

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**Каримова Дилфуза Пулатовна**

**ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СОСТАВЕ  
БЕНЗИНА С КВАНТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Дипломная работа

Научный руководитель  
д.х.н., профессор

Азизов Т.А.

Работа рекомендована к защите на основании  
постановления заседания кафедры  
«Химическая технология и переработка  
Нефти и газа» протокол №\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2012 г.  
Зав. кафедрой, к.х.н. проф.

Тешабаева Э.У.

Ташкент-2010г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КВАНТОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	7
1.1. Настоящее состояние квантохимических исследований N, O, S- содержащих органических соединений.....	7
1.2. Квантохимический анализ производных тиокарбамида .....	24
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	25
2.1. Метод молекулярных орбит и самосогласованного поля.....	26
2.2. Применение метода молекулярных орбит к молекулам с сопряженными связями; метод Хюккеля.....	27
2.3. Метод Дель Ре расчета систем с o-электронами.....	32
2.4. Уравнение самосогласованного поля Хартри-Фока.....	33
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ ПОЛУЧЕННЫХ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ.....	37
3.1. Квантохимический расчет метилциклогексана, методом PM3 с полной оптимизацией.....	37
3.2. Квантохимический расчет этилциклогексана, методом PM3 с полной оптимизацией.....	41
3.3. Квантохимический расчет пропилциклогексана, методом PM3 с полной оптимизацией.....	45
3.4. Данные квантохимических расчетов электронных структур молекулы метилциклогексана.....	50
3.5. Анализ квантохимических расчетов электронных структур молекулы этилциклогексана.....	51
3.6. Квантохимический расчет электронных структур молекулы пропилциклогексана.....	53
ВЫВОДЫ.....	57

## ВВЕДЕНИЕ

Выбранная мною тема «Изучение циклических углеводородов в составе бензина с квантохимическим методом», относится к фундаментальным направлениям химической науки. Как отметил Президент Республики Узбекистан Ислам Абдуганиевич Каримов, «Если науку представим как большое дерево, то фундаментальные исследования являются корнем этого дерева. Если корни будут мощными и глубокими, то дерево будет развиваться и давать много плодов».

**Актуальность темы.** На сегодняшний день, продукты нефти и газа, а также полученные из них органические вещества используются в различных направлениях народного потребления. В промышленности, сельском хозяйстве, авиации, мореходстве, космонавтике, а также в нуждах обывающего человека, продукты нефти и газа используются в качестве топлива. Из нефти и газа получают различные органические вещества (оргсинтез), которые используются во всех отраслях народного потребления.

В проделанной магистерской диссертационной работе, изучены электронные структуры и реакционная способность циклических углеводородов как метил-, этил- и пропилциклогексанов в составе бензина. Приведены квантохимические расчеты метил-, этил- и пропилциклогексанов в составе бензина. В бензине не изучены электронные структуры и реакционная способность с точки зрения квантохимических расчетов трех компонентов бензина. В проделанной работе приводятся данные квантохимических расчетов, расстояние между атомами в молекуле, распределение зарядов атомах, энергетические и геометрические параметры, а также реакционная способность этих веществ. Важным моментом является сравнение реакционных способностей четырех молекул, которые дают нам возможность узнать октановое число и детонационную стойкость применяющихся в топливе.

**Цель и задачи работы.** Изучаются реакционная способность, геометрические строение координационном и свободном молекулярном положении веществ, таких как метил-, этил- и пропилциклогексанов.

Исследованы распределение зарядов на атомах каждой молекулы, энергия химических связей между атомами, дипольный момент, энергия отталкивания ядерных остовов, энергии верхних занятых молекулярных орбитальей (ВЗМО), энергии нижних вакантных молекулярных орбитальей (НВМО), пути перехода электронных плотностей при переходе в координационное положение. При рассмотрении энергии атомных орбитальей наиболее важными являются верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая вакантная (свободная) молекулярные орбитали (НСМО и НВМО). Другими

важными рассчитываемыми электронными характеристиками при рассмотрении реакционной способности являются заряды на атомах и координаты атомов. Полученные данные имеют большое теоретическое значение для исследованных молекул. Потому что, с помощью квантохимических методов можно узнать строение молекулы и реакционную способность, которые позволяют направлять реакцию в нужную и полезную сторону.

**Научная новизна работы.** Изучены данные квантохимических расчетов метил-, этил- и пропилциклогексанов в составе бензина. Изучены также, координаты молекул, значение полной энергии, энергия межядерного взаимодействия, связывающая энергия, энергии молекулярных орбитальей, энергии атомных орбитальей, заселенность атомных орбитальей и т.д.

В результате расчетов РМЗ определен ряд энергетических, геометрических и электронных характеристик органических молекул. Сравнение данных, полученных расчетным методом, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так как метод РМЗ позволяет производить расчет с учетом водородных связей, что более приближено к реальному состоянию молекул, данные по энергиям образования, полученные этим методом, в лучшей степени соответствуют экспериментальными.

**Практическое значение.** Значимость данной работы с практической точки зрения заключается в том, что благодаря сделанной работе можно будет узнать какие вещества целесообразно использовать для повышения октанового числа и детанационной стойкости топлив. Исследованные вещества как будут вести себя в двигателях с принудительным воспламенением. Это находит объяснение в кинетических и химических особенностях реакций окисления и сгорания углеводородов топлива.

**Апробация работы.** По данной теме были сделаны следующие доклады: Квантохимическое исследование электронной структуры свободной молекулы метилциклогексана; Квантохимическое исследование электронной структуры свободной молекулы этилциклогексана; Квантохимическое исследование электронной структуры свободной молекулы пропилциклогексана; Научно-практическая конференция «Кимёнинг долзарб муаммолари» Самарканд.2009г.

**Структура и объем дипломной работы.** Данная диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, обсуждения данных полученных в экспериментальной части, списка использованной литературы, списка публикации по данной теме. Для более наглядного отображения всех изложенных фактов, диссертационная работа 17 рисунками, 15 таблицами и 6 графиками.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе анализируется современное состояние квантохимических исследований N, O- и S- содержащих органических соединений. Вместе с этим обсуждаются возможности использования квантохимического метода. Освещаются результаты квантохимических исследований производных тиокарбамида и тиосемикарбазона.

### 1.1. Настоящее состояние квантохимических исследований N, O, S- содержащих органических соединений

Известно, что квантохимический метод анализирует сравнением результатов, полученных экспериментальным путем для различных химических соединений. В монографии Н.Ф. Степенов и В.И. Пупышев «Квантовая химия и квантовая механика молекул» собраны результаты, полученные с помощью данного метода.

Некоторые опубликованные материалы посвящены квантовохимическим анализам органических соединений где авторы с использованием различных методов обсуждали электронные структуры и реакционные способности соединений [2-22].

Авторами [2] неэмпирическим квантовохимическим расчетом исследовано таутомерное строение молекулы цианоганидина, показано значения энергиям образования 12 ккал/моль, устойчивой формы отличающийся других неустойчивых форм. Полученные данные согласуются с результатами ИК-спектров поглощения. С использованием неэмпирического метода ССП с базисом 6-31 ГФ рассчитано теплота образования метилформиата ( $\text{CH}_3\text{OC}^+\text{HO}^+$ ) и его дистонический изомер ( $\text{CH}_2\text{OC}^+\text{HOH}$ ). Показано, что первое соединение на 62 кДж/моль устойчивее чем второе.

На основании вышеприведенного метода авторами [6] изучены электронные и геометрические структуры соединений состава  $\text{R}, \text{R}^1\text{COO}$  ( $\text{R}_1\text{R}^1=\text{H}_1\text{F}_1\text{CH}_3$ ) и найдено, что соединения с цис-, конфигурацией более устойчивее. С использованием полуэмпирического и не эмпирического методов [7] изучены электронное и геометрическое строения ряд группы OH-, NH-, CH-, SH рассчитаны данные анионы к средству протону. Авторами [9] с применением метода СПП на базисе 6-31 Гф обсуждена плоской и неплоской конформаций молекул ацетамида. С применением теории возмущений доказано, что молекула ацетамида имеет неплоское строение и группа  $\text{NH}_2$  имеет частично пирамидальное строение. Приведены результаты квантовохимических данных ряда 3d металлов с маленовой кислотой. Полученные результаты анализированы

между атомом металла и атомами кислорода карбоксильной группы и освещено поведение ковалентного характера связи М-О [10].

Исследователи [11] с использованием метода МПОП квантовохимическим методом электронное и геометрическое строение молекулы  $\alpha$ -галогенмеркурацет альдегида. Отмечено, что наиболее устойчивой конформацией является гам-конформация. Изучением физико-химических свойств и квантовохимических строений молекул галлоидных циклопарафинов, определена что в процессе полимеризации более вероятных разрыв является  $sp^3$  гибридных метиленовых мостиковых связей. Неэмпирическим ССП методом с использованием ОСТ-3ГФ, ОСТ-3ГФ<sup>xx</sup> 3-21 ГФ и 6-31 ГФ<sup>xx</sup> базисов проведен расчет для молекул НССОН, СН<sub>3</sub>СООН, СН<sub>3</sub>ОН и С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН и их протонированных форм и определена электронное и геометрическое строение исследованных соединений [13]. В работе [14-15] авторами приведены результаты квантовохимических исследований молекул формамидана его фторидных производных и их протонированных продуктов, а также молекул 2,2,6-триметил – 4Н – 1,3 диоксан 4-ОН. Анализированы и обсуждены электронные структуры полученных соединений.

Авторами [16,17] сравнением результатов ИК-спектров поглощения и квантовохимических исследований органических соединений, содержащих аминных групп показанное удовлетворительные авторы. Исследователи [18] анализируя квантовохимические и рентгеноструктурные данные неароматических катионов пиразомендиазона, констатировали устойчивости соединения завлать от природы двоевязности. М. Бобровими М.В. Яковлевым [19] изучены квантовохимическая характеристики молекулы HCN определены значения ВЗМО и НВМО. Определены расстояния между атомами С, N и С, Н. Найдена полная энергия молекулы. При этом отмечено, что использованная программы GAMESS и базис 6-31 ГФ<sup>xx</sup> давали достоверные данные.

Китайскими учеными [20] с использованием неэмпирического метода ССП и базисов 6-31 ГФ, 6-31 ГФ<sup>x</sup>, 6-31+ГФ, 6-31+ГФ<sup>x</sup> для соединений состава С<sub>4</sub> О<sub>2</sub> S<sub>2</sub><sup>m</sup> (m=1,2,3,4) доказаны следующие последовательности уменьшения относительных устойчивостей С<sub>4</sub> О<sub>2</sub> S<sub>2</sub><sup>></sup> С<sub>4</sub> О<sub>2</sub> S<sub>2</sub><sup>2-></sup> С<sub>4</sub> О<sub>2</sub> S<sub>2</sub><sup>>-3</sup> С<sub>4</sub> О<sub>2</sub> S<sub>2</sub><sup>4-</sup>. Авторы [21] на методе Хартри-фока-слейтера исследовали природы орбиталей и строение фрагмента молекулы NSN. Установлено, что молекула NSN имеет прямолинейное строение и определены значения каждой длины и энергии связей. Российскими учеными [22] изучены методом квантовохимии средства к электрону и устойчивости молекул метана и циклопропанов и

их хлорзамещенных соединений. Методом М4ПОП/3 определены геометрические и энергетические параметры изученных соединений.

С использованием различных квантовохимических методов ССП МО ЛКАО, МПОП, ППОП/2 исследованы электронные структуры ряд комплексов [23-30]. Определены энергии связей, распределение зарядов на атомах, теплоты образования, полная энергия, энергия ВЗМО и МВМО. Установлено, что квантовохимическое строения комплексные соединений во многом зависит от природы органического лиганда, состава комплексов, гибридных состояний атомов и степени окисления атомов.

В работах [31-43] приведены данные, посвященные вопросам исследований конформации и таутомерии органических соединений. С применением методов СПП и базиса 6-31 ГФ<sup>xx</sup>, МО ПКАО в приближении AM-1, ССП МО ЛКАО и базисов 3-21 ГФ, 4-31 гФ и 6-31 ГФ, ППДП/2, МЧПД/3 и ППП а также с использованием органического метода Хатри-Фока с базисами 3-21G<sup>x</sup>, 6-31G<sup>x</sup>, комплексной программой GA MESS с базисами TZV/143, IP, 6d/110s8p3d исследованы (органические соединения) различных классов. Оценены конформационные и измерные характеристики соединений. Найдены устойчивые формы изомеров и анализированы термодинамические энергетические характеристики выявленных изомеров и конформационных форм соединений. В отдельных случаях [40,41] рассчитанные данные сравнены с результатами ИК-спектров поглощения и ЯМР-спектров и отмечены достоверности полученных результатов. О.А. Сендюровым, Е.С. Апостоловой исследованы механизм термического разложения молекула пентакарбонила железа – Fe(CO)<sub>5</sub> квантовохимическим методом. Отмечено строение продуктов разложения, которые имеет два типа структуры. Результаты данного исследования открывает возможности оценить конформационные изменения органических и неорганических соединений.

Исследованию электронной структуры органических, неорганических и координационных соединений с изучением природы связей посвящены многочисленные работы [45-70]. Методами ППДП/2, ЧПДП, МЧПДП/3 изучены электронные структуры двуйдерных мостиковых ароматических молекул [45]. Российскими учеными С.В. Коновалихином и О.И. Дьягеном изучены электронные структуры состава (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M, где M=NH, PH, S, CO, CS, SO, CH=CH, CH=N, N=N, N=NO радикали дифенил катиона, дифенилазота и дифенилнитроксида. Отмечено, что в молекуле тетратиафульвалена энергия граничных и локализованных молекулярных орбиталей является эффективными не только для π-донора и акцептора но и достаточны для D-донора и акцептора [46]. Авторами работы [47] квантовохимическим анализом изучены направленные изменения

спин-спинового взаимодействия постоянных неподолженных электронов. На основе метода определены свойства локализованных орбиталей при полярности.

В данной статье [48] авторы приводят результаты исследований электронных структур молекул триторацетилацетанита и гексафторацетилацетонита методами МПДП данные расчета сравнивались с результатами рентгеновских спектров и сделан вывод, что исследованные вещества имеют свое специфическое электронное строение. Данные расчета показали, что между атомом Al и хелатным комплексом нет  $\pi$ -связи А.А. Варнек, Е.А. Ермаковым А.Н. Кузнецовым квантохимическим расчетом на основе метода МПДП. Исследованы соединения дилитил фосфата (I), литит ацетата (II) в инертных растворителях. Для катиона лития (I) предложены типа псевдохелат и монолитатная координация а для ацетата лития только хелатный вид координации. Указанные своеобразности авторами объясняются относительной углов группы COO чем группы POO. Работа [50] посвящена квантомеханическим изучением и расчетам моделей сопряженных циклических соединений. При выборе сопряженных циклических соединений охвачены соединения начиная бензолных углеводородов кончая высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Авторы [51] неэмпирическими методами с применением 3-21 ГФ, 6-31 ГФ<sup>x</sup>, 3-21 ГФ изучали молекулярное строение, вращательный барьер и гибридное состояние 1,3,5- тиамино -S- триазина и гидразима. Полученные расчетные данные сравнены ранее известными результатами и обсуждены правильные варианты молекулярных строений. Полиэмперическим методом AM+ авторы работы [52] изучали соединения состава HO-CH=CHO, H<sub>2</sub>N-CH=CH-CHO, HO-CH=CN и H<sub>2</sub>N-CH=CH-CN-CN и взаимодействие полярных растворителей указанными веществами. Авторы [53] квантохимическим методом анализировали распределение зарядов ряда производных фенола. Отметено, что распределение зарядов на атомах связано с эффектами сопряжения и индуктивности. В работе [54] МО изучаны электронные структуры (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO и влияние на радикал молекулы растворителя. Наблюдены эффекты электронных переходов между молекулами растворителя и растворенного вещества Д.В. Мызниковым и А.Н. Панкратовой неэмперическим исследованы соединения состава – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, где X=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>CN, NH<sub>2</sub>, OH, O, COOH, COO<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>, K, Cl. Показано, что изменение природы заместителя приводит к смещению зарядов в сторону C(i) [55]. Методом Паризера-Парра-Поппа проведены расчеты для 2-6 дизамещенных молекул и найдены синглет-синглетные переходы ( $\pi \rightarrow \pi^x$ ) [56]. Рассчитанная энергия синглетных переходов соответствует по значениям переходу поляризации. Авторы [57] использованием вышеуказанного метода рассчитали электронные структуры молекулы

1,2-дитина и получили результаты о том, что в связи S-Атомы серы имеют отрицательные заряды. Только лишь с использованием метода Хюккель для связи S-S атомы серы имеют положительные заряды. Г.В. Бобышкиной [58] методом МО ЛКАО исследовано. Электронная структура молекул 1-замещенных бензолных углеводородов. Полученные расчетные данные с использованием результатов электронных спектров поглощения сравнены и найдены существования генетические связанности. Методом ССП МО ЛКАО с приближением ППДП/2 авторы [59] рассчитали электронную плотность и дипольных моментов молекул  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{H-C}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_3$  и  $\text{NCN}_3$ . Определено, что наличие в (азидную молекулу алкильный радика приводит к уменьшению заряда атома азота). В работе [60] методом ССП МО ЛКАО исследовано электронная структура молекул анимина и фенола. На основании результатов расчета установлено, что молекула анилина имеет неплоские формы конформации. В то время, как для молекулы фенола не удалось установление конкретных конформаций. В работе [61] приведены результаты исследований электронной структуры молекул пропионовой кислоты(1) и пропинала(II). Оценены гидроксильные, карбонильной и карбоксильных группы. В.Л. Лебедевым А.В. Котовым исследована электронная структура ионизированного состояния оксиаза соединений. Методом МО с приближениями ПДППП/2 и ППДП рассчитаны значения зарядов на атомах. Полученные данные показывают что ионизация окси группы приводит к повышению электронной плотности атома кислорода [62]. Г.Л. Гуцев исследовал электронные структуры анионного состава  $\text{MH}_2$  – ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [63]. Рассчитанные значения потенциала ионизации согласуются с найденными результатами на основе методов рентгеноэмиссионной спектроскопии и МПДП исследованы [64] электронные структуры монозамещенных производных бензола. Обсуждены энергии взаимодействия фенильного и формилного фрагментов. Анализированы  $\pi$  и  $\pi$ -электронные орбитали на основе модели Паризера-Парра-Попла. В расчетах взаимодействия  $\pi$  и  $\pi$ -электронных орбиталей учтены внутренние кулонские взаимодействия атомов [65]. Исследовательской группой [66] квантохимическим изучением показано переход диазерина в диазометан путем изомеризации В.Г. Масловым приведены результаты квантохимических расчетов и электронных спектров фтало-цининов переходных металлов и их анионных форм [67]. В работах [68-70] с использованием методов ППДП, МП2 и ММ4 проведены квантохимические расчеты комплексных соединений железа, соединений содержащих в составе атомов водорода, бора, углерода, азота кислорода с добавкой 3d металлов и соединения поль валентных иттрия и гадолиния. Определены энергии связей

электронные структуры и геометрические строения. Анализированные литературные данные позволяют развитию теории химической связи указанных соединений.

