

Г. М. Храпковский, Д. Л. Егоров, А. Г. Шамов

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРОМЕТАНА

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитрометан, энтальпия образования, энергия диссоциации.

С использованием неэмпирических методов и методов теории функционала плотности рассчитаны геометрические параметры и энтальпии образования нитрометана, а также энтальпии образования радикалов, образующихся при его распаде, и энергия диссоциации связи C-NO₂.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitromethane, enthalpy of formation, dissociation energy.

With using nonempirical methods and density functional theory methods are calculated geometric parameters and the enthalpy of formation of nitromethane, and the enthalpy of formation of radicals produced in its decay, and the dissociation energy of the C-NO₂.

Квантово-химические методы широко применялись для изучения строения и реакционной способности различных классов нитросоединений [1-12]. Вместе с тем, результаты различных методов существенно отличаются друг от друга [13-16]. В связи с этим возникает вопрос о надежности результатов различных методов при оценке барьеров реакций, что особенно важно при обсуждении различных механизмов [17-20]. Значительный интерес представляет выбор метода, позволяющего получить наиболее надежные, согласующиеся с экспериментом результаты. Эта проблема уже рассматривалась в ряде наших публикаций [21-24], однако вновь появляющиеся неэмпирические методы и методы теории функционала плотности заставляют возвращаться к ней вновь. Следует также иметь в виду, что постоянно уточняются и экспериментальные данные [25], в связи с чем необходимо пересмотреть и опубликованные ранее результаты. В данном сообщении мы рассматривали на примере нитрометана, для которого имеются подробные сведения по геометрии молекулы в газообразном состоянии, энтальпии образования и энергии диссоциации связи C-NO₂ о соответствии экспериментальных и расчетных значений.

Приводимые ниже данные были получены с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian 09 [26]. Оценка энтальпий образования нитрометана, метильного радикала и NO₂ проводилась из полных электронных энергий стандартными методами. Расчеты проводились для наиболее стабильной скошенной (staggered) формы (одна связь расположена в плоскости нитрометана (НМ), перпендикулярной плоскости тяжелых атомов, хотя все параметры НМ практически не отличаются по энергии, значениям геометрических параметров и спектральным характеристикам [27]). Энергии диссоциации связи C-NO₂ рассчитывались по уравнению (1):

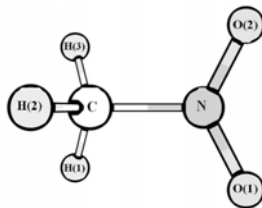
$$D(C-N) = \Delta_f H_{CH_3}^0 + \Delta_f H_{NO_2}^0 - \Delta_f H_{CH_3NO_2}^0 \quad (1)$$

т.е. из энтальпий образования продуктов реакции и реагентов. Ранее возможность определения геометрических параметров НМ с использованием

различных квантово-химических методов достаточно подробно изучалась в работах [27-29]. Учитывая это, наше основное внимание уделялось результатам, полученным на основе методов, появившихся в последние годы. На основе данных, представленных в табл. 1, 2 можно сделать вывод, что все использованные нами методы дают достаточно близкие, хорошо согласующиеся с экспериментом значения геометрических параметров. Наблюдаемые различия расчетных и экспериментальных значений в большинстве случаев находятся на уровне возможных ошибок эксперимента. Вместе с тем, можно отметить, что результаты, полученные методом B98, относительно лучше передают экспериментальные данные, чем методом B3LYP с тем же базисом. Следует также отметить, что увеличение размера базиса относительно больше влияет на значение геометрических параметров при использовании методов B98, CAM-B3LYP и wB97XD. Для метода B3LYP подобная тенденция не прослеживается.

