ЭЛМ, 1982. Вып. 13. С. 84-95.

101. Берлин А.А., Басс С.И. Ингибирование термooksидительных процессов соединениями с системой сопряжения // Старение и стабилизация полимеров. М.: Химия. 1966. С. 129-167.

102. Харитонов А.А. и др. Кинетический анализ стабилизаторов в полимере в процессе термоокислительной деструкции // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 745-747.

103. Арзаманова И.Г. и др. Потенциалы окисления и реакционная способность бисфенолов // Физ. химии. 1972. Т. 4. № 9. С. 2360-2362.

104. Найман М.И. и др. Реакционная способность и строение 4,4'-метиленисфенолов // Физ. химии. 1979. Т. 53, № 4. С. 1007-1009.

105. Разумовский С.Д. и др. О влиянии строения фенолов на скорость их реакции с озоном // Нефтехимия. 1973. Т. 13. № 1. С. 101-107.

106. Prusikova M., Girackova L., Pospisil J. Antioxidants and Stabilizers. XXXIV. Antioxidative activity of bisphenols during stabilization of tetralin // Coll. Czech. Chem. Commun. 1972. V. 37. No 11. P. 3788-3799.

107. Prusikova M., Pospisil J. Antioxidanten und Stabilisatoren. XXVI. Einfluss der Struktur von Methylenbisphenolen auf ihre antioxidative Aktivität in Tetralin // Erdöl und Kohle. 1972. B. 25. N2. S. 80-83.

108. Pospisil J., Katulak L., Kahovec G. Antioxidants and Stabilizers. XXI. Antioxidants properties of 4,4'-isopropylidene bisphenols in the stabilization of isotactic polypropylene // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. N6. P. 841-852.

109. Pospisil J., Katulak L., Halaska Y. Antioxidants and Stabilizers. XXII. Influence of the structure of methylenebisphenols on antioxidative activity in isotactic polypropylene // Eur. Polym. J. 1971. V. 7. N1. P. 33-40.

110. Girackova L., Pospisil J. Antioxidants and Stabilizers. XXX. Influence of the alkylidene and thiobridges on the antioxidative activity of bisphenols in polypropylene // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. N1. P. 75-82.

III. Girackova L., Pospisil J. Antioxidants and Stabilizers. LI. Antioxidative properties of bisphenol esters // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. N10. P. 975-979.

II2. Минскер Н.С. и др. Потенциалы полуволи электроокисления замещенных фенолов и эффективность их действия в качестве стабилизаторов поливинилхлорида // Пласт. массы. 1969. № 1. С. 57-60.

II3. Хинькис С.С. и др. О связи потенциалов полуволи электроокисления замещенных фенолов с их эффективностью как антиоксиданта пентапласта // Прикл. хим. 1971. Т. 44. № 9. С. 2112-2114.

II4. Simonyi M., Kardos J., Tudos F., Pospisil J. The radical reactivity of some bisphenol antioxidants // Polym. sci. Polymer Symposia. 1973. No 40. P. 163-167.

II5. Хинькис С.С., Крейцер Т.В., Матвеева Е.Н. Ингибиторы термоокислительной деструкции пентапласта // Пласт. массы. 1968. № 12. С. 8-12.

II6. Holcik J., Manasek Z., Pospisil J. Investigation of the effect of substituents in 2,4,6-trisubstituted phenols on antioxidative activity in the initiated oxidation of tetralin // Coll. Czech. Chem. Commun. 1978. V. 43. N1. P. 142-150.

О Г Л А В Л Е Н И Е

В в е д е н и е	3
Г л а в а I. Физические характеристики химической связи .	4
I.1. Длина химической связи	5
I.2. Эмпирические зависимости для вычисления длины связи	II
I.3. Длины связей	12
I.4. Энергия химической связи	22
I.5. Методы определения и значения энергии химических связей	23
I.6. Структура и характеристики химической связи в органических соединениях	37
Г л а в а II. Теория КЛОП в органической химии	38
2.1. Теория КЛОП и замещённые фенолы	39
Г л а в а III. Применение теории КЛОП в органической химии	56
Г л а в а IV. Компьютерное моделирование и прогнозирование свойств органических соединений	61
4.1. Компьютерное моделирование ингибирующей активнос- ти алкил-, арилзамещённых фенолов	62
4.1.1. Физико-химическая и математическая постановка задачи. Результаты анализа	63
4.1.2. Анализ влияния функциональных групп фенолов на кинетические параметры в реакциях окисления	77
4.2. Компьютерное моделирование ингибирующей активнос- ти алкил-, арилзамещённых бисфенолов	85
З а к л ю ч е н и е	101
Библиографический список	102
Ответы и указания к решению задач	II2
Приложения	II3