Определенное количество работы квантохимических исследований посвящено изучению биологических свойств химических соединений [71-74]. Авторами [71] с использованием полуэмперическими AM1 и пэмперическим ССП методами изучена энергия миграции протона от восстановленной формы динуклиотида никотинамидаденина к протонной форме дегиродофолатредутозы. Рассчитаны геометрические и энергетические параметры и показано транс конформации состояния продуктов, которые являются энергетическом выгодным. В работе [72] методом ППДП/2 изучена взаимосвязь между электронной структурой и антимальерной активности типа лекарства хлорохинона. Отмечено, что атомы C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4</sub> в хлорохинанном цикле и N<sub>2</sub> в аминной группы по электронной плотности и биологической активности взаимосвязаны.

Ограниченным методом ССП помощи 6-31 ГФ базиса авторы [71] изучены биологические активности соединений транс / анти -2,3,4 и транс/анти 1,3,4 пригидроксида бензола. На основании всестороннего анализа квантохимических данных отмечено, что в полиароматических молекулах за счет смещение электронной плотности возникает канцерогенные свойства. Полуэмперичеким методом CNDO/2 рассчитаны электроны плотности для ряда лифлоквина [74]. Полученные результаты дали возможности предсказания о наличии связанности между электронной плотности и оптимольярной активности молекул.

С помощью квантохимического анализа исследованы каталитические процессов химический реакций [75-80]. С применением методом МПДП, МО ЛКАО, СПП на основе базисов 3-21 ГФ, 4-31 ГФ 4-31 ГФ<sup>x</sup> и 6-31 ГФ<sup>x</sup> изучены механизмы каталитических процессов. Отмечена образование променуточных продуктов и рассчитаны кинетические параметры Лимитирующие стадий реакций молекул на основе алейфина ВН<sub>3</sub> С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> В(ОН)<sub>2</sub>, [P<sub>4</sub>OCOCl]<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>, [P<sub>4</sub>OCOCl]<sup>+</sup> и R-N-B-OR. Провеленные работы открывают широкие возможности направления химических процессов.

Квантохимический анализ способствует рассчитать термодинамические параметры стандартных потенциалов органических, неорганических и координационных соединений [81-99].. полуэмперическим методом выполнено квантохимическое исследование процесса восстановления хинона и платохинона с расчетом стандартных потенциалов. Оценены энергии комплексообразования нейтральных и протонированных комплексных соединений, содержащих в молекул воды [81]. Методом приближения ППДП/2 рассчитанное значение электродного потенциала незначительно превосходит найденное

значение. Методом AM 1 рассчитаны электронные структуры и энергетические параметры полиоксипиримидинов и их нейтральных и ионных таутомерных форм, содержащих в своем составе замещенных электронодоноров и электроноакцепторов [82]. Для каждой системы получены рентгеноструктурные данные. Путем сравнения данных установлена удовлетворительность результатов. В [83] методом приближения Паризера-Парра-Попла приведены результаты расчета аминобензимидазонов, содержащих сингментных возбужденных в состоянии 2,7 атомов азота. Рассчитанные значения энергии переходов соответствует распределение зарядов на атомах. Установлено, что кислотность и основность молекул зависят от степени окисления атомов азота. М.А. Сарухановым и другими [84] методом ССП МО ЛКАО в приближении МПДП/4 исследованы молекулы семикарбазида и его производных. Оценены распределение зарядов на атомах, теплота образования, потенциал ионизации и дипольный момент. Для исследованных молекул проведены колебательные частоты каждой связи. авторы работы [85] проводили квантохимический анализ молекул пиридин –N –оксида и 2,6-диметилпиридин –N- оксида. Найдена зависимость между постоянной Таммета и Электроотрицателью Поменга. Неэмперическим методом ССП с использованием базисов большого Гауса рассчитаны спектры электронного поглощения на основе поляризации орбиталей многофотонных переходов формальдегида, ацетальдегида и ацетона. Обсуждена зависимость между поляризацией подающего света и энергии и показаны два разновидности света поглощения интенсивности возбужденных молекул. Все многофотонные электронные переходы исследуемых молекул имеют малые интенсивности, поэтому до настоящего времени экспериментальным методом не наблюдаются [86]. Полуэмперическим методом ССП в приближении МЧПДП/3 анализированы энергии потенциала ионизации реакции перокси мурваьиной кислоты с замещенным этиленом состава  $RCH=CH_2(R-H, CH_3, CHO \text{ и } NO_2)$ . Показано, что в реакциях уменьшение энергии активации сопровождается с повышением электродноворных свойств и увеличением электроноакцептоность заместителей. Установлено образование симметрического переход состояния реакции в составе  $R=H$ . [87]. А.Н. Панкратовым [88] с использованием методов ППДП и ЧПДП анализированы процессы димеризации N, O, S –содержащих органических соединений. Полученные результаты способствуют анализировать энергетические, геометрические и кинетические параметры процесса димеризации различных классов органических соединений. Методом МПДП выполнен квантохимический расчет молекулы состава 3- метал –1- бутан- Зол  $ROC Me_2C=CH$ , где  $R=H, OH, OSMe_3 F$ . Показаны стерические, электротрицательные

характеристики замещенных радикалов [89]. Авторы [90] полуэмперическим методом AM1 проводыли квантохимические расеты формальдегидных ассоциатов и их гидратных полимеров  $[H_2O, (CH_3)_2 OCH_2COC_2H_5]$ . Наблюдено, понижение реакционной способности молекул и уменьшения заряда на атоме углерод с переходом в координированное состояние. Электронная структура винилтиорадикала выполнена авторами [91]. На основе многоконфигурационного метода с использованием ОСТ-3-ГФ базисов рассчитаны частоты  $\bar{X}$  и  $\bar{V}$  состояний. Для приведенного соединения рассчитаны параметры сродства к электрону и сверх тонкого взаимодействия протонов. Авторами [92] исследована электронная структура оксида углерода состава  $C_3 O_2$ . С применением метода ППДП показаны распределения зарядов на атомах и изменении валентные углы связи ССС до  $90^\circ$ . Квантохимический анализ энергии протона от соединений фенола и хлорфенола в молекуле воды выполнен авторами [93]. При этом использованы полуэмперический (АН1) и неэмперический (ССП) метода анализа. В [94] оценены полуэмперическим квантохимическим анализом термодинамические и молекулярные свойства ациклических и ароматических соединений. Авторами [95] методом молекулярной динамики рассчитаны значения слоя электрической емкости металла для системы Pt/100/H<sub>2</sub>O.

С.М. Виноградовой и А.Ф. Шестаковым [96] выполнен квантохимический анализ электронных спектров некоторых комплексных соединений железа (II) с тиолными соединениями. Установлено, что повышение значения отрицательного заряда атома серы приводит к сближению энергии двух приходов. Неэмперическим методом МП2 с помощью 6-31+ и высококачественных базисов исследованы структуры, энергетики и колебательные свойства комплекса  $(HONO)_2$ . Идентифицированы более десяти видов структур, определены энергии взаимодействия молекул. Транс и цис изомеров которые имеют водородные связи [97]. Авторами [58] с использованием метода функциональной плотности изучены строения и энергетические характеристики комплексов молекул  $CO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  с  $BH_4$  катионом и  $BH_3$  нейтральной молекулой. Выявлено, что катион  $BH_4^+$  с выше указанными молекулами образует прочный комплекс, за счет сверх координированности атома бора. В то время как молекула  $BH_3$  приведенными молекулами образует комплексы с слабой связью. Отмечено, что найденные значения энергетических и геометрических параметров хорошо совпадают с рассчитанными. Полуэмперическим методом СПП МО ЛКАО с приближением МПДП оптимизированы соединения состава  $X(H_3)Si... Y(X=H,F,Cl)$ ,  $Y=H$ ,  $OCH-OH$  сохраняя симметрию  $C_{3v}$ [99]. Определено, что если в процессе комплексообразования атом кремния участвует

тетраэдрическом состоянии, за счет перехода отрицательных зарядов в акенальные и экваториальные атомы электронная плотность значительной степени перераспределяется. Выше анализированные работы посвященные квантохимическим анализам органических, неорганических и комплексных соединений с расчетом термодинамических, кинетических параметров можно использовать в качестве справочных данных. Квантохимическому исследованию химических реакций между органическими и неорганическими соединениями посвящены многочисленные работы [100-132]. С использованием метода СПП МО ЛКАО в валентном приближении AM1 по реакции Дильса – Альдера исследована реакция между молекулами 2,5 – диметил –тиофеноксиды и малеинового ангидрида [100] Рассчитана потенциальная энергия реакции. Утверждена наличие π -селективной поверхности и найденное значение относительной реакционной способности совпадает с рассчитанным. Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с помощью базиса 6-31 ГФ рассчитана энергия активации и показали механизма в реакциях циклического присоединения изоциановой кислоты, хлоризоциатов, замещенных этилинов и циклобутенов с образованием β -лактамов [101]. С.И. Перельгин и С.А. Шатокин с помощью метода ППДП рассчитали значения энергии взаимодействия, карты электронной плотности и электростатистики комплексов состава A<sup>-</sup> ДМСО Ga A<sup>-</sup>ДМСО M<sup>+</sup>, где A<sup>-</sup>=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> [102]. Авторами [103] квантохимическим анализом с помощью метода ПМЗ изучены реакция замещения IV типа и диссоциации в газовой среде β -никотинамидгликозила. В работах [104, 105] методами ССП и МПДП с помощью базиса 3-21 ГФ изучены природы водородной связи аминной группы амидных соединений. Рассчитаны значения водородных связей и дипольных моментов для цис –и транс состояний. Полуэмпирическим методом выполнена электронная структуры двух ароматических, четырех гетероциклических фенолов и для полных молекул рассчитана геометрическая оптимизация [106]. Полученные можно использовать для обоснования электронной структуры новых фенолов. Панкиратовым Л.Н. выполнен квантохимический анализ направлений реакций органических соединений в рамках индукционного подхода [107]. Установлено, что протекание направленных реакций происходит на основе анион-катионного механизма. Неэмпирическим методом с использованием ОСТ –3 ГФ и 3-21 ГФ базисов квантохимическим анализом изучена реакция разложения мономолекулярной уксусной кислоты [108]. Отмечено, что уксусная кислота разлагается двумя реакциями CH<sub>3</sub>COOH→KCTC+H<sub>2</sub>O; CH<sub>3</sub>COOH→CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>. Рассчитаны энергии активации для двух переходов. Неэмпирическим методом ССП и методом молекулярной механики показано образование сильной водородной связи между шиффовою основания и воды [109].

Выявлено, что комплексы воды протекают в молекулы протека без разруднения его структуры. Полуэмпирическим РМХ и МПДП методами исследована процесс образования молекул диметил эфира [110]. В лимитирующей стадии первая молекула метанола диссоциирует с образованием связи О-Н и вторая молекулы метанола в результате присоединения протона образует катион метилоксония, который приводит к образованию дилитиль эфира и адсорбционной молекулы воды. Авторами [111] неэмпирическим методом МО ЛКАО на основе теории возмущений Миллера-Плеста оценены механизмы реакции присоединения молекул формальдегида и воды А.А. Блюзнюком по квантохимическим исследованием обобщены структуры газового состояния и устойчивости молекул. Обсуждены процессы сольватации ионов, взаимодействия биомолекул, роли водородных связей в протекании химических реакции [112]. В рамках полуэмпирического метода АМ изучены электронные структуры бензола, бензойной кислоты, бензоат аниона, фенола, фенолят аниона, анилина, катиона анилина и их  $\text{NO}_2$  и  $\text{CN}$  содержащих производных [113]. (Отмечено, в растворах молекул растворителей по энергетическим и электрическим свойствам полярные действия не возможно оценить простой прямой линии и простой формулой.) В работе [114] анализирована природа карбоксильных групп водородных связей с син и антисин конфигурациями. Отмечено, что в углеродном атоме природы зависит от поведения водородных связей и их цис, транс конформации. А.Н. Петренко путем резонанса – обменным оценил квантохимическим анализ в кристалл молекулы бензола [115]. Полученные данные совпадают ранее рассчитанными результатами для димера бензола. Квантохимическому определению валентных состояний атомов в молекулы во посвящена работа [116]. Авторами установлено, что рассчитанные значения валентности атомов с учетом характера ионности и ковалентности связей незначительно отличается от классического определения степени окисления атомов. Ряд авторами [17] квантохимическим анализом определены энергетический барьер по пути реакции изомеризации молекулы, диазирина в молекуле диазометана [117]. Неэмпирическим методом ССП квантохимическим анализом исследованы соединения состава  $\text{LiM}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ , где  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$ ,  $\text{L}=\text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}, \text{PH}_3, \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{R}_1, \text{R}_2-\text{H}$  или алкил [118]. Отмечены степени ковалентности связей  $\text{M-L}$  и найдены корреляция между действием устойчивости лигандов и ковалентностью связей. Авторами [119] на основе квантовой механики изучены кинетики реакции  $\text{H}_{(\text{газ})}+\text{Cl}-\text{Au}(\text{III})$ . Установлено, что полученной системе атом хлора адсорбирующей по поверхности  $\text{Au}(\text{III})$ , газообразный водород взаимодействует атомом хлора и в своей очереди хлор взаимодействует золотом (III). Полуэмпирическим методом ССП и в приближении МПДП

квантохимически изучена реакция нитренов с азидами [120]. Приведены механизмы реакции нитренов и азидами согласно схеме триплет +HN<sub>3</sub> (синглет) → {NH..N<sub>3</sub>H} (триплет) → H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (триплет) +N<sub>2</sub> (синглет). Методом MNDO рассчитано переходное состояние реакции ацилации между малеиновым ангидридом и замещенным анимином [121]. Показали повышение донорных свойств молекул аминов с уменьшением рассчитанных.