В табл. 3 приводятся результаты расчета энтальпий образования НМ, а также энтальпий образования радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂ (D(C-N)). В этой таблице также представлены оценки D(C-N), полученные с использованием различных квантово-химических методов. В табл. 4 приводятся абсолютные значения различий расчетных и экспериментальных данных. Анализ расчетных значений энтальпий образования показывает, что при использовании гибридного метода функционала плотности B3LYP в зависимости от используемого базиса энтальпия образования может изменяться почти на 10 ккал/моль. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании базисов 6-31G(d,p) и 6-31G(d',p). Расширенные базисы не приводят к улучшению результатов, а в ряде случаев только увеличивают различие экспериментальных и расчетных значений. С учетом полученных результатов при использовании методов B98 и CAM-B3LYP использовались базисы 6-31G(d,p) и 6-31G(d',p), а также более мощные базисы 6-31G(d'',p') и 6-311++G(3df,3pd).

Таблица 1 – Геометрические параметры нитрометана



Метод	Длины связи (Å)						Углы (град.)		
	C–N	C–H(1)	C–H(2)	C–H(3)	N–O(1)	N–O(2)	CNO(1)	CNO(2)	ONO
B3LYP/6-31G(d,p)	1,499	1,088	1,092	1,088	1,227	1,227	117,02	117,02	125,93
B3LYP/6-31G(d',p)	1,503	1,089	1,093	1,089	1,221	1,221	116,94	116,94	126,09
B3LYP/6-31+G(2df,p)	1,499	1,088	1,092	1,088	1,222	1,222	117,24	117,13	125,62
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,498	1,083	1,087	1,083	1,218	1,218	117,14	117,14	125,70
B98/6-31G(d,p)	1,498	1,089	1,093	1,089	1,227	1,227	117,03	117,04	125,90
B98/6-31G(d',p)	1,502	1,090	1,094	1,090	1,221	1,221	116,96	116,96	126,06
B98/6-31G(d'f,p')	1,502	1,090	1,094	1,090	1,221	1,221	116,94	116,94	126,10
B98/6-311++G(3df,3pd)	1,496	1,085	1,089	1,085	1,217	1,217	117,14	117,14	125,71
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	1,488	1,087	1,090	1,087	1,219	1,219	117,10	117,10	125,77
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	1,492	1,088	1,092	1,088	1,213	1,213	117,01	117,01	125,95
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p')	1,492	1,088	1,092	1,088	1,213	1,213	116,98	116,98	126,00
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,487	1,083	1,086	1,083	1,210	1,210	117,21	117,21	125,57
wB97XD/tzvp	1,490	1,086	1,086	1,083	1,257	1,256	117,40	118,30	124,30
wB97XD/tzvp	1,493	1,087	1,087	1,084	1,213	1,212	116,60	117,85	125,55
wB97XD/qzvp	1,486	1,087	1,087	1,083	1,253	1,252	117,31	118,30	124,39
G3	1,485	1,087	1,090	1,087	1,240	1,240	117,11	117,11	125,73
G3B3	1,499	1,091	1,091	1,088	1,227	1,226	116,39	117,67	125,94
G4	1,499	1,088	1,092	1,088	1,220	1,220	116,96	116,96	126,06
Эксперимент	1,489	1,089	1,089	1,089	1,224	1,224	117,35	117,35	125,30

Таблица 2 – Отличия расчетных и экспериментальных значений геометрических параметров нитрометана

