

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

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРОЭТАНА

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

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

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

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

В работе [1] были приведены результаты изучения молекулярной структуры, а также расчета энтальпии образования нитрометана и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂ в этой молекуле. Полученные данные были использованы для оценки энергии диссоциации связи C-NO₂ (D(C-N)). В данном сообщении мы приводим аналогичные данные для нитроэтана (НЭ). При этом основное внимание, как и в работе [1], уделяется изучению возможностей наиболее часто применяемым для исследования строения и реакционной способности нитросоединений методом функционала плотности [2-15], в том числе и усовершенствованных вариантов этих методов, появившихся в последние годы [16-20]. Кроме того, мы приводим также и данные, полученные с использованием наиболее мощных неэмпирических методов, которые также используются для изучения механизма термического распада нитросоединений [21-25].

Приводимые результаты были получены в большинстве случаев с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian 09 [26]. В отдельных случаях, которые специально оговариваются, был использован Gaussian 03 [27]. Оценка энтальпий образования нитроэтана, этильного радикала и NO₂ проводилась из полных электронных энергий стандартными методами [28, 29]. Энергии диссоциации рассчитывались из энтальпий образования по уравнению (1):

$$D(C-N) = \Delta_f H_{C_2H_5}^0 + \Delta_f H_{NO_2}^0 - \Delta_f H_{C_2H_5NO_2}^0 \quad (1)$$

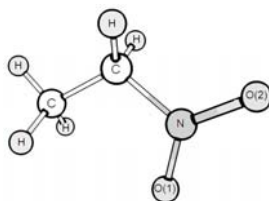
Геометрические параметры нитроэтана приведены в табл. 1. В ней представлены и соответствующие экспериментальные данные [30, 31]. При сопоставлении результатов эксперимента и расчета мы будем использовать данные работ [30, 31], в которых приводятся более полные сведения о геометрии НЭ. Вместе с тем, в работе [32], опубликованные в 2008 г. представлены уточненные и по нашему мнению более надежные сведения о длине связи C-C в нитроэтаноле.

Сопоставление результатов эксперимента и расчета показывает, что все использованные в нашей работе методы достаточно хорошо передают

геометрические параметры НЭ. Анализ погрешностей расчета (табл. 2) показывает, что в большинстве случаев они находятся на уровне погрешности эксперимента. Исключение составляет длина связи C-C ($r(C-C)$), для которой средняя абсолютная погрешность более чем в два раза превышает соответствующие значения для других связей в молекуле. Существенно при этом, что расчетные значения для всех использованных в нашей работе методов значительно ниже экспериментальных оценок работы [30]. Это тем более странно, что для $r(C-N)$ и $r(N-O)$ расчетные оценки различных методов отличаются от экспериментальных значений в разные стороны. С учетом подобной тенденции можно предположить, что оценка $r(C-C)$ в работе [30] существенно завышена. В 2008 году были опубликованы новые экспериментальные данные [32]; значение $r(C-C)$ в этом случае существенно ближе к расчетным оценкам. Если с учетом нового значения $r(C-C)$ оценить среднюю абсолютную погрешность для нитроэтана, она очень близка к соответствующей величине для нитрометана. Этот результат также является аргументом в пользу надежности новых экспериментальных данных. Рассмотренный случай показывает, что результаты расчета иногда могут быть использованы для оценки надежности и корректности экспериментальных данных.

В табл. 3 приводятся результаты расчета энтальпий образования НЭ и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂, а также полученные на их основе оценки D(C-N). В табл. 4 представлены абсолютные значения различий экспериментальных и расчетных оценок. Для энтальпий образования НЭ наилучшее согласие с экспериментом [33] достигается при использовании многоступенчатых неэмпирических методов, среди которых лучше всего передает эту величину метод G3. Среди методов теории функционала плотности ближе к эксперименту находятся оценки B98. Метод wB97XD дает максимальные отличия от эксперимента. При этом увеличение базиса несколько улучшает согласие экспериментальных и расчетных данных.