Энергии барьера реакции. В [122] квантохимическим методом исследован переход протона в системе уксусная кислота –имидазол –вода и показано образования водородной связи O-H...N. Рассчитанная энергия барьера составляет 376 кж/моль. Расширенным методом Хюккеля выполнена квантохимическое исследование модели комплекса центроактивного 5-нитрозафуранном установлен механизм действия реакция [123]. Полуэмпирическим методом ППДП выполнено квантохимическое исследование действия различных ионов (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, clo<sup>-</sup>, NO<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) с тетрагидрофураном. Изучено взаимодействие строение комплексов. Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследованы комплексные соединения состава L<sub>5</sub>NiONiL<sub>5</sub> и L<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>NiL<sub>6</sub> [125]. Показано, что комплексе спинового взаимодействия двух ионов никеля имеет антиферромагнитные свойства. В.М. Пингук квантохимическом способом моделировал реакции светового разложения воды. С участием хлорофилных комплексов магния и марганца. Отмечено, что приведенная реакция протекает согласно модели жолио-кока. Mchla...(H<sub>2</sub>O)→Mchla + 1/2O<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>+4e<sup>-</sup> (M=Mg, Mn).

Рассчитанные результаты соответствуют найденным значениям, полученных путем термолюминесценции фотосистемы хлорофила. Авторами [127, 128] полуэмпирическим методом МПДП изучено взаимодействия гидросульфида метия с помощью ацетилен. Рассчитаны реакции энтальпии и энергии активации бартеров в реакции нуклеофильного присоединения бензола в молекуле ацетилен щелочной среде. В работе [129] авторами выполнено квантохимическое исследование реакции координационной сферы соединения фосфора платины (II, IV) со спиртом. Определен процесс депротонизации спирта и сравнении энергии связей металл –лиганд. Методом ССП МО ЛКАО с валентным приближением рассчитана потенциальная энергия реакции присоединения молекулы этилена с AlH<sub>3</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> – [130]. Показано, что процесс состоит из двух стадий, которые характеризуется образованием π-комплекса по середине молекулы этилена и переходом атома водорода из AlH<sub>3</sub> в молекуле этилены. Полученные в работах [100-130] квантохимические результаты целенаправленности и управления химических реакции используются в качестве справочных данных для других химических процессов.

Оценке и определению реакционной способности каждого индивидуального вещества квантохимический анализ является удобным и рентабельным [131-141]. Авторами [131] изучены реакционной способности аниона фосфора циклопентадиена. Методом МЦПДП/3 оптимизированы электронная структура и геометрия таутомерных форм пиримидинов, азопиримидинов и их соединений. [132]. Полученные результаты не только определяют направления химических реакции но и дают возможности предопределяет направления реакций реагентов нуклеофильной природы. Полуэмпирическим методом МПДП в приближениях АМ1 и ПМ3 рассчитаны потенциальные энергии реакции присоединения нитрозосодержащих алифатических, ароматических, гетероароматических соединений синглетным и триплетные состояниях фторацена [133]. Авторами [134] с применением методов МЧПДП/3 и ППДП/2 изучены реакционная способность и электронная структура эпоксидов. Рассчитанные значения кинетических параметров удовлетворены с найденными значениями. Неэмпирическим методом ССП с использованием базисов ОСТ-3 Гф изучены механизм реакции дегидратации этилового спирта с помощью силикагеля [135]. Для  $(\text{OH})_3\text{SiOH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}(\text{OH})_3$  составов выполнены расчеты и сравнены с экспериментальными результатами. Неэмпирическим методом ССП с использованием базиса 3-21 ГФ исследована электронная структура присоединения катиона фтора к молекулам  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{PH}_2\text{NH}_2$  [136]. Полученные данные объясняют реакционные способности амидных соединений трех валентного фосфора. В рамках теории возмущения рассчитана энергия взаимодействия ( $E_{\text{вз}}$ ) М-фенилдиосмин;  $\text{N}_1\text{N}^1$ -диаминобензоена и фтала ангидридов [137]. И.С. Матвиев и В.В. Лобоновым с помощью метода ППДП/2 рассчитана и оптимизирована геометрия молекул аминокислоты и его гидрохлориды, оксикарбофосфила, карбофосфил хлориды, гидрокарбофосфила и цианофосфилов [138]. На основе анализа энергетических, геометрических параметров обсуждена реакционная способность изученных соединений. Полуэмпирическими методами МО ЛКАО и ППДП/2 исследована реакционная способность реакции полимеризации и комплексообразования пропаргиламинов [139]. На основе анализа полученных результатов установлено, что молекула пропаргиалина и его катион в результате комплексообразования участвуют локализованные электроны атома азота. В работе [140] полуэмпирическим методом МПДП выполнены расчеты электронной структуры соединения  $\text{SiCl}_4$  с пиридином. Установлено что атомы кремния и азота имридинового кольца являются инициаторами в процессе кмплексообразования и проявляют полупроводниковия свойства. Авторами [141] неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП изучена электронная структура комплексных соединений гидроксилamina,

этилендиамина, о-фенилендиамина с платиной. Для всех указанных комплексов рассчитаны энергетические характеристики и оценены в теории функциональной плотности. В рамках теории функциональной плотности с использованием различных базисов авторами [142] оценены относительные устойчивости таутомерных форм оптимизированной геометрии молекул 1-метил – замещенных O-, S- и Se содержащих гетеропиразолонов. Определено, что выше приведенные таутомеры молекул их анионы и соединения содержащих тяжелые атомы в значении энергии Гибса имеет определенный вклад эффекта электронной корреляции.

Таким образом, рассмотренные научно-технические материалы в разделе 1.1. Главы литературного обзора коротко охарактеризовал работы в области квантовохимических исследований электронной структуры, строения и установления реакционной способности органических и неорганических соединений.

## **1.2. Квантохимический анализ производных тиокарбамида**

В данном разделе литературного обзора анализируются работы по производным тиокарбамида. А.П. Ранский с помощью метода МПДП проводил исследование электронной структуры и реакционной способности тиоамидных лигандов [143]. Полученные результаты анализированы по процессу комплексообразования тиоамидных лигандов с переходными элементами.

Авторами работы [144, 145] проведено квантохимическое исследование свободных и координированных молекул N-оксиметилтиокарбамида и N,N – бисоксиметилтиокарбамида. Рассчитаны расстояния между атомами, углы и заряды на атомах. Анализированы реакционные способности свободных и координированных молекул лигандов. Приведены схемы перераспределения зарядов в процессе координации.

Работы, посвященные квантохимические исследования производных семи – и тиосемикарбазонов довольно незначительные. Производные семи – и тиосемикарбазонов синтезированы в работе Я.И. Гулбаева [146]. Однако для синтезированных соединений не выполнены квантохимические исследования.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ

ССП – Самосоглавления поля

РМХ – Расширенный метод Хюккеля

НФХ – Неограниченный вариант метода Хартри-Фока

СПП – Много конфигурационные методы

ОВС – Обобщенный метод валентных схема

МКССП – Многоконфигурационные методы ССП

МКССППАП – Многоконфигурационные ССП в полном активном пространстве

SCEP – Метод самосогласованных электронных пар

ТВ – теория возмущений

DPT – теория возмущений для квазивырожденного уровня

МВРТ – Многочастичная теория возмущения

МП – теория возмущений Моллера – Плессета порядка

ПХФ – приближение хаотических фаз

ЕОМ – метод уравнений движений

КВ, ВК – методы конфигурационного взаимодействия

НИК – признак многоконфигурационного набора исходных конфигураций

КВ (POLCI) – полянизационное КВ с учетом однократных возбуждений активных орбиталей

ВС – метод валентных схема

НО – признак использования натуральных орбиталей

PNO – метод соценкой натуральных орбиталей по ТВ

L – признак линеаризованной формы метода

ССА – приближение связанных кластерных разложений

СЗМЕТ – много электронная теория связанных пар

АСР – метод приближенно связанных пар

СЕРА – приближение связанных электронных пар

СРА – приближение связанных пар

ППДП – полная пренебрежение дифференциальным перекрытием

ЧПДП – частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием

МЧПДП – модифицированное приближение ЧПДП

МПДП – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрытием

ППП – метод Паризера – Парра - Попла

## 2.1. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ И САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В гамильтониане (.1) заменим взаимодействие электронов между собой эффективным полем, учитывающим взаимодействие электрона с усредненным полем других электронов.

Тогда новый эффективный гамильтониан  $\hat{H}$  представляется суммой одноэлектронных гамильтонианов:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}_i) + \sum_i \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right)_{\text{среднее по } j}. \quad (1)$$

Конкретный вид одноэлектронного гамильтониана будет ясен из дальнейшего. Этот эффективный гамильтониан допускает разделение переменных отдельных электронов:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_i)\psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (2)$$

Решение уравнения (2), представляет собой набор собственных функций  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_N, \dots$  и соответствующих собственных значений  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_N, \dots$ .

Функции  $\psi_i$  называются молекулярными орбиталями,  $\varepsilon_i$  — орбитальными энергиями. С учетом принципа Паули полная волновая многоэлектронная функция  $\Phi$  основного состояния записывается в виде

$$\Phi = \Phi(1, 2, \dots, N) = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_N \bar{\psi}_N\rangle, \quad (3)$$

а полная энергия

$$E = \sum_{i=1}^N g_i \varepsilon_i. \quad (4)$$

В этой формуле  $g_i$  — числа заполнения, в данном случае для основного состояния молекулы  $g_i = 2$ . Если нам известна симметрия отдельных молекулярных орбиталей, т. е. базисом каких представлений они являются, то свойства симметрии полной волновой функции определяются с помощью прямого произведения

$$\Gamma_\Phi = \Gamma_1 \times \Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \Gamma_2 \times \dots \times \Gamma_{\frac{N}{2}} \times \Gamma_{\frac{N}{2}}. \quad (5)$$

Решения уравнения (1) обычно ищут в виде линейной комбинации атомных орбит (приближение ЛКАО), т.е. молекулярные орбиты ищут, в виде линейной комбинации известных атомных функций [ 4]:

$$\psi_i(\mathbf{r}_j) = \sum_{k=1}^m c_{ik} \varphi_k(\mathbf{r}_j).$$

## 2.2 ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ К МОЛЕКУЛАМ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ; МЕТОД ХЮККЕЛЯ.

Метод молекулярных орбит в приближении ЛКАО часто применяется к  $\pi$ -электронам сопряженных молекул, содержащих электроны атомов углерода в  $5p^2$ -гибридизации. Используя функцию (7) в качестве пробной функции в вариационном принципе, получим для определения коэффициентов  $c_i$ , систему линейных однородных алгебраических уравнений

$$\sum_i c_i (H_{ji} - S_{ji} \epsilon) = 0; \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (7)$$

В этих уравнениях  $H_{ij}$  и  $S_{ji}$  матричные элементы эффективного гамильтониана (2).

После решения векового уравнения мы получаем одноэлектронные уровни энергии  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_k, \dots$  и соответствующие им наборы коэффициентов  $c_{11}, c_{12}, \dots, c_{1m}; c_{21}, c_{22}, \dots, c_{2m}; \dots; c_{k1}, c_{k2}, \dots, c_{km}$ .

У коэффициентов  $c_{ik}$  первый индекс соответствует номеру одноэлектронного энергетического уровня.

В приближенном примитивном методе Хюккеля применяются следующие допущения [1, 2, 4, 6]:

- 1) матричные элементы, стоящие на диагонали, считаются одинаковыми, т. е.

$$H_{ii} = \alpha_i = \alpha; \quad (8a)$$

они называются кулоновскими интегралами;

- 2) недиагональные матричные элементы не равны нулю только в том случае, когда они относятся к соседним электронам, т. е.

$$H_{ij} = \beta_{ij} = \beta; \quad (4.86)$$

они называются резонансными интегралами;

- 3)  $S_{ij} = \delta_{ij}$  (пренебрежение интегралом перекрывания).

Как результат решения векового уравнения, получающегося при равенстве нулю детерминанта системы (7), получим энергии отдельных молекулярных орбиталей  $\varepsilon_i = \varepsilon_i(\alpha, \beta)$  как функций кулоновского и резонансного интегралов.

В примитивном методе Хюккел вид эффективного гамильтониана (2) не конкретизируется, величины  $\alpha$  и  $\beta$  обычно получают, сравнивая результаты расчета с опытом. Поэтому метод Хюккеля называют эмпирическим методом. При решении векового уравнения полезно сделать замену переменных  $((\alpha - \varepsilon)/\beta = x$ . Величины  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют энергиям притяжения некоторых электронных плотностей к остову молекулы, и поэтому они отрицательны. Это позволяет расположить одноэлектронные уровни в порядке возрастания. Если  $N$  — число электронов в молекуле то нижние  $N/2$  уровней будут заняты электронами. Полная многоэлектронная волновая функция представляется в виде  $\Phi = |\psi_1 \psi_1 \dots \psi_{N/2} \psi_{N/2}|$ , где  $\psi_i$  — одноэлектронные функции, найденные методом Хюккеля.

Электронные характеристики я-электронных систем величина

$$q_j = \sum_k g_k c_{kj}^2 \quad (9)$$

определяет вероятность нахождения электронов в облаке атомной функции  $\Psi_j$  (в области пространства, где атомная волновая функция  $\Psi_j$  существенно отлична от нуля). Это величина называется зарядом на атоме  $j$ . Суммирование в этой формуле производится по занятым молекулярным орбиталям в соответствии с числами заполнения  $g_i$  ( $g_i = 0, 1, 2$ ). Весьма полезно для приложений определить заряд на атоме через многоэлектронную волновую функцию  $\Phi$  (3). Это можно сделать, сначала определив одноэлектронную функцию плотности, независимую от спина [5]:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = N \int \Phi^*(1, 2, \dots, N) \Phi(1, 2, \dots, N) \times \\ \times d\sigma_1 dv_2 d\sigma_2 \dots dv_N d\sigma_N. \quad (4.10)$$

Интегрирование в этой формуле производится по координатам всех электронов, кроме первого, и по спинам всех электронов. Эта функция  $\rho_1(\mathbf{r}_1)$

описывает плотность вероятности нахождения любого электрона в точке с координатами  $\mathbf{r}_1$  независимо от направления спина. Число  $N$  перед интегралом появилось из-за неразличимости электронов. Заряд на атоме  $j$  определяется через  $\rho_1(\mathbf{r}_1)$  так:

$$q_j = \int_{(v_j)} \rho_1(r_1) dv_1. \quad (11)$$

Можно показать, что выражение (11) сводится к (9), если многоэлектронная волновая функция выражается в виде (3). Однако выражение (11) может применяться в том случае, когда полная волновая функция представляется в виде суммы нескольких детерминантов, например как в методе валентных схем.

Величины  $q_j$ , вычисленные по формуле (.9) через величины  $c_{i k}$ , полученные в методе Хюккеля, называются  $\pi$ -электронными зарядами на атомах. Иногда в приложениях употребляют так называемый полный заряд на атоме  $Q_j = I - q_j$  (эта формула верна в случае, когда каждый центр вкладывает один  $\pi$ -электрон в  $\pi$ -электронную систему).

Порядком связи по Коулсону называется величина [6]

$$P_{ij} = \sum_k g_k c_{ki}^* c_{kj} \quad (12)$$

Суммирование ведется так же, как и в формуле (9). Иногда эта величина называется «подвижным» порядком связей. Если учесть одинарную связь, образованную  $o$ -электронами, то полный порядок связи  $P_{ij}$  будет определяться так:

$$P_{ij} = I + p_{ij} \quad (13)$$

Смысл введения этого понятия состоит в том, что произведение коэффициентов  $c_{ki}$  и  $c_{kj}$  в уравнении для  $\Psi_k$  может служить мерой прочности связи, образованной за счет электронов  $k$ -й орбитали.

Введем еще одну электронную характеристику  $\pi$ -электронных систем. Определим для каждого атома сумму порядков связей, им образуемых:

$$N_r = \sum_i P_{rj} \quad (14)$$

В этой формуле  $j$  — номера атомов, образующих связь с атомом  $r$ . Величина

$$F_r = N_{\max} - N_r, \quad (15)$$

где  $N_{\max}$  — максимальная сумма порядков связей, образуемых центральным атомом углерода в гипотетической молекуле  $(\text{CH}_2)_3\text{C}$ :

$$N_{\max} = 3 + \frac{3}{\sqrt{3}} \cong 4,73.$$

Величины зарядов на атомах  $q_j$  индексов свободной  $F_r$  валентности называются индексами реакционной способности; они коррелируют со скоростями реакции молекулы с электрофильными, нуклеофильными и ради кальными агентами. С помощью этих величин полную энергию молекулы в методе Хюккеля можно выразит следующим образом [2]:

$$E = \sum_p q_p \alpha_p + 2 \sum_{p < q} p_{pq} \beta_{pq} \quad (16)$$

В этом выражении  $\alpha_p$  — кулоновский интеграл центра  $p$ , а  $\beta_{pq}$  — резонансный интеграл с волновыми функциями  $p$  и  $q$ -го электрона. Если к атому  $r$  в реагирующей молекуле приближается некоторый реагент  $R$ , то по мере приближения значения кулоновского интегралов  $\alpha_r$  и значения резонансных интегралов  $\beta_{rs}$  и  $\beta_{rt}$  будут меняться. Предположив малость этих изменений и обозначив их,  $\Delta\alpha_r$ ,  $\Delta\beta_{rs}$  и  $\Delta\beta_{rt}$ , можно рассчитать изменение энергии  $\pi$ -электронов. Это изменение равно [6] в первом приближении

$$\Delta E = q_r \Delta\alpha_r + 2p_{rs} \Delta\beta_{rs} + 2p_{rt} \Delta\beta_{rt}. \quad (17)$$

Для электрофильных реагентов, которые обычно являются катионами, изменение кулоновского интеграл  $\Delta\alpha_r < 0$ , а изменения резонансных интегралов  $\Delta\beta_{rs} = \Delta\beta_{rt} = 0$ . Для нуклеофильных реагентов, которые обычно являются анионами,  $\Delta\alpha_r > 0$  и  $\Delta\beta_{rs} = \Delta\beta_{rt} = 0$ . Для радикальных реагентов, которые обычно являются нейтральными частицами, обычно считают  $\Delta\alpha_k = 0$ ;  $\Delta\beta_{rs} = \Delta\beta_{rt} > 0$  [2, 6].