Метод	Длины связи (Å)						Ср. погрешн.	Углы (град.)			Ср. погрешн.
	C–N	C–H(1)	C–H(2)	C–H(3)	N–O(1)	N–O(2)		CNO(1)	CNO(2)	ONO	
B3LYP/6-31G(d,p)	0,010	0,001	0,003	0,001	0,003	0,003	0,004	0,326	0,327	0,626	0,426
B3LYP/6-31G(d',p)	0,014	0,000	0,004	0,000	0,003	0,003	0,004	0,410	0,410	0,791	0,537
B3LYP/6-31+G(2df,p)	0,010	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002	0,003	0,114	0,224	0,322	0,220
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,009	0,006	0,002	0,006	0,006	0,006	0,006	0,209	0,210	0,403	0,274
B98/6-31G(d,p)	0,009	0,000	0,004	0,000	0,003	0,003	0,003	0,317	0,315	0,604	0,412
B98/6-31G(d',p)	0,013	0,001	0,005	0,001	0,003	0,003	0,004	0,392	0,394	0,756	0,514
B98/6-31G(d'f,p')	0,013	0,001	0,005	0,001	0,003	0,003	0,004	0,412	0,415	0,795	0,541
B98/6-311++G(3df,3pd)	0,007	0,004	0,000	0,004	0,007	0,007	0,005	0,213	0,213	0,410	0,279
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,005	0,005	0,003	0,250	0,250	0,472	0,324
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	0,003	0,001	0,003	0,001	0,011	0,011	0,005	0,338	0,338	0,646	0,441
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p')	0,003	0,001	0,003	0,001	0,011	0,011	0,005	0,365	0,367	0,700	0,477
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,002	0,006	0,003	0,006	0,014	0,014	0,008	0,141	0,142	0,266	0,183
wB97XD/tzvp	0,001	0,003	0,003	0,006	0,033	0,032	0,013	0,051	0,946	0,997	0,665
wB97XD/tzvp	0,004	0,002	0,002	0,005	0,011	0,012	0,006	0,749	0,498	0,251	0,499
wB97XD/qzvp	0,003	0,002	0,002	0,006	0,029	0,028	0,012	0,043	0,951	0,907	0,634
G3	0,004	0,002	0,001	0,002	0,016	0,016	0,007	0,239	0,238	0,427	0,301
G3B3	0,010	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,960	0,323	0,638	0,640
G4	0,010	0,001	0,003	0,001	0,004	0,004	0,004	0,387	0,388	0,757	0,511
Средняя погрешность	0,007	0,002	0,003	0,003	0,009	0,009	0,006	0,329	0,386	0,598	0,438

По данным расчета, оценки метода B98 несколько ближе, а метода CAM-B3LYP – хуже, чем оценки B3LYP. Данные метода wB97XD очень сильно отличаются от экспериментальных значений, во всех случаях превышая их. Относительно ближе к эксперименту в этом случае результаты, полученные с использованием более мощных базисов. Лучше всего экспериментальные значения энтальпий образования НМ передают неэмпирические многошаговые методы G3, G3B3 и G4.

Несколько отличные выводы могут быть сделаны при анализе расчетных значений энтальпий образования радикалов. При использовании B3LYP наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании базисов 6-31G(d), 6-311+G(d,p). Весьма близки к экспериментальным значениям оценки всех использованных в работе базисов с методом B98. В

этом случае наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при использовании базиса 6-31G(d,p). Оценка метода CAM-B3LYP во всех случаях превышает энтальпии образования метильного радикала, которые на 2,6-3,9 ккал/моль ниже экспериментальных.

При использовании метода wB97XD расчетные оценки для метильного радикала существенно превышают термодимические данные. Как и в случае энтальпий образования нитрометана. При этом относительно лучшие результаты были получены при использовании более мощных базисов.

Если проанализировать расчетные значения энтальпий образования NO₂, то следует отметить, что наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для метода B3LYP при использовании

базисов 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p). Дальнейшее увеличение базиса не улучшает, а ухудшает согласие с экспериментом. Аналогичная тенденция наблюдается и при использовании методов B98 и CAM-B3LYP. Отметим, что относительно лучшее согласие с экспериментом наблюдается для метода CAM-B3LYP. Как и в других рассмотренных случаях, хуже всего расчет передает энтальпии образования NO_2 при использовании метода wB97XD. Лучше всего соответствующие энтальпии передают многошаговые методы G3, G3B3 и G4.