Реакция протекает с тем атомом, который характеризуется наименьшим изменением энергии  $\Delta E$ . Действию соответствующего реагента подвергается тот атом в молекуле, который обладает следующими характеристиками:

- 1) максимальным значением  $q_r$  при взаимодействии с электрофильным реагентом;
- 2) минимальным значением  $q_r$  при взаимодействии с нуклеофильным реагентом;
- 3) максимальным значением индекса свободной валентности при свободно радикальных реакциях.

### 2.3. МЕТОД ДЕЛЬ РЕ РАСЧЕТА СИСТЕМ О-ЭЛЕКТРОНАМИ.

В методе Дель Ре, который обычно применяется для расчета систем с насыщенными связями, волновую функцию для каждой пары электронов  $i$  и  $j$  ищут в виде  $\Psi_{ij} = c_i\varphi_i + c_j\varphi_j$ , где  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  — атомные функции [2, 6].

Для каждой пары электронов можно написать вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} H_{ii} - S_{ii}\varepsilon & H_{ij} - S_{ij}\varepsilon \\ H_{ji} - S_{ji}\varepsilon & H_{jj} - S_{jj}\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

Матричные элементы равны

$$H_{ii} = \alpha + \delta_i\beta; \quad H_{ij} = \varepsilon_{ij}\beta; \quad S_{ij} = \delta_{ij} \quad (19)$$

Тогда

$$C_i^2 = \frac{1}{1 + (B + \sqrt{1 + B^2})^2}; \quad (20)$$

$$C_j^2 = \frac{(B + \sqrt{1 + B^2})^2}{1 + (B + \sqrt{1 + B^2})^2};$$

Где

$$B = \frac{\delta_j - \delta_i}{2\varepsilon_{ij}}. \quad (21)$$

Тогда заряд на атоме  $i$ , обусловленный влиянием электрона  $j$ , будет равен

$$q_i^{(j)} = 1 - 2c_i^2 = \frac{B}{\sqrt{1 + B^2}} \quad (22)$$

Полный заряд на атоме  $i$   $Q_i$ , определяемый после суммирования всех индуцированных зарядов  $q_i^{(j)}$  по соседним атомам, равен

$$Q_i = \sum_j q_i^{(j)} \quad (23)$$

Величины  $\delta_i$ , входящие в выражения для матричных элементов (19), находятся из неоднородной системы линейных алгебраических уравнений

$$\delta_i = \delta_i^{(0)} + \sum_j \gamma_{ij}\delta_j. \quad (24)$$

Параметр  $\delta_i^{(0)}$  зависит лишь от свойств атома  $i$  и выбирается согласно соотношению

$$\delta_i^{(o)} = \frac{\chi_i - \chi_H}{\chi_H}; \quad (25)$$

где  $\chi_i, \chi_H$  — электроотрицательности атома  $i$  и атома водорода соответственно, определяемые через потенциал ионизации и сродство к электрону. Параметр  $u_i$  учитывает влияние соседей атома  $i$ , что отражено в формуле суммирования (24). Он выбирается эмпирически при сопоставлении расчетов с экспериментальными данными по дипольным моментам небольших молекул. Соответствующие таблицы для  $\delta_i^{(o)}$  и  $\gamma_{ij}$  приведены в литературе [2, 6].

#### 2.4. УРАВНЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ХАРТРИ—ФОКА.

При выводе уравнения Хартри—Фока предполагается, что полная волновая функция представляет собой функцию вида

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (26)$$

Одноэлектронные функции  $\psi_i$  ортонормированы:

$$\int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij} \quad (27)$$

Молекулярная спин-орбиталь  $\psi_i(j)$  является произведением координатного сомножителя, называемого просто молекулярной орбиталью, и спинового сомножителя  $\varphi_i(r_j)\varphi_i(\sigma_j)$ . Спиновый сомножитель  $\varphi_i(\sigma_j)$  равен либо  $\alpha(j)$ , либо  $\beta(j)$ . Задача состоит в том, чтобы найти уравнение относительно функций  $\psi_i$ . Кроме этого, при выводе уравнения Хартри—Фока предполагается, что детерминантная функция  $\Phi$  имеет весьма специальный вид: в нем каждая молекулярная орбиталь заполнена двумя электронами с противоположно направленными тинами (приближение замкнутой оболочки). Найдем условия, накладываемые на функции  $\psi_i$ , минимизирующие функционал энергии, равный среднему значению гамильтониана системы по функции  $\Phi$  (26), при дополнительном условии  $\int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij}$ . Это задача на условный экстремум, и она решается с помощью неопределенных множителей Лагранжа [2, 5, 7]. В результате решения этой задачи получаются следующие уравнения Хартри—Фока:

$$\widehat{\mathcal{H}}^{(0)}(1) \psi_i(1) + \sum_j \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \psi_i(1) - \int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \psi_j(1) \right] = \varepsilon_i \psi_i(1). \quad (28)$$

В этих уравнениях величина  $H^{(0)}$  описывает кинетическую энергию электрона и его взаимодействие со всеми ядрами

$$\widehat{\mathcal{H}}^{(0)}(1) = \frac{\widehat{p}_1^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{Z_{1\alpha} e^2}{r_{1\alpha}}. \quad (29)$$

Величины  $\varepsilon_i$  связаны с множителями Лагранжа, они имеют простой физический смысл, который будет объяснен в дальнейшем. Суммирование по  $j$  в формуле (4.28) проводится по всем заполненным спин-орбиталям основного состояния. Второй член левой части уравнения Хартри—Фока описывает электростатическое взаимодействие первого электрона на  $i$ -й орбитали некоторым зарядом, распределенным с плотностью:

$$\rho_{кул}(2) = \sum_{j=1}^N \psi_j^*(2) \psi_j(2) \quad (30)$$

Отметим, что суммирование по  $j$  здесь включает значение  $j = i$ , а интегрирование  $\rho_{кул}$  по  $d\tau_2$  по всему пространству дает  $N$  (число электронов). Поэтому второй член левой части уравнения (4.28) описывает кулоновское взаимодействие электрона на  $i$ -й орбитали с распределенным зарядом, создаваемым всеми электронами.

Третий член левой части уравнения (4.28) можно представить в виде

$$\sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \psi_j(1) = \sum_{j=1}^N \frac{\int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_2}{\psi_i^*(1) \psi_i(1)} \quad (32)$$

Из выражения (31) видно, что этот член описывает взаимодействие электрона на  $i$ -й орбитали с распределенным зарядом с плотностью

$$\rho_{обм}(1, 2) = \frac{\sum_{j=1}^N \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \psi_j(1) \psi_i(2)}{\psi_i^*(1) \psi_i(1)}. \quad (32)$$

Эта плотность заряда в некотором смысле необычная она зависит от координат того электрона, с которым взаимодействует, и, кроме того,  $\rho_{\text{обм}}(1, 2) = 1$ . Это значит, что третий член уничтожает взаимодействие электрона на 1-й орбитали с самим собой, которое входит во второй член, левой части уравнения (28). Третий член не равен нулю только тогда, когда электроны на 1-й и  $i$ -й орбиталях имеют одинаковую проекцию спина. Это происходит из-за суммирования по спинам в элементе  $\delta_{ij}$ .

Рассмотрим смысл величин  $\epsilon_i$  в уравнении (28). Умножим уравнение (28) на  $\psi_i^*(1)$  и проинтегрируем по  $\mathbf{r}_1$ , тогда получим

$$\epsilon_i = \langle i | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | i \rangle + \sum_{j=1}^N \left[ \langle ij | \frac{e^2}{r_{12}} | ij \rangle - \langle ij | \frac{e^2}{r_{12}} | ji \rangle \right]. \quad (3)$$

Отметим, что суммирование в этом выражении идет по всем молекулярным орбиталям основного состояния. Величина  $\epsilon_i$ , называемая орбитальной энергией, описывает кинетическую энергию электрона на орбитали  $i$ , а также энергию взаимодействия с ядрами и всеми остальными электронами.

Часто результаты, полученные при решении уравнения Хартри—Фока (функции  $\psi_i$  и одноэлектронные орбитальные энергии  $\epsilon_i^*$ ), используют для описания состояния ионов и возбужденных состояний молекулы (приближение замороженных орбиталей). При этом предполагается, что функции  $\psi_i$  и энергии  $\epsilon_i$ , полученные при решении уравнений Хартри—Фока, выведенных для основного состояния молекул, справедливы для ионизированных и возбужденных состояний.

Для нахождения потенциалов ионизации и сродства к электрону необходимо определить энергии положительного и отрицательного ионов. Для определения энергий синглетных и триплетных переходов необходимо рассчитать энергии синглетных и триплетных возбужденных состояний. Для этого составляются соответствующие детерминантные функции (или их линейные комбинации), и энергии состояний вычисляются по правилам расчета матричных элементов от детерминантных функций (3.30) — (3.33). Так, можно показать, что потенциал ионизации молекулы (в приближении замороженных орбиталей) равен  $I = E_+ - E - \epsilon_i$ , где  $\epsilon_i$  — одноэлектронная энергия высшей заполненной молекулярной орбитали, полученная из уравнения Хартри—Фока.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1. Квантохимический расчет метилциклогексана, методом РМЗ с полной оптимизацией

В данной главе приводятся результаты квантохимических расчетов молекул метил-, этил- и пропилциклогексанов в составе бензина.

Квантовохимические расчеты молекул проведены по методу ССП МО ЛКАО на МОРАС 7 6 параметризации РМЗ с ионной оптимизацией геометрических параметров.

#### ENERGIES AND GRADIENT(Энергии градиент)

Total Energy	=	-24137.8771626 (kcal/mol)
Total Energy	=	-38.465387731 (a.u.)
Binding Energy	=	-1961.6816106 (kcal/mol)
Isolated Atomic Energy	=	-22176.1955520 (kcal/mol)
Electronic Energy	=	-126174.9511983 (kcal/mol)
Core-Core Interaction	=	102037.0740357 (kcal/mol)
Heat of Formation	=	-36.0236106 (kcal/mol)
Gradient	=	0.0083057 (kcal/mol/Ang)

#### MOLECULAR POINT GROUP(Энергии молекулярных орбиталей) CS

##### EIGENVALUES(eV)

Symmetry:	1 A'	2 A'	1 A''	3 A'	2 A''
Eigenvalue:	-41.628529	-32.594799	-30.770895	-26.334974	-21.874899
Symmetry:	4 A'	5 A'	6 A'	3 A''	7 A'
Eigenvalue:	-21.466936	-18.454391	-16.933254	-15.466129	-15.139421
Symmetry:	8 A'	4 A''	9 A'	5 A''	6 A''
Eigenvalue:	-14.987286	-14.407233	-14.029369	-13.457685	-12.829279
Symmetry:	10 A'	11 A'	7 A''	12 A'	8 A''
Eigenvalue:	-12.529281	-12.243703	-11.821380	-11.324842	-11.291820
Symmetry:	13 A'	14 A'	15 A'	9 A''	16 A'
Eigenvalue:	-11.071312	3.517899	3.635792	3.685300	3.813280
Symmetry:	10 A''	17 A'	18 A'	19 A'	11 A''
Eigenvalue:	3.861828	3.882416	3.953924	4.051055	4.193551
Symmetry:	20 A'	12 A''	21 A'	13 A''	22 A'
Eigenvalue:	4.230915	4.326631	4.536982	4.567722	4.581102
Symmetry:	14 A''	23 A'	24 A'	15 A''	16 A''
Eigenvalue:	4.866993	4.975338	5.141827	5.159736	5.244476

Symmetry: 25 A' 26 A'  
 Eigenvalue: 5.249055 5.364563

**ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS (Заселенность атомных орбиталей)**

AO:	1 S C	1 Px C	1 Py C	1 Pz C	2 S C
	1.175484	0.955606	0.954123	0.986284	1.162387
AO:	2 Px C	2 Py C	2 Pz C	3 S C	3 Px C
	0.996247	0.951584	0.983829	1.159651	0.959259
AO:	3 Py C	3 Pz C	4 S C	4 Px C	4 Py C
	0.991649	0.986886	1.159622	0.963737	0.957900
AO:	4 Pz C	5 S C	5 Px C	5 Py C	5 Pz C
	1.014009	1.159651	0.993529	0.957379	0.986886
AO:	6 S C	6 Px C	6 Py C	6 Pz C	7 S C
	1.162387	0.954110	0.993721	0.983829	1.141962
AO:	7 Px C	7 Py C	7 Pz C	8 S H	9 S H
	0.987794	0.997675	0.986826	0.944338	0.951903
AO:	10 S H	11 S H	12 S H	13 S H	14 S H
	0.950693	0.953160	0.948384	0.950930	0.953339
AO:	15 S H	16 S H	17 S H	18 S H	19 S H
	0.953160	0.948384	0.951903	0.950693	0.961635
AO:	20 S H	21 S H			
	0.955837	0.961635			

**NET CHARGES AND COORDINATES (Заряды на атомах и координаты атомов)**

Atom	Z	Charge	Coordinates(Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	-0.071497	-1.60782	-0.73062	-0.67856	12.01100
2	6	-0.094047	-1.62401	0.79786	-0.63536	12.01100
3	6	-0.097445	-0.81066	1.36440	0.51745	12.01100
4	6	-0.095268	0.61628	0.84206	0.48940	12.01100
5	6	-0.097445	0.63310	-0.67738	0.51744	12.01100
6	6	-0.094047	-0.17215	-1.25538	-0.63536	12.01100

7	6	-0.114256	-2.46353	-1.33569	0.42204	12.01100
8	1	0.055662	-2.05341	-1.04570	-1.65499	1.00800
9	1	0.048097	-1.22502	1.18984	-1.59249	1.00800
10	1	0.049307	-2.66900	1.15949	-0.57145	1.00800
11	1	0.046840	-0.81144	2.47048	0.46925	1.00800
12	1	0.051616	-1.28776	1.10523	1.48421	1.00800
13	1	0.049070	1.13548	1.20919	-0.41833	1.00800
14	1	0.046661	1.18647	1.24525	1.34817	1.00800
15	1	0.046840	1.67567	-1.04681	0.46925	1.00800
16	1	0.051616	0.22972	-1.04081	1.48421	1.00800
17	1	0.048097	0.33040	-1.00986	-1.59249	1.00800
18	1	0.049307	-0.17953	-2.36114	-0.57145	1.00800
19	1	0.038365	-2.47943	-2.43159	0.35555	1.00800
20	1	0.044163	-2.09540	-1.07539	1.42428	1.00800
21	1	0.038365	-3.50205	-0.98539	0.35556	1.00800

#### ATOMIC GRADIENTS (Атомный градиент)

Atom Z          Gradients(kcal/mol/Angstrom)

		x	y	z
1	6	0.00431	0.00284	0.02324
2	6	0.00171	-0.01671	-0.00380
3	6	0.00031	-0.00120	-0.00800
4	6	0.00173	0.00132	0.00170
5	6	-0.00116	0.00061	-0.00830
6	6	-0.01515	0.00708	-0.00400
7	6	0.00432	0.00309	0.01789
8	1	-0.00764	-0.00540	-0.01712
9	1	0.00407	0.00605	-0.00622
10	1	0.00611	0.00885	0.00412
11	1	0.00849	-0.00908	-0.00482
12	1	-0.01172	-0.00675	0.00685
13	1	-0.00072	-0.00052	0.00057
14	1	-0.00119	-0.00082	0.00353
15	1	-0.00563	0.01100	-0.00481

16	1	-0.01032	-0.00884	0.00703
17	1	0.00695	0.00177	-0.00601
18	1	0.01037	0.00306	0.00412
19	1	-0.00203	0.01696	0.00556
20	1	-0.00808	-0.00573	-0.01711
21	1	0.01527	-0.00758	0.00557

Dipole (Debyes)	x	y	z	Total
(Диполь, дэбай)				(Общая)
Point-Chg.	0.005	0.004	0.002	0.007
sp Hybrid	-0.014	-0.010	0.008	0.019
pd Hybrid	0.000	0.000	0.000	0.000
Sum	-0.009	-0.006	0.010	0.015

HyperChem log stop -- Tue May 19 08:29:43 2009.

### 3.2. Квантохимический расчет этилциклогексана, методом РМЗ с полной оптимизацией

#### ENERGIES AND GRADIENT (ЭНЕРГИЯ И ГРАДИЕНТ)

Total Energy	=	-27586.0896156 (kcal/mol)
Total Energy	=	-43.960354338 (a.u.)
Binding Energy	=	-2241.8661276 (kcal/mol)
Isolated Atomic Energy	=	-25344.2234880 (kcal/mol)
Electronic Energy	=	-154438.8928468 (kcal/mol)
Core-Core Interaction	=	126852.8032312 (kcal/mol)
Heat of Formation	=	-41.1141276 (kcal/mol)
Gradient	=	0.0081118 (kcal/mol/Ang)

#### MOLECULAR POINT GROUP (Энергия молекулярных орбиталей)

##### C1 EIGENVALUES(eV)

Symmetry:	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A
Eigenvalue:	-42.005768	-34.489372	-30.864336	-28.801575	-23.205172



AO: 19 Py C 19 Pz C 9 S H 10 S H 11 S H  
1.010968 1.007656 0.942909 0.950287 0.948779

AO: 12 S H 13 S H 14 S H 15 S H 16 S H  
0.953265 0.953318 0.950679 0.948743 0.953093

AO: 17 S H 18 S H 8 S H 20 S H 21 S H  
0.950649 0.951685 0.941644 0.950248 0.944820

AO: 22 S H 23 S H 24 S H  
0.961540 0.955127 0.962688

**NET CHARGES AND COORDINATES (Заряды на атомах и координаты атомов)**

Atom	Z	Charge	Coordinates(Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	-0.074885	-1.40186	-0.83980	-0.64300	12.01100
2	6	-0.103156	-1.38323	0.68906	-0.58807	12.01100
3	6	-0.096008	-0.50053	1.23760	0.52104	12.01100
4	6	-0.095414	0.90807	0.67448	0.43509	12.01100
5	6	-0.097474	0.88028	-0.84435	0.47520	12.01100
6	6	-0.093388	0.01928	-1.40264	-0.64622	12.01100
7	6	-0.102520	-2.24714	-1.43471	0.48565	12.01100
19	6	-0.117682	-3.70228	-1.04147	0.35298	12.01100
9	1	0.057091	-2.42756	1.05104	-0.45207	1.00800
10	1	0.049713	-1.04033	1.08501	-1.56393	1.00800
11	1	0.051221	-0.94028	0.99903	1.51081	1.00800
12	1	0.046735	-0.47238	2.34294	0.46425	1.00800
13	1	0.046682	1.52661	1.06683	1.26493	1.00800
14	1	0.049321	1.39772	1.01947	-0.49738	1.00800
15	1	0.051257	0.49860	-1.18918	1.45740	1.00800
16	1	0.046907	1.90882	-1.24606	0.39465	1.00800
17	1	0.049351	-0.01279	-2.50810	-0.58124	1.00800
18	1	0.048315	0.49406	-1.17092	-1.62094	1.00800
8	1	0.058356	-1.88520	-1.13824	-1.60722	1.00800
20	1	0.049752	-2.15100	-2.53859	0.48155	1.00800
21	1	0.055180	-1.85460	-1.10567	1.46938	1.00800

22	1	0.038460	-4.28198	-1.33337	1.23675	1.00800
23	1	0.044873	-3.79788	0.05088	0.22920	1.00800
24	1	0.037312	-4.17312	-1.50980	-0.52121	1.00800

### ATOMIC GRADIENTS(Атомный градиент)

Atom Z		Gradients(kcal/mol/Angstrom)			
		x	y	z	
1	6	-0.00803	-0.00239	-0.00625	
2	6	0.00434	-0.00677	0.01275	
3	6	0.00424	0.01684	-0.02039	
4	6	-0.00682	-0.00706	0.01416	
5	6	-0.00133	0.00899	0.00031	
6	6	-0.00669	-0.00437	0.00458	
7	6	-0.02212	-0.00446	-0.02317	
19	6	0.01867	-0.01063	0.02225	
9	1	0.00112	-0.00391	-0.00561	
10	1	0.00375	0.00488	-0.00990	
11	1	-0.00094	0.00085	0.00809	
12	1	0.00267	-0.00977	0.00135	
13	1	-0.00047	0.00108	0.00019	
14	1	0.00644	0.00332	-0.01224	
15	1	0.00227	0.00374	0.00295	
16	1	0.00200	0.00286	0.00031	
17	1	-0.00112	0.00113	-0.00075	
18	1	-0.00020	-0.00255	0.00392	
8	1	0.00117	0.00671	0.01187	
20	1	-0.00609	0.00290	-0.00375	
21	1	0.00023	-0.00365	0.00276	
22	1	-0.00358	-0.00867	-0.00325	
23	1	0.00438	0.00600	0.00732	
24	1	0.00611	0.00494	-0.00748	
<b>Dipole (Debyes)</b>		<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Total</b>
<b>(Дипол, Дибай)</b>					
Point-Chg.		-0.022	0.036	0.028	0.051

sp Hybrid	-0.016	-0.007	-0.014	0.022
pd Hybrid	0.000	0.000	0.000	0.000
Sum	-0.038	0.028	0.014	0.050

HyperChem log stop -- Tue May 19 08:31:24 2009.

### 3.3. Квантохимический расчет пропициклогексана, методом PM3 с полной оптимизацией

#### ENERGIES AND GRADIENT (ЭНЕРГИЯ И ГРАДИЕНТ)

Total Energy = -31034.5875697 (kcal/mol)  
 Total Energy = -49.455775911 (a.u.)  
 Binding Energy = -2522.3361457 (kcal/mol)  
 Isolated Atomic Energy = -28512.2514240 (kcal/mol)  
 Electronic Energy = -184178.4706610 (kcal/mol)  
 Core-Core Interaction = 153143.8830913 (kcal/mol)  
 Heat of Formation = -46.4901457 (kcal/mol)  
 Gradient = 0.0087785 (kcal/mol/Ang)

#### MOLECULAR POINT GROUP(Энергия молекулярных орбиталей)

##### C1 EIGENVALUES(eV)

Symmetry:	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A
Eigenvalue:	-42.276871	-36.108257	-30.875450	-30.130529	-25.969872
Symmetry:	6 A	7 A	8 A	9 A	10 A
Eigenvalue:	-22.370642	-21.761925	-20.651640	-18.141916	-17.141411
Symmetry:	11 A	12 A	13 A	14 A	15 A
Eigenvalue:	-15.928186	-15.686225	-15.186507	-14.641248	-14.469500
Symmetry:	16 A	17 A	18 A	19 A	20 A
Eigenvalue:	-14.251554	-13.494620	-13.439915	-13.292989	-12.635010
Symmetry:	21 A	22 A	23 A	24 A	25 A
Eigenvalue:	-12.208917	-11.940714	-11.850445	-11.610620	-11.289420
Symmetry:	26 A	27 A	28 A	29 A	30 A
Eigenvalue:	-11.099318	-10.863570	3.479897	3.523854	3.657010
Symmetry:	31 A	32 A	33 A	34 A	35 A
Eigenvalue:	3.745500	3.794183	3.802782	3.888882	3.935879

Symmetry: 36 A 37 A 38 A 39 A 40 A  
 Eigenvalue: 4.010636 4.060254 4.108936 4.211591 4.254635  
 Symmetry: 41 A 42 A 43 A 44 A 45 A  
 Eigenvalue: 4.284013 4.407037 4.531892 4.552820 4.809437  
 Symmetry: 46 A 47 A 48 A 49 A 50 A  
 Eigenvalue: 4.833953 4.910135 4.995428 5.131966 5.164668  
 Symmetry: 51 A 52 A 53 A 54 A  
 Eigenvalue: 5.196424 5.300902 5.315642 5.408920

**ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS POPULATIONS**  
**(Заселенность атомных орбиталей)**

AO:	1 S C	1 Px C	1 Py C	1 Pz C	2 S C
	1.181433	0.956551	0.954776	0.993083	1.164176
AO:	2 Px C	2 Py C	2 Pz C	3 S C	3 Px C
	0.995460	0.954388	0.987213	1.159352	0.957898
AO:	3 Py C	3 Pz C	4 S C	4 Px C	4 Py C
	0.990886	0.987929	1.159517	0.964727	0.956934
AO:	4 Pz C	5 S C	5 Px C	5 Py C	5 Pz C
	1.014078	1.159657	0.990256	0.958504	0.989204
AO:	6 S C	6 Px C	6 Py C	6 Pz C	7 S C
	1.161430	0.952707	0.992126	0.984601	1.165790
AO:	7 Px C	7 Py C	7 Pz C	19 S C	19 Px C
	0.949432	1.003362	0.987500	1.160683	0.958070
AO:	19 Py C	19 Pz C	24 S C	24 Px C	24 Py C
	1.005154	0.981547	1.140584	0.996815	0.998922
AO:	24 Pz C	10 S H	11 S H	12 S H	13 S H
	0.980895	0.950405	0.949064	0.953261	0.953407
AO:	14 S H	15 S H	16 S H	17 S H	18 S H
	0.950713	0.948827	0.953103	0.950688	0.951898
AO:	8 S H	20 S H	21 S H	22 S H	23 S H
	0.933102	0.947051	0.944023	0.950823	0.944718
AO:	9 S H	25 S H	26 S H	27 S H	
	0.943652	0.961807	0.956039	0.961775	

**NET CHARGES AND COORDINATES(Заряды на атомах и координаты атомов)**

Atom	Z	Charge	Coordinates(Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	-0.085843	-1.32718	-0.74318	-0.56259	12.01100
2	6	-0.101237	-1.26017	0.78234	-0.47619	12.01100
3	6	-0.096065	-0.33631	1.27848	0.62411	12.01100
4	6	-0.095256	1.05053	0.67072	0.49637	12.01100
5	6	-0.097622	0.97279	-0.84701	0.50420	12.01100
6	6	-0.090865	0.07260	-1.35109	-0.61219	12.01100
7	6	-0.106083	-2.17286	-1.33111	0.57029	12.01100
19	6	-0.105454	-3.63709	-0.94393	0.41210	12.01100
24	6	-0.117216	-4.26398	-1.62124	-0.78638	12.01100
10	1	0.049595	-0.92745	1.18915	-1.45101	1.00800
11	1	0.050936	-0.76266	1.03388	1.61832	1.00800
12	1	0.046739	-0.27239	2.38320	0.58902	1.00800
13	1	0.046593	1.69855	1.02375	1.32134	1.00800
14	1	0.049287	1.53246	1.01997	-0.43849	1.00800
15	1	0.051173	0.59662	-1.20078	1.48529	1.00800
16	1	0.046897	1.98559	-1.28068	0.39564	1.00800
17	1	0.049312	0.00634	-2.45621	-0.57300	1.00800
18	1	0.048102	0.53339	-1.11033	-1.59135	1.00800
8	1	0.066898	-1.86014	-1.00997	-1.51802	1.00800
20	1	0.052949	-2.07181	-2.43481	0.58127	1.00800
21	1	0.055977	-1.79514	-0.98471	1.55330	1.00800
22	1	0.049177	-4.19887	-1.19273	1.33184	1.00800
23	1	0.055282	-3.69878	0.16294	0.29980	1.00800
9	1	0.056348	-2.29077	1.17044	-0.30914	1.00800
25	1	0.038193	-5.26411	-1.22596	-0.99977	1.00800
26	1	0.043961	-3.63811	-1.46734	-1.68227	1.00800
27	1	0.038225	-4.35984	-2.70453	-0.63790	1.00800

**ATOMIC GRADIENTS(Атомный градиент)**

Atom Z            Gradients(kcal/mol/Angstrom)

		x	y	z
1	6	0.01425	0.00059	-0.02792
2	6	0.01323	0.00780	-0.00489
3	6	0.01936	0.01248	0.01422
4	6	0.00276	0.01373	0.00331
5	6	-0.00747	-0.00458	0.00047
6	6	0.00571	-0.01423	-0.01328
7	6	-0.02989	-0.00316	0.00948
19	6	-0.02093	-0.00355	-0.00419
24	6	0.01000	0.00207	0.01404
10	1	-0.00360	0.00120	0.00224
11	1	0.00687	0.00605	-0.00854
12	1	0.00079	-0.00808	-0.00335
13	1	-0.00685	-0.00505	-0.00437
14	1	-0.00407	-0.00213	0.00578
15	1	-0.00344	-0.00207	0.00111
16	1	0.00283	-0.00098	-0.00248
17	1	-0.00304	0.01023	0.00019
18	1	-0.00862	-0.00601	0.01423
8	1	0.00351	0.00495	-0.00203
20	1	0.00034	0.00125	-0.00575
21	1	0.00609	0.00329	0.01420
22	1	0.00512	0.00009	-0.00891
23	1	0.00379	-0.01165	-0.00220
9	1	-0.01153	0.00421	0.00763
25	1	-0.00108	-0.00621	0.00230
26	1	-0.00064	0.00058	-0.00638
27	1	0.00651	-0.00082	0.00506

**Dipole (Debyes) (Диполь, дибай)**

	x	y	z	Total
Point-Chg.	-0.046	0.044	-0.020	0.066
sp Hybrid	-0.003	-0.019	-0.012	0.023
pd Hybrid	0.000	0.000	0.000	0.000

Sum -0.049 0.024 -0.032 0.063

HyperChem log stop -- Tue May 19 08:32:54 2009.

### 3.4. Данные квантохимических расчетов электронных структур молекулы метилциклогексана

Квантохимическое изучение строения электронной структуры и установление реакционной способности органических соединений с позиции изменения энергетических, геометрических, термодинамических характеристик в зависимости от их конформации является актуальной проблемой органической химии.

В настоящей работе обсуждены результаты квантохимического исследования свободной молекулы метилциклогексана. Оценены геометрические, энергетические характеристики и реакционные способности молекулы.

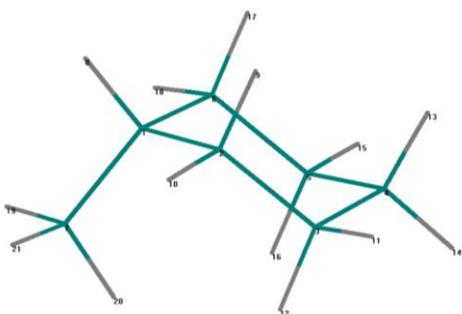


Рис.1. Пространственная модель молекулы метилциклогексана

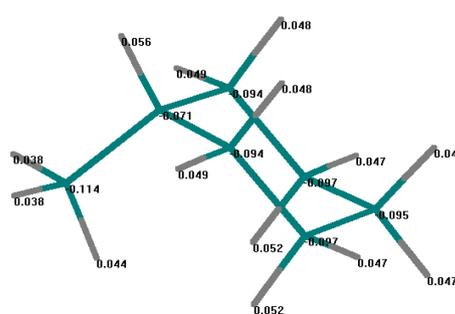


Рис.2. Эффективные заряды на атомах метилциклогексана

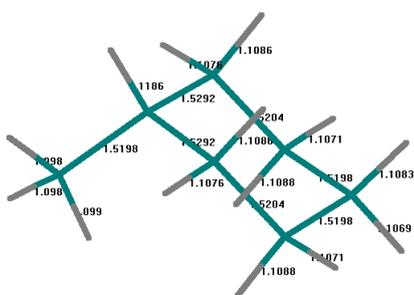


Рис.3. Длины связей в молекуле метилциклогексана

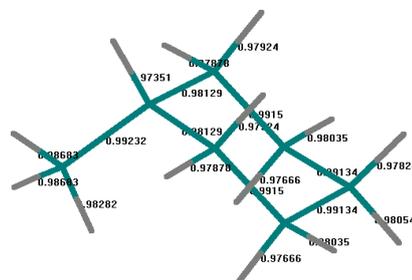


Рис.4. Порядок связей в молекуле метилциклогексана

Квантохимические расчеты молекулы проведены согласно методу ССП МО ЛКАО по МОРАС – 7 в параметризации РМ3 с полной оптимизацией геометрических параметров.

Определены значения энергетических параметров такие, как теплота образования (-36,02 ккал/моль), полная энергия (24137,88 ккал/моль), электронная энергия (-126174,95 ккал/моль), потенциальная энергия (-1961,68 ккал/моль), энергия отталкивания ядер (3560,89 эВ), потенциал ионизации (8,506 эВ), энергия ВЗМО (-8,506 эВ), энергия НВМО (-0,574 эВ).