Таблица 3 – Энтальпии образования нитрометана, радикалов, образующихся при разрыве связи C–N и D(C–N) (ккал/моль)

Метод	$\Delta H_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^{298}$	$\Delta H_{\text{CH}_3}^{298}$	$\Delta H_{\text{NO}_2}^{298}$	D(C–N)
B3LYP/6-31G(d)	-16,02	34,71	5,71	56,44
B3LYP/6-31G(d,p)	-18,68	31,78	5,71	56,17
B3LYP/6-31G(d ⁺ ,p)	-18,32	32,42	5,12	55,86
B3LYP/6-311G(d,p)	-12,19	34,45	7,63	54,27
B3LYP/6-31+G(d,p)	-14,42	32,16	9,18	55,76
B3LYP/6-311+G(d,p)	-10,62	34,4	9,61	54,63
B3LYP/6-311++G(d,p)	-10,49	34,58	9,61	54,68
B3LYP/6-31+G(2df,p)	-20,81	31,88	3,4	56,09
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-20,32	32,76	1,76	54,84
B98/6-31G(d,p)	-17,43	34,91	6,51	58,85
B98/6-31G(d ⁺ ,p)	-16,96	35,52	6,21	58,69
B98/6-31G(d ⁺ ,p ⁺)	-19,32	34,97	4,14	58,43
B98/6-311++G(3df,3pd)	-20,36	36,4	1,45	58,21
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	-20,45	30,97	7,8	59,22
CAM-B3LYP/6-31G(d ⁺ ,p)	-19,87	31,64	7,33	58,84
CAM-B3LYP/6-31G(d ⁺ ,p ⁺)	-22,45	31,06	5,06	58,57
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-22,51	32,27	3,31	58,09
wB97XD/tzv	47,7	44,22	65,26	61,78
wB97XD/tzvp	-8,41	36,84	12,88	58,13
wB97XD/qzvp	44,8	43,99	62,65	61,84
wB97XD/sv	37,95	43,54	55,92	61,51
wB97XD/svp	-22,14	36,1	2,04	60,28
G3	-17,41	34,08	8,45	59,94
G3B3	-18,12	34,38	7,83	60,33
G4	-18,84	34,61	7,33	60,78
Эксперимент	-17,8	34,9	7,9	60,6

Выше мы отмечали, что расчетные значения нитрометана и радикалов существенно отличаются в зависимости от используемого метода и базиса. Соответствующие различия в значительной степени нивелируются при расчете D(C–N). В самом деле, максимальное отличие расчетных оценок D(C–N), полученных разными методами не превышает 6,5 ккал/моль. Существенно при этом, что наименьшие значения D(C–N) в интервале от 54,3 ккал/моль до 56,2 ккал/моль дает метод B3LYP. Для всех других использованных методов различия в оценках не превышают 2,5 ккал/моль. Существенно при этом, что при использовании одного метода и разных базисов различие будет меньше.

С учетом этих данных можно предположить, что в процессе расчета D(C–N) по уравнению (1) происходит частичная компенсация погрешностей в оценке энтальпий образования нитрометана и образующихся при его распаде радикалов. С учетом сказанного можно ожидать, что должна наблюдаться корреляционная зависимость в расчетных значениях энтальпий образования нитрометана и суммы энтальпий образования метильного радикала и NO_2 -группы. Результаты, представленные на рис. 1 показывают, что подобная зависимость действительно существует.

Таблица 4 – Отличия расчетных значений энтальпий образования нитрометана, радикалов, образующихся при разрыве связи C–N и D(C–N) от экспериментальных (ккал/моль)