В молекуле метилциклогексана валентные углы в градусах имеют связи Н(19)С(7)Н(20)-107,52; Н(19)С(7)С(1)-111,20; Н(20)С(7)Н(21)-107,24; Н(21)С(7)С(1)-112,18; С(7)С(1)Н(8)-107,2; С(7)С(1)С(2)-111,81; С(2)С(1)С(6)-110,11; С(1)С(6)Н(8)-107,57; С(1)С(2)Н(10)-109,75; Н(10)С(2)С(3)-109,83; С(1)С(2)С(3)-112,84; С(1)С(2)Н(9)-109,25; Н(9)С(2)С(3)-109,51; Н(12)С(3)С(2)-110,11; Н(12)С(3)Н(11)-105,73; Н(11)С(3)С(4)-110,07; С(4)С(3)С(2)-111,11; С(3)С(4)Н(14)-110,07; Н(14)С(4)Н(13)-105,87; Н(13)С(4)С(5)-109,95; С(5)С(4)С(3)-110,71; С(4)С(5)Н(16)-109,86; С(4)С(5)Н(15)-110,07; Н(15)С(5)С(6)-109,81; Н(16)С(5)С(6)-110,11; С(6)С(5)С(4)-111,11; С(5)С(6)Н(17)-109,29; Н(17)С(6)Н(18)-105,89; Н(18)С(6)С(1)-107,57; С(1)С(6)С(5)-112,24. Диэдрические углы для связей: С(7)С(1)С(2)С(3) (73,44); С(7)С(1)С(6)С(5) (-73,44); С(1)С(6)С(5)С(4) (-54,94); С(1)С(2)С(3)С(4) (54,94).

### 3.5. Анализ квантохимических расчетов электронных структур молекулы этилциклогексана

В настоящей работе обсуждены результаты квантохимического исследования свободной молекулы этилциклогексана. Оценены геометрические, энергетические характеристики и реакционные способности молекулы.

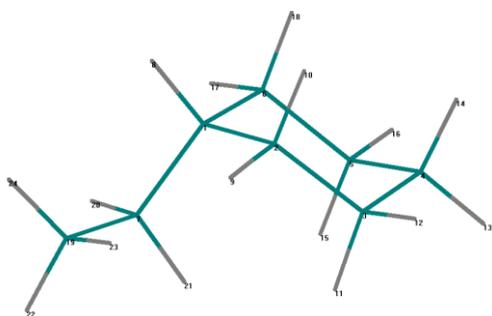


Рис.1. Пространственная модель молекулы этилциклогексана

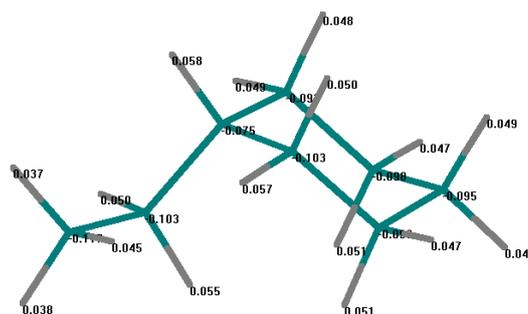


Рис.2. Эффективные заряды на атомах этилциклогексана

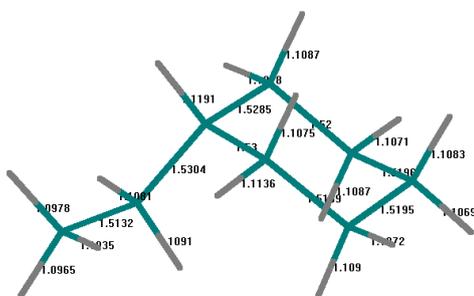


Рис.3. Длины связей в молекуле этилциклогексана

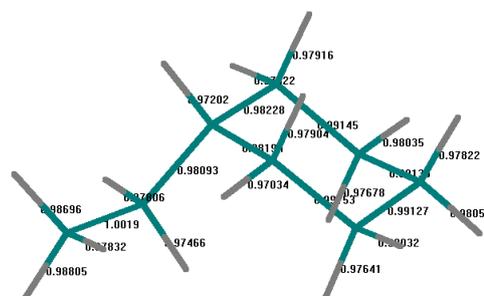


Рис.4. Порядок связей в молекуле этилциклогексана

Квантохимические расчеты молекулы проведены согласно методу ССП МО ЛКАО по МОРАС – 7 в параметризации РМ3 с полной оптимизацией геометрических параметров.

Определены значения энергетических параметров такие, как теплота образования (-41,11 ккал/моль), полная энергия (-27586,08 ккал/моль), электронная энергия (-154438,89 ккал/моль), потенциальная энергия (-2241,86 ккал/моль), энергия отталкивания ядер (126852.80 ккал/моль), потенциал ионизации (7,601 эВ), энергия ВЗМО (-10,96 эВ), энергия НВМО (3,49 эВ).

В молекуле этилциклогексана валентные углы в градусах имеют связи C(7)C(19)H(23)-109,44; H(23)C(19)H(22)-107,95; H(22)C(19)H(24)-107,55; H(24)C(19)C(7)-111,80; C(19)C(7)H(20)-109,99; H(20)C(7)C(1)-111,43; C(1)C(7)H(21)-110,68; H(21)C(7)C(19)-109,94; C(7)C(1)H(8)-107,05; H(8)C(1)C(6)-107,54; C(6)C(1)C(2)-110,89; C(2)C(1)C(7)-111,64; H(16)C(2)C(1)-108,52; C(1)C(2)H(9)-109,23; H(9)C(2)C(3)-109,51; C(3)C(2)H(10)-109,76; H(10)C(2)C(1)-108,52; H(12)C(3)C(2)-110,08; C(2)C(3)C(4)-111,31; C(4)C(3)H(11)-110,09; H(11)C(3)H(12)-105,70; H(14)C(4)C(3)-110,15; C(3)C(4)C(5)-110,60; C(5)C(4)H(13)-109,97; H(13)C(4)H(14)-105,87; H(15)C(5)C(4)-110,10; C(4)C(5)H(16)-109,90; H(16)C(5)C(6)-110,14; C(6)C(5)H(15)-109,83; C(6)C(5)C(4)-110,97; H(17)C(6)C(5)-109,22; C(5)C(6)C(1)-112,94; C(1)C(6)H(18)-109,91; H(18)C(6)H(17)-105,81. Диэдрические углы связей имеют следующие значения: C(7)C(1)C(2)C(3) (74,91); C(7)C(1)C(6)C(5)(-74,15); C(1)C(6)C(5)C(4)(-55,21); C(1)C(2)C(3)C(4) (53,92); C(19)C(7)C(1)C(6)(-171,10); C(19)C(7)C(1)C(2) (63,98).

### 3.6. Квантохимический расчет электронных структур молекулы пропилциклогексана

В настоящей работе обсуждены результаты квантохимического исследования свободной молекулы пропилциклогексана. Оценены геометрические, энергетические характеристики и реакционные способности молекулы.

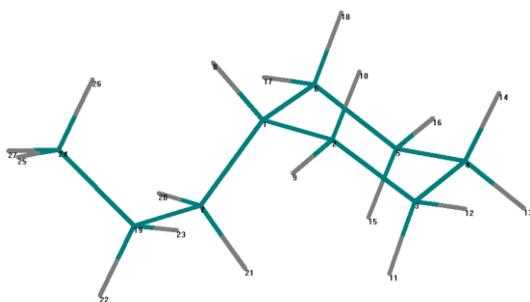


Рис.1. Пространственная модель молекулы пропилциклогексана

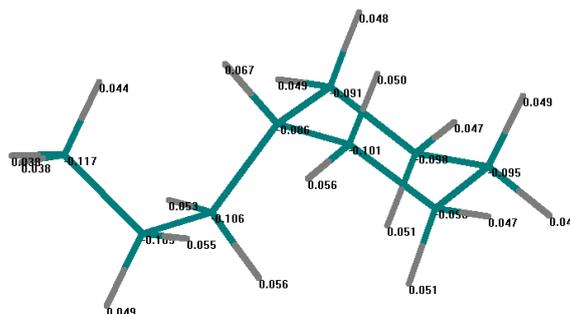


Рис.2. Эффективные заряды на атомах пропилциклогексана

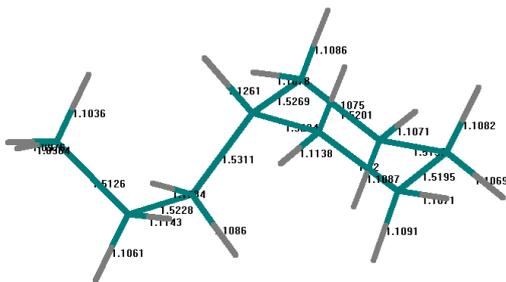


Рис.3. Длины связей в молекуле пропилциклогексана

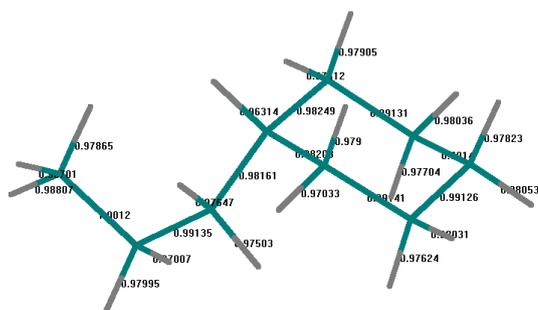


Рис.4. Порядок связей в молекуле пропилциклогексана

Квантохимические расчеты молекулы проведены согласно методу ССП МО ЛКАО по МОРАС – 7 в параметризации РМЗ с полной оптимизацией геометрических параметров.

Определены значения энергетических параметров такие, как теплота образования (-46,49 ккал/моль), полная энергия (-31034,58 ккал/моль), электронная энергия (-184178,47 ккал/моль), потенциальная энергия (-2522,33 ккал/моль), энергия отталкивания ядер (153143,88 ккал/моль), потенциал ионизации (7,39 эВ), энергия ВЗМО (-10,86 эВ), энергия НВМО (3,48 эВ).

В молекуле пропилциклогексана валентные углы связей имеют следующие значения (в градусах): C(19)C(24)H(25)-111,77; H(25)C(24)C(27)-107,67; H(27)C(24)H(26)-107,27; H(16)C(24)C(19)-110,22; C(7)C(19)H(23)-108,43; H(23)C(19)H(22)-106,23; H(22)C(19)C(24)-110,34; C(24)C(19)C(7)-111,52; C(7)C(1)H(8)-105,98; H(8)C(1)C(6)-108,18; C(6)C(1)C(2)-111,03; C(2)C(1)C(7)-111,43; C(1)C(2)H(10)-109,25; H(10)C(2)C(3)-109,55; C(3)C(2)H(9)-109,98; H(9)C(2)C(1)-108,39; C(3)C(2)C(1)-113,14; C(2)C(3)C(4)-111,30; C(4)C(3)H(12)-110,10; H(12)C(3)H(11)-105,70; H(11)C(3)C(2)-110,07; C(3)C(4)C(5)-110,63; C(5)C(4)H(14)-109,92; H(14)C(4)H(13)-105,87; H(13)C(4)C(3)-110,12; C(4)C(5)H(15)-109,92; H(15)C(5)C(6)-110,17; C(6)C(5)H(16)-109,83; H(16)C(5)C(4)-110,11; C(4)C(5)C(6)-110,95; C(5)C(6)C(1)-112,76; C(1)C(6)H(17)-109,92; H(17)C(6)H(18)-105,82; H(18)C(6)C(5)-109,29. Диэдрические углы связей имеют следующие значения: C(7)C(1)C(2)C(3)-(-75,22); C(7)C(1)C(6)C(5)-(-74,02); C(1)C(6)C(5)C(4) (55,39); C(1)C(2)C(3)C(4) (53,75); C(24)C(19)C(7)C(1)-(-68,66).



## ВЫВОДЫ

1. Полуэмпирическим методом проведен квантохимический расчет молекул метил-, этил- и пропилциклогексанов. Определены основные энергетические, геометрические и электронные структуры рассчитанных молекул.
2. По теплоте образования молекул метилциклогексана, этилциклогексана и пропилциклогексана имеют значения -33,02, -41,11, и -46,49 ккал/моль. Значения полной энергии молекул увеличивается в ряду повышения молекулярной массы: -24138, -27586 и -31035 ккал/моль, соответственно. Аналогичная картина обнаружена по значению электронной энергии: -126175, -154439 и 184178 ккал/моль. Потенциальные энергии молекул также увеличиваются с повышением молекулярной массы: -1962, -2242 и 2523 ккал/моль. Разность энергии ВЗМО-НВМО составляют для молекул метилциклогексана, этилциклогексана и пропилциклогексана -7,933, -7,470, -7,380 эВ, что увеличивается реакционная способность к нуклеофильным агентам. Следовательно метилциклогексан более легко переходит в возбужденное состояние по сравнению с другими изомерами циклогексана.
3. Удлинение радикала циклогексана приводит к перераспределению зарядов на атомах углерода кольца: C(1)-0,071, -0,075, -0,086; C(2)-0,094, -0,103, -0,086; C(3)-0,097, -0,096, -0,096; C(4)-0,095, -0,095, -0,095; C(5)-0,097, -0,097, -0,098; C(6)-0,094, -0,093, -0,091, соответственно. Одинаковое значение зарядов на атомах C(4) свидетельствует о равномерном расстоянии последних от атомов C(1) молекул производных циклогексана.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. Изд-во МГУ. М.-1991.-383 с.
2. Арбузникова А.В., Шулудякова Л.А. Квантово-химическое исследование строения таутомеров цианоганидина // Конф. По квант. Химии, строени. И реакц. Способность молекул: Тез. докл. 1994.-М.-с.6.
3. Smith B.I., Nguyen M.T., Radom L. Ionized metyl formate ( $\text{CH}_3\text{OCHO}^+$ ) and its distnoc Isomer ( $\cdot\text{CH}_2\text{OC}^+\text{HOH}$ ) // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – V.114.-N.4-P.1151-1156.
4. Мартинов С.Н., Гуревич Р.Н. Квантовохимическое исследование ионов  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+]$ . // Изд. Ан Респ. Казахстан. Серия. Хим. –1992. -№3. –С. 31-34.
5. Fosshe M.R., Dahl S.G. Molecublar structure and dynamics of aminopolycarboxylats and their lanthanide ion complexes // J. Acta Chem. Scand. –1990.- V.44.-№ 7.-P. 698-706.
6. Yang C., Wang Y.L. Ap. initio study on the electronic structures of carbonyl oxides // J. Mol. Struct. Theochem. – 1990. P. 204.-P. 285-290.
7. Bruk P., Molder U., Koppel I.A. Strutere and superacidity of neutral Bronsted acids // 18i Eur. Conf. Comput. Chem. Nancy. 27-27 may. Adstr-London.
8. Crav J. Simon, Bakskey George B. Quantum – chemical stadies of hydrogen bokding thioxoketones, thienols, thioformaldehyde and hydrogen sulfide with specific reference of the strength of intramolecular hydrogen bonds. // J. Chem. Soc. Faraday Trans – 1992. –V.88. - № 16. – P. 2315-2321.
9. Wong M.W., Wibrg K.B. Structure of acetamide planar or Nunplanar: // J. Phys. Chem. –1992. V. 96.-№ 2.-P. 668-671.
10. Гусейнов М.Г., Гулиев А.А., Гулиева З.А. Квантохимические расчеты некоторых характеристик электронного строения бис-малеинокислых металлов (Mn, Co, и Cu) Деп. В ВИНТИ. 24, 06. 91. № 2623-B91.
11. Шейбе Д.И., Гришин Ю.К., Мамаев В.М., Устынюк Ю.П. Квантово-химический анализ электронной структуры и геометрии  $\alpha$ -галогенмеркурацетальдегидов // Металлоорган. химия. 1989-Т. 2. -№5.-С. 1033-1037.
12. Глориезев И.Н., Дорошина Г.П., Каминский А.Л., Гурышев В.Н., Мамаев В.М. Квантово-химическое исследования структуры и физико-химических свойств галоидпроизводных парациклофанов // Жур. Физ-химии. –1992.-Т.66. - №9,, -С. 2452-2458.
13. Nagy – Felasabuky Ellok J. Kinura Katsumy. Ab initio proton affinites of  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$  // J. Physs. Chem.-1990. – V. 94. № 21.-P. 8041-8044.

14. Oszeeza P.J., Regelman C.U., Hafelinder G. Amidines. Part 33 Full ab initio 3-21 G optimization of the molecular structures of fluoro derivatives of Formamidine and their protonation products. Quantitative structure-basicity relations of amidines. // J. Chem. Soc. Pt 2. Perkin Trans –1990. - № 9. – P. 1551-1557.
15. Mong San – Guo, Fu Xiao – Yuan. A quantum chemical study on the thermal elimination of 2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one // J. Mol. Struct. Theochem. –1990.- V. 209. - № 3-4.
16. Рыбальченко И.В., Квантово – химический расчет молекулярных параметров для соединений типа аминов и азиринов. // Изв. Тимирязев. С-х. акад. –1991.-№2.- С. 175-181.
17. Sabio Michael, Topiol Sid. An ab initio study of amino sulfur compounds. // J. Mol. Struct. Theochem. -1990.- V.206.- №3-4.- P 335-357.
18. Горелик М.В., Тафеенко В.А. Строение неароматических катионов пиразолиндиазония // Журн. орган. химии. –1989. – Т.25.. -№ 12.-С. 2483-2490.
19. Бобров М., Яковлев М.В. Квантово-топологические характеристики связей в молекуле HCN. // Успехи в химии и химической технологии. Вып. 13. Тез. докл. 13й. Международ. конф. молод. Ученых по химии и хим. технол., МКХТ –99. Москва дек., 1999. Ч.3. М: Изд-во РХТУ.-1999.-С. 378.
20. Zhou Lixin, Huang Zunxing, Tian Anmin, Wu Liming. Неэмпирическое изучение относительной устойчивости  $C_4O_2S_2m(m=1,2,3,4)$  // J. Mol. Sci. – 1999-V.15, №1,-P. 11-15.
21. Trsic M. Molecular orbital calculations for the reaction fragment NCN // Inorg. Chem. –1981. –V. 20. -№ 6-P. 1792-1794.
22. Фаустов В.И., Дьяченко А.И., Нефедов О.М. Квантово-химическое исследование стабильности анион – радикалов и сродства к электрону хлорзамещенных метана и циклопропана. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. -№ 9.-С. 1978-1981.
23. Мовсумзаде Э.М., Рекута Ш.Ф., Поляков А.Д., Агагусейнова М.М. Расчет геометрии молекул комплексов солей d-элементов с ацетонитрильными лигандами // Жур. Общей хим.-1994. –V.64, -№6.-P. 899-901.
24. Промыслов В.М., Шарыгин П.П. Квантово-химическое изучение аллильных соединений содержащих два связанных тяжелых атома. // Изв. РАН. Сер. хим. –1992. -№3 – С. 636-641.
25. Rubio J., Zurita S., Barhefal J.C., Electronic and geometrical structures of Pt<sub>3</sub> and Pt<sub>4</sub>. An ab initio one-electron proposal // Chem. Phys. Lett. –1994. V.217. -№3.-P. 283-287.

26. Ледшева С.В., Чмутова Т.А., Аминова Р.М. Квантово-химические расчеты производных пиразолоно – 5. // Тез. докл. Науч. студ. – сем.-Казань – 1992. –С.7.
27. Sadleir L. Moszynsky R., Doolrowalsky J. Cz., Mazure A.P. // J. Phys. Chem, B. – 1999.-V. 103.-№ 42.-P. 8528-8536.
28. Tian Ying, Jianhua, Zhang Guiling. Изучение методом МО сендвичевых комплексов циклических структур  $S_2N_2$ . // Fenzi kexue xuebao. J. Mol. Sci. –1999.-V. 15-№1.-P. 35-39.
29. De Alti, Giancarlo, Galasso Vinicio, Bigotto Andriano Spektri e strukture elektroniche dimolecole elerocicliche e dicompost di coordinazione. // Corsi esemin. Chim. CNRCFG.-1968. -№14.-P.-52-53.
30. Рыкова Е.А., Грабовская Ж.Е., Чабан Г.М., Карцев Г.Н., Григорьев А.И., Клименко Н.М. Квантово-химическое исследование донорно-акцепторной связи  $M \leftarrow N$  в комплексных соединениях элементов II и III периодов. // Металлоорган. Химия.- 1990.-Т.5.-№5. –С. 1091-1098.
31. Carballeira L., Perz – Iuste J. Ab initio studies of molecules with N-C-C=O units. Monomethylated derivatives of 2-aminoethanol // Ist. Eur. Conf. Comput. Chem., Nancy 1. Abstr. – London.-1994. –P. 206.
32. Yamakawa M., Noyori R. Ab initio molecular orbital study on rhodium (I) catalyzed isomerization of allylic amines to enamines. // Organometallics. –1992.-V. 11. -№-19. –P. 3167-3169.
33. Satchyan N., Santhanam V. Sobhanadris. Ab initio calculations on same binary systems involving hydrogen bonds // J. Mol. Struct. Theochem. –1995.- V. 333. -№ 1-2. –P.179-189.
34. Lfo Akihiro, Ola Kenichi, Voshizawa Kazunary, Tanaka Kazuyoshi, Yomaba Tokio. Ab initio MO study of diphenylamine derivatives, diphenylamine, diphenylaminium, diphenylaminyl and diphenylnitroxide // Chem. Phys. Lett. –1994. V. 223. -№ 1-2. –P. 27-34.
35. Yakovlev I.P., Lubskaya L.A. Ivin B.A. Quantum chemical studies of molecular structure for 4-oxo (oxo) –6-oxo (oxy)-1,3-oxarines and sulfur and nitrogen containing analogues //14th Austin. Symp. Mol. Struct. Austin. Tex.-March 2-4.-1992.-Austin 1992. –P.43.
36. Соколев Ю.А., Гурский С.Г., Голубович В.П. Квантово-химическое исследование электронной структуры и конформации монокатиона гистимина методом МПДП. // Вестн АНБ ССР. Сер хим.н.-1991.-№3-С. 63-68.

37. Бежовский В.М. Капустик Е.Г. Неэмпирическое квантовохимическое исследование пространственного строения паразмещенных арилметилсульфидов. // Укр. хим. ж. –2001.-Т.67. -№1-2.-С.54-58.
38. Шагун В.А. Синеговская Л.М., Тарасова О.А., Трофимов Б.А. Квантово-химический анализ возможных внутримолекулярных перегруппировок о-винилоксимов, инициируемых диссоциацией связи N-O. // Изв. РАН. Сер. хим. –2001, №5.-С. 732-738.
39. Muchall Heidi M. The antihydrogen bond in aromatic N- Sulfinylamines with or tho H atoms. // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105.- № 3.-P. 632-636.
40. Мартынов В.В., Панкратов А.Н. Таутомерия и внутримолекулярная водородная связь в S-ХН-хинолинах (X=O,9). // Современ. Пробл. Теор. И эксперим химии-Тез. Докл. II Всерос. Конф. Мол. Ученых. Саратов. 1999.-С. 216.
41. Васянина Л.К., Бондаренко С.П., Забродин В.Б. Электронное строение конформации свойства фенилизотиоцианата. // Жур. Физ.хим. –1977.-Т.51.-№8.-С. 1930-1934.
42. Фундылер И.Н., Камерницкий А.В., Турута А.М. Квантовохимическое исследование 20-кетостероидов с трехчленным гетероциклом в d-положении к кетогруппе. //Изв. АН СССР. Сер. хим. –1980.-№9.-С.2137-2140.
43. Shishkin Oleg V. Molecular structure and conformational blexibity of the 1.3-cucloheaoilena carbonyl dericaties. // J. Mol. Struct. –1997.-V. 403.-№1-2.-P.167-170.
44. Сендюрев О.А. Апостолова Е.С. Квантово-химическое изучение механизма термического разложения пента карбонила железа Fe(CO)<sub>5</sub>// Успехи в химии и химической технологии Вып. 13. Тез. докл. 13. Тез. докл. 13-й. Международ. конф. Мол. Учен по химии и хим. тех. МКХТ-99., Москва. Дек. 1999., Изд-во РХТУ. 1999. С.41.
45. Панкратов А.Н. Оптимизация геометрии и электронная структура ароматических двудорных мостиковых молекул. // Ж. Струк. Химии. –1991.-Т.32.-№2.-С.23-29.
46. Коновалихин С.В. Дьяченко О.И. Электронное строение молекул бис-(этилендитио) тетратиа фульвалена по данным неэмпир. Квантово-хим. расчетов модельных соединений// Ж.физ. химии.-1992. -Т.66.-№8.-С.2094-2098.
47. Contraras R.H., Giribet G.G., Reeis de Azeea C.N., Cavasotto C.N., Aucar G.A., Kreviclin L.B. Quantum chemical analysis of the orientational lone-pair effect on spin-spin coupling constants // J. Mol. Struct. Theochem.-1990.-V.210.-P.175-186.
48. Мурахтанов В.В., Кравцова Э.А., Худорожко Г.Ф., Махалов Л.Н. Электронная структура трифторацетилацетоната и гексафторацетилацетоната алюминия. // Координ. Химия-1989.- Т.15.-№9.-С.1185-1191.

49. Варнек А.А., Ермаков Е.А., Кузнецов А.Н. К вопросу о различии координационных свойств лигандов с ROO – и COO- группами в инертных растворителях. // Тез. докл. 2 Всесоюз. конф. Харьков. 1989.-С.16.
50. Trinajstić N., Nikolić S., Klein D.S. Quantum-Mechanical and computational aspects of the conjugated circuit model. // J. Mol. Struct. Theochem. –1991.-V.229.-P.63-89.
51. Meier Robert J., Coussens Betty. The molecular structure of hydrazine and melamine: Rotational barriers and hybridisation. // J. Mol. Struct. theochem. –1990.V. 209-№3-4. –P. 303-312.
52. Тамм Тоокас, Карельсон Мати, Квантово-химическое исследование влияния реакционного поля на резонанс в двузамещенных этиленах. // В кн. Реакционная способность органических соединений. Тарту-1992.-Т.26.-№3-4.-С.210-229.
53. He Sh., Fand D., Gu J., Fu X. Квантово-химическое изучение распределения заряда в некоторых производных фенола // Бейцзин шифань дасюэ сюэтао=J. Beijing Normal Univ. Nat. Sci.-1989-№4.-С.67-71.
54. Yagy Toru, Takase Hideto, Morishashi Kenji, Kikuchi Osamu. The effect of electron transfer between the solute and Solvent molecules. // Chem. Phys. –1998.-V.232.№1-2. –P.1-7.
55. Мызников Д.В. Панкратова А.Н. Эффект электроотрицательности атомных групп в молекулах.  $\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{X}$  по данным ab initio расчетов. // Соврем. пробл. теор. и эксперим. хим. Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Мол. Учених Саратов. 1999.-С.220.
56. Kwiatkowski J.S. Electronic Structure and spectra of organic molecules Part IX SCFMOСJ calculations for 2,6-disubstituted purines. //Theoret. Chim. Acta.-1969.- V.13.-№2. –P. 149-154.
57. Borsdorf R., Hofmann H.J., Kohler H.J., Scholr M., Fabian T. Quantenchemische Berechnungen zur Struktur des 1,2 Dithiins. // Tetrahedron. –1970. –V.26.-№13.-P.3227-3231.
58. Бобыкина Г.В. Исследование электронного строения замещенных ароматических углеводородов. Монозамещенные бензола. // Деп. Редколлегия Ж. физ. химии АН СССР. М.: -1970.- 11.
59. Мельников В.В., Зачеславский С.А., Баева П.Ф., Гидаспов Б.В. Электронное строение некоторых алифатических азидосоединений. // Жур. орган. химии. –1972. –Т.8.-№9. –С.1805-1808.
60. Carbo Ramon, Fraga Serafin, The electronic structure of aniline and phenol. // An. fis. Real soc. Esp. Fis. Quim. –1971. –V.67-№3-4.-P. 171-174.
61. Paoloni L., La Manna G.. The electronic structure of propiolic. propynal. // J. Mol. Struct. – 1973-V.17.-№1. –P.65-68.

62. Котов А.В., Лебедев В.Л. Электронное строение оксиазосоединений в ионизированном состоянии. // Ж. физ. химии. –1978.-Т.52.-№8.-С. 1879-1883.
63. Гуцев Г.Л. Электронная структура анионов  $MH_2$ -( $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ).// Ж. физ. химии. –1988-Т. 62.-№8.-С.2096-2107.
64. Юматов В.Д., Салахутдинов Н.Ф. Электронная структура монозамещенных бензолов и рентгеновская эмиссионная спектроскопия. Сообщ.1. Бензальдегид. // Изв. АН. России. Сер. хим.-1994.-№6.-С.1033-1037.
65. Mizouchi Hideo, Ikawa Atsushi, Fukutome Hideo. Electronic structures of ions of m-phenylenebis (phenylmethylene)- UHF studies-1. // J. Phys. Soc. Jap. –1997. V.66.-№3.-P. 881-891.
66. Крамеренко С.С., Болдырев А.Н., Степанов Б.Н., Королев М.В., редченко В.В., Квантовохимическое исследование изомеризации диазирина в диазометан // Моск. хим. технол. ин –т.М.-1989.14с.- Деп. в ВИНТИ 25,09,89. № 5991-6-89.
67. Маслов В.Г. Квантовохимические расчеты и интерпретаций электронных спектров фталоцианинов переходных металлов и их анионных форм. // Теор. и эксперим. химия. –1990-Т. 26.-№6.-С.651-658.
68. Белицкий Н.П., Яцимирский К.В. Квантовохимическое изучение соединений монооксида углерода с тетраазамакроциклическими комплексами железа  $[2+]$ . // координац. Химия - 1989-Т.15.-№9.-С.1251-1256.
69. Новиков Д.Л., Ивановский А.Л. Квантовохимические расчеты электронной структуры малых кластеров 3d-металлов с примесями H,B,C,N и O. // Ж. неорган. химии. – 1991-V.36.-№10.-С.2693-2698.
70. Di Bello Santo, Lanra Giuseppe, Fragala Ignazio L. Marks Tobin J. Electronic structure, molecular geometry and bonding energetics in zerovalent yttrium and gadalinium bis (arene) sandwich complexes. // Organometallics-1996.-V.15. -№19. –С. 3985-3989.
71. Джумакаев К.Х., Абулялсова Л.К., Джумадуллаев С.А. Квантовохимическое изучение гидразинализа амидов // Ин-т. орган. Синтеза и углехимии АН. КАЗ. ССР – Караганда. –1990.-15с.-Деп. в ВИНТИ, 13,12.90, №6241-B90.
72. Rode В.М., Scheesendinger М.С., Kokpol S.V., Hannongbua S.O. Polmans. Quantum pharmacological Studies an antimalarial drygs // Monatsh Chem. –1989.-V. 120. №11.-P.913-921.
73. Bock C.W., George P., Glusker J.P. Carbon-carbon bond lendtns in trans / anti 2,3,4- and trans/ anti 1,2,3-trihydroxybenzene carbonium ions: RHF/6-31G geometzy optimization//14 th Austin Symp. Mol. Struct. Austin. 1992.-P.88.

74. Polman S., Kokpol S., Hannongbua S., Robe B.M. Quantum pharmacological analysis of structure-activity relationships for mefloquine antimalarial drugs. // *Anal. Sci.* 1989.-V.5.-№6.-P.641-644.
75. Орлов С.И., Голицын Ю.Г. Квантово-химический анализ каталитической активности органических оснований в реакциях хлорангидридов угольной кислоты с фенолами // Тез. докл. Конф. По квант. Химии, строению и реакц. Способности молекул. М.-1994.-С.89.
76. Nevalainen Vesa. Quantum chemical model of chiral catalysts 1,2,3-oxazaborolidines and some simple analogs // 8 th Int. IUPAC Conf. Org. Synth. Helsinki-1990. –P.320.
77. Абдурахмонов И.Б., Нигматулин Н.Г., Зыков Б.Г., Сараева З.Н., Понамаров О.А., Толстикова Т.А. Квантово-химическое исследование механизма аминоперезгруппировки кляйзена // *Изв. АН СССР. Сер.хим.* –1991.-№3.-С.634-639.
78. Nevalainen Vesa. Quantum chemical model of chiral catalysis Part 7. On the effects controlling the coordination of borane to chiral oxazaborolidines used as catalysts in the enantioselective reduction of ketones // *Tetrahedron: Asymmetry*-1992.- V.3.- №11.-P. 1441-1453.
79. Musaev D.G., Mebel A.M., Morokuma K. An ab initio molecular orbital study of mechanism of the rhodium (I)- catalyzed olefin hydroboration reaction. // *Amer. Chem. Soc.* – 1994.-V. 116-№23. –P.10693-10702.
80. Nevalainen Vesa. Quantum chemical modeling of chiral catalysts, Bonding of carbonyl compounds to boron trihydride – 1.3.2- oxazaborolidine complexes and Some analogs. // 8 th Int IUPAC conf. Org. Synth. Helsinki: -1990/-P. 317.
81. Mallik Buddhadeb, Datta Sambhu, Semiempirical quantum chemical treatment of the standard reduction potentials of guanine and prostoguanone in Water. // *Int. J. Quantum. Chem.* –1994.-V.52.-№3.-P.629-649.
82. Слесарев В.Н., Попов А.В., Слесарева В.Н., Краснов К.А. Квантово-химическое изучение прототипии и реакционной способности полиоксипиримидинов. /Тез. докл. конф. по квант. химии. строению и реакц. Способности молекул. М.-1994.-С.106.
83. Behera P.K., Mishra M.P. Semiempirical molecular orbital calculation on aminobenzimidazoles. // *Indian J. Chem. A*-1993-V. 32.-№5.-P.418-420.
84. Саруханов М.А. Сливко С.А., Камалов Ж.К. Электронное строение и колебательный спектр семикарбазида. // *Ж. структур. химии.* –1992.-Т.33.-№5.-С.37-43.