Метод	$\Delta H_{\text{CH}_3\text{NO}_2}^{298}$	$\Delta H_{\text{CH}_3}^{298}$	$\Delta H_{\text{NO}_2}^{298}$	D(C–N)
B3LYP/6-31G(d)	1,78	0,19	2,19	4,16
B3LYP/6-31G(d,p)	0,88	3,12	2,19	4,43
B3LYP/6-31G(d ⁺ ,p)	0,52	2,48	2,78	4,74
B3LYP/6-311G(d,p)	5,61	0,45	0,27	6,33
B3LYP/6-31+G(d,p)	3,38	2,74	1,28	4,84
B3LYP/6-311+G(d,p)	7,18	0,5	1,71	5,97
B3LYP/6-311++G(d,p)	7,31	0,32	1,71	5,92
B3LYP/6-31+G(2df,p)	3,01	3,02	4,5	4,51
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	2,52	2,14	6,14	5,76
B98/6-31G(d,p)	0,37	0,01	1,39	1,75
B98/6-31G(d ⁺ ,p)	0,84	0,62	1,69	1,91
B98/6-31G(d ⁺ ,p ⁺)	1,52	0,07	3,76	2,17
B98/6-311++G(3df,3pd)	2,56	1,5	6,45	2,39
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	2,65	3,93	0,1	1,38
CAM-B3LYP/6-31G(d ⁺ ,p)	2,07	3,26	0,57	1,76
CAM-B3LYP/6-31G(d ⁺ ,p ⁺)	4,65	3,84	2,84	2,03
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	4,71	2,63	4,59	2,51
wB97XD/tzv	65,5	9,32	57,36	1,18
wB97XD/tzvp	9,39	1,94	4,98	2,47
wB97XD/qzvp	62,6	9,09	54,75	1,24
wB97XD/sv	55,75	8,64	48,02	0,91
wB97XD/svp	4,34	1,2	5,86	0,32
G3	0,39	0,82	0,55	0,66
G3B3	0,32	0,52	0,07	0,27
G4	1,04	0,29	0,57	0,18
Средняя погрешность	10,04	2,51	8,65	2,79

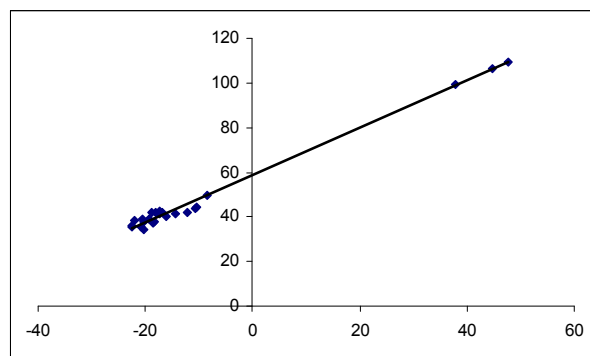


Рис. 1 – Корреляционная зависимость энтальпий образования нитрометана и суммы энтальпий образования метильного радикала и NO_2 -группы. Коэффициент корреляции 0,996

Результаты, представленные в данной работе, позволяют из группы наиболее широко применяемых для изучения нитросоединения методов определить наиболее надежные. При этом мы считаем важным отметить, что метод B3LYP, который применяется наиболее широко, не является наиболее надежным как при вычислении энтальпий образования нитроалканов и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C– NO_2 так и в оценке барьеров реакций радикального распада. В дальнейшем мы предполагаем продолжить соответствующее изучение на примере других простейших нитроалканов.

Литература

- Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980–1021 (2009).
- В.Л. Королев, Т.С. Пивина, А.А. Поролло, Т.В. Петухова, А.Б. Шереметев, В.П. Ившин, *Успехи химии*, **78**, 10, 1022-1047 (2009).

3. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
4. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891 (1999).
5. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 11-20 (2007).
6. A.F. Shamsutdinov, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2343-2352 (2007).
7. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
8. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 36-43 (2003).
9. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
10. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
11. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
12. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
13. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshkevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **958**, 1-3, 1-6 (2010).
14. A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **11**, 4, 163-164 (2001).
15. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
16. G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **7**, 5, 169-171 (1997).
17. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
18. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 27-33 (2003).
19. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshkevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
20. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 31-36 (2004).
21. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
22. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 57-62 (2010).
23. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
24. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазиллов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 12-16 (2011).
25. Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова, Ю.Н. Матюшин, Я.О. Иноземцев, В.П. Воробьева, *Бутлеровские сообщения*, **26**, 11, 46-52 (2011).
26. Gaussian 09, Revision A.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, J. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
27. И.В. Токмаков, В.А. Шляпочников, *Известия Академии наук. Сер. химическая*, 12, 2106-2109 (1997).
28. В.А. Шляпочников, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Известия Академии наук. Сер. химическая*, 6, 863-870 (2002).
29. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, *Вестник Казанского технологического университета*, 23, 27-34 (2011).

© Г. М. Храпковский – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ, office@kstu.ru; Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ; А. Г. Шамо́в – начальник отделения информатизации КНИТУ.