85. Боровиков Ю.Я., Пономоренко С.П., Николаенко Т.К., Боровикова Т.С., Моновецкий В.П. Исследование электронного строения и молекулярного состояния пиридин-IV-оксида и его метильных производных. // Ж. общ. хим. –1992.-Т.62.-№6.-С.1372-1377.
86. Galasso V. Ab initio study of multiphoton absorption properties of formaldehyde, acetaldehyde and acetone // Chem. Phys. –1990.-V.92.-№4.-С.2795-2504.
87. Hong San – Guo, Fu Xiao –Yuan. Квантово-химическое исследование эпексидирования RCH-CH<sub>2</sub> пероксикислотами // Хуасюэ Сюэбао = Acta. Chim. Sin. 1991.-V.49.-№6.-P.540-545.
88. Панкратов А.Р. Направление гомолитической димеризации органических соединений // Саратов. Ун-т. // 1991.-216с. НИИТЭХИМа г. Черкассы-03, 04, 91. № 175-ХП 91.
89. Зеленковский В.М., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. Квантовохимические расчеты влияния заместителей у атома кислорода производных 3-метил – 1-бутин -3-ола на характер кислотности водорода у тройной связи. // Вестн: Ан БССР. Сер. хим. Н-1989. -№ 4-С. 32.
90. Крылов А.Б., Книгина И.Н., Белов А.П. Рыкова Е.А. Квантовохимическое исследование ассоциатов формальдегидов и его гидратированных форм с кислород содержащими соединениями методом АМ1// Моск. ин-т. тонк. Хим. технол. –М., 1991.-10 С.- Деп. в НИИТ Эхима г. Черкассы –30.05.91. № 243-ХП 91.
91. Рывальченко И.В. Квантовохимический расчет молекулярных параметров для соединений типа аминов и азиринов // Изв. Тимирязов С. –х. акад. –1991-№ 2-С. 175-181.
92. Olsen John F., Burnelle Louis. The electronic structure of Carbon Suboxide. // J. Phys. Chem. -№7. –P. 2298-2304.
93. Schuurmann G. Quantum chemical analysis of the energy of proton transfer from phenol and chlorophenols to H<sub>2</sub>O in the gas phase and in aqueous solution // J. Chem. Phys. – 1998.-V/109.-№21.-P.9523-9528.
94. Pankratov A.N. Scimiempirical quantum chemical evaluation of thermodynamic and molecular properlies of acyclic and aromatic compounds. // Afinidad-1999. –V.56.-№482.-P257-262.
95. Narmutdinov Renat R. Probst M. Heinzinger K. A quantum chemical approach for the estimation of the capacity of a metal. // Chem. Phys. Lett. –1994.-V.221.-№3-4.-P.294-229.

96. Виноградова С.М., Шестаков А.Ф. Квантовохимический анализ некоторых особенностей электронных спектров Fe-порфиринов с тиольным лигандом. // Координац. Химия.-1990.-Т.16. №2-С.238-247.
97. Wiczorek Robert, Tatajka Zdziskaw, Hurdell Jan. Quantum chemical Study of the bi molecular complex of HONO //J. Phys. Chem. A.-1995.-V. 103.-№31-Р.6234-6239.
98. Rasul G., Prakash G.K.S., Oloh G.A. Complexes of CO<sub>2</sub> COS and CS<sub>2</sub> with the super lewis acid BH<sup>+</sup> contrasted with extremely weak complexations with BH<sub>3</sub>: Theoretical calculations and experimental relevance // J. Amer. Chem. Soc. –1999.-V.121. -№32.-P.7401-7404.
99. Florov Yu. L., Shevchenko S.G., Voronkov M.G. Quantum chemical analysis of silicon atom pentacoordination //J. Organomet. Chem.-1985.-Т.292.-№1-2-Р.159-166.
100. Werstiuk Nick Henry, Ma Jiongong. An AMI calculational Study of the Diels-Alder addetion of malecanhydride to CS-sulstited pentametylcuclopentadienes and 2,5 dimethylniophene oxide. An attempt to ascertainment the factors iontrolling the  $\pi$ -facial selectivities and relativ reactivities // Can J. Chem.. –1994- V. 72.- №12.-P.2493-2505.
101. Cassio Fernando P., Lecea Begona, Lopez Xabiez, Коа Quilterma, Arieta Ana, Ugalde Lesus M. An ab initio study on the mechanism of the alkene –isocyemetete. Ugeloaddition reaction to form  $\beta$ -tactoms. // J. Chem. Soe. Chem. Commun –1993. -№18. – P.-1450-1452.
102. Перельгин И.С., Шетохин С.А. Квантовохимические исследование взаимного влияния ион-молекулярных связей в ионных парах делимых молекулой диметильсульфоксиде // Тез. докл. конф. по квант. хим. строению и реак. способности молекул М. –1994-С. 195.
103. Shroder Stefan, Buckey Neil, Oppehaimez Normon J., Kollmen Peter A. A Quantum chemical Study of the type ШМ nucleophilic Substiltion reaction and dissociation of the  $\beta$ -nicotinamide glicosyl bond in the gas phase using Semiepiciorl PM3 calculations //J. Amer. Chem. Soc. –1992.-V. 117 -№21. –P. 8232-8238.
104. Bodekar Jagdeesh, Okuzumi Yuri, Ab initio quantum chemical studies of hydrogen-bonding between urethane alkoxy oxygens and NH groups. // Pitt sburgh Lonf. Pregonfs P. ТТТCON! 92. New Orleans. La, Nerch. 912.-1992: book abste – [New Orleans –1992.- P.433.
105. Джумакаев К.Х., Абдуллаева А.К., Джумадуллаева С.А. Квантово-химическое изучение гидрозиналида амидов. // Деп в ВИНТИ –13.12.90. -№6241-1390.
106. Бурлакова Е.Б., Бушелев С.Н., Шамовский И.Л. Электронная структура и антирадикальная активность ароматических и гетероциклических фенолов. // Хим. Физ., - 1989.- Т. 8-№11. –С. 1471-1474.

107. Панкродов А.Н. Квантово-химическое объяснение направлений реакций органических соединений в рамках индексного перехода. // Деп. в ОНИМТЭ. Хим 1. Чер. 05.04.90. -№263 чк.90.
108. Xie J.F., Yu J.G., Feng W. L, Liu R.Z. Quantum chemical study an transition scifes: Intermediates of the unimolecular decomposition of acelic acid. // J. Mol. Struct. Theochem.- 1989.- V. 2001. –P.249-256.
109. Smith J.C., Nina M., Roux B. Quantum chemical analysis of retinal Schiff base hydration in bacteriorhodopsin. // Jst. Eur. Conf. Comput. Chem. Nansy 1. London. –1994. – P.167.
110. Ri. Chon Sok, Kim Dong Ju, Ri Ju, Квантово-химические исследование процесса образования диметилового эфира. // Hwankgwa hwahagonghak =Chem. Dng., Chem. Eng.- 1993.- №5. –P.22-25.
111. Birney David M., Wagenseller P., Engene H. An an initio stady of the reactivity of formulketone. Pseudopericuctic reactions revisited. // J. Amer. Chem. Soc. –1994-V. 116. №14- P. 6262-6270.
112. Войтюк А.А. Бизнюк А. Квантово-химическое изучение ион-молекулярных комплексов с водородными связями. -// Ж. структур. Химии. –1992.-Т33.-№6. –P.157-183.
113. Tamm Tomas, Karelson Mati. Electronic and solbent affects in disubstituted benzebs: a quantum-chemical investigation. // Изв. ФН Эстонии химия. –1991.- Т.40.-С.122-128.
114. Lorbiti Carl Henrik, Eeffe Margaret C. Hydragen Bonds to carboxylate groups Syn/anti distribbutions and steric effects. // J.Amer. Chem. Soc. –1992-V114. -№2.-P.627-631.
115. Петренко А.И. Квантово-химическое оценка обменно- резонансные интеграла в кристалле близофенола. // Ж. Структур. Химии. –1992- Т 33. -№2. –С.166-167. –рус.
116. Верязов В.А., Эваристов Р.А. Квантовохимическое определение валентности атомов в молекулах и кристаллах. // Вести РТУ. Сер. 4-1990 -№3. –С.38-43. –рус.
117. Камаренко С.С., Болдырев А.И., Степанов Б.И., Королев М.В., Редченко В.В. Квантовохимическое исследование изомеризации диазирина в diazometan. // Моск. хим.тех. инт-т. М. –1989-14с. Ил-Библиогр: 22 назв. Рус. Деп. в ВНИТИ –25.09.89. - №5991. –В-89.
118. Blomberg M.K.A., I. Sugbahn, P.E.M. Ligand effects on metal –K, Bonding, where Rin Hydrogen or alayl. A quantum-chemical study. // J. Amer. Chem. Soc. –1989-. 111. -№16. – P.6156-6163. –англ.

119. Yackson Bret Persson Mats, Kay Bruce D., Quantum-mechanical study of H(g)+Cl-Au(111): Eley-Ricleal mechanism. // J. Chem. Phys. –1994.-100.-№10 –P. 7687-7695-англ.

120. Кокорев В.Н., Зеленцов С.В., Олейник А.В. Квантово-химическое исследование реакции нитратов с азидами. //5. Конф. по химии карбонов с междунар. участием. Москва 16-18 сент. 1992; Проф и тез. докл. –М., 1992. –С.160-161 –рус.

121. Якиманский А.В., Зубков В.А., Кудрявцев В.В., Котон М.М. Квантово-химический рачсет переходных состояний реакции оциклирования ароматических аминов мани –новым ангидридом. 11 Ж. химии. //-1989-25. -№25.-С.2479-2983.-рус.

122. Remko M. Quantum-chemical Study of energy surface and the minimum-energy reaction path of the proton transfer alony O-H-N hydrogen bond in acetil acidimidarole x 2H<sub>2</sub>O system // Collect Czech Chem. Commun. 1982. –V. 47-№7-P. 1893-1896.

123. Исиченко Г.С., Байдер Л.М. Лужков В.Б., Хлесков В.И. Квантово-химическое исследование комплекса 5-нитрозофурана с модулью активного центра гамоглабина. // Координац. Химия. –1991-17.-№3.-С.350-354-рус.

124. Перельгин И.Ш., Шатохин С.А. Квантово-химическое исследование взаимодействий молекулы тетрагидрофурана ионами. // Ж. ф. хим. –1994-68. -№8.-С 1427-1421-рус.

125. Wang C., Finc K., Steammler V. A quantum chemical a initio study of the super exchange coupling in oxygenbridged Ni(II) complexes. // J. Chem. Phys.- 1995-V 192. -№1.-P. 25-23.-англ.

126. Пинчук В.М. Квантово-химическое моделирование реакции фоторазложения димера воды в комплексах хлорофилла магния и марганца // Ж. структур. Химии. –1993.-34.- №2. –С.33-38.- рус.

127. Дубникова Ф.С., Долгуничева О.Ю., Витовская Н.М., Трофимов Б.А. Квантово-химическое исследования механизмов реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену. Сообщение 5. Изучение реакций в системе ацетилен –LiSH. //Изв. АН СССР. Сер. хим. –1989-№8 –С.1792-1796.-рус.

128. Долгуничева О.Ю., Витовская Н.М., Дубникова Ф.С., Трофимов Б.А. Квантово-химическое исследование механизмов реакций нуклеофильного присоединения к ацителенц. Сообщение 6. Циклотримеризация ацетилену в присутствии оснований. //Изв. АН СССР. Сер. хим. –1989- №8-С. 1797-1800.-рус.

129. Дорфман Я.А., Левина Л.В., Дорошкевич Д.М. Квантово-химическое исследование взаимодействия фосфона со спиртом в координационной сфере платины (IV) и платины (II). // теор. и эксперим. химия –1992. –Ж. -№4. –С.301-312.

130. Zakharov J.I., Zakharov V.A. Quantum chemical Studies of ethylene addition to organoaluminum compounds. // *Reac. Kinet. And Catal Lett.* –1980.-V.11.-№2-P.169-173.
131. Padma Malar E.I. The frontier molecular orbital analysis of the phosphorus analogues of cyclopentadienyl anion. // *Indian. J. Chem. A.* -1994. – V.33. -№2 –P.143-144. англ.
132. Юдильевич И.А. Рябухин Ю.И. Кванто-химическая оценка реакционной способности и электронное строение катионов 4(5)-оксазептана 4 оксо-1,3-оксазиния и их тиа (аза) аналогов и конф. по квант хим. строению и реакц. способности молекул. 10-17 сентября 1994: тез. докл. М. 1994 –144.
133. Солкан. В.Н. Кванто-химическое исследование реакционной способности фторсулена в синглетном и триплетном состояниях // конф по химии карбонов с международ. участия, Москва 16-18 сент, 1992. Прогр. Тез. докл. –М. 1992-С.140.
134. Касьян Л.И., Горб Л.Г., Серерава М.Ф., Дрюк В.Р. Квантово-химическое изучение электронного строения и реакционной способности спирооксиранов // *укр. хим.* –1990-56, -№10- С. 1071-1076.
135. Matsumera Yasuyuki Hashimoto Keinji, Yoshida Satohiro. Quantum chemical interpretation of the mechanism of effand dehydrogenation driven by active oxygen bridges in silicalite and silica // *J. Mol. Catal*-1991. V. 68. №1 –P.73-86.
136. Солкан В.Н. Квантово-химическое исследование реакционной способности орторезана в синглетном и триплетном состояниях // 5 конф-но химии карбонов с междунар. Участим. 1992 Москва 16-18 сент. Проф. и без докл – М 1992. –С. 140.
137. Зубков В.А., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Светличный В.М. Квантово-химический анализ реакционной способности ароматических диаминов в реакции ацилирования фталевым ангидридом // *Ж. орг. химии.* –1981. –Т. 17. -№8. –С. 1692-1688.
138. Матвеев И.С., Лобанов В.В. Квантово-химическое рассмотрение электронной структуры и реакционной способности некоторых карбофосфилов. // *Теор. и эксперим. химия.* –1982. №4. С.481-485.
139. Иорданская Л.И. Стоцкая Л.Л. Гюльмалиев А.М., Гигарин С.Г. Реакционная способность пропаргиламинов в реакциях комплексобразования и полимеризации. *Теор. и эксперим. химия* 1989. –Т.25.-№5. –С. 597-601.
140. Коношин М.Ю. полуэмпирические расчеты комплекса SiCl<sub>4</sub> с пириданом. // *Ж. общ. химии.* –1995.-Т.65. -№5. –С.800-803.
141. Fantucov. P., Lollis., Pizotti M. Electronic structure and reactivity of dioxygen-platinum complexes. An ab initio MOLCAO study // *In org. Chem* –1994.-V.33. -№13. P. 2779-2789.

142. Чмутова Г.А., Курбангалиева А.Р. Ведерников А.Н. Исследование структуры и реакционной способности пиризол –5-онов их тио-и селено-аналогов Влияние эффектов электронной корреляции на таутомерию и кислотность 1-метилитеропиразолонов. // Ж.общ.химии. 2001. Т.71. -№5. –С. 833-838.

143. Ранский А.П. Электронное строение и реакционная способность тиомидных лигандов // Днепропетровск. хим. техн. ин-т. Деп. в укр. ринтэн 11. 01. 93.№32 –ук93.

144. Т.А. Азизов, Х. Исаков, С. Усманов, Х.Т. Шарипов Квантово-химическое исследование свободных и координированных молекул N-оксиметилтиокарбомида и N.N –бисоксиметилтиокарбамида. Узб. Хим. Журнал. –1998. №4.-С 9-11.

145. И. Исаков, Т.А. Азизов. Квантохимическое исследование строения, электронной структуры и реакционной структуры координированных молекул ксантагенатов натрия. Вестник Ошского Гос. Университета –2001. –сер. естест. науки № 3.4.1. С. 9-13.

146. Я.И. Гулбаев. Синтез изучения строения и свойств диоксокомплексов Mo(VI) и V(VI) с некоторыми гуанилгидразонами семи и тиосемикарбазонами. Автореф. канд. дисс. Тошкент 1999. С. 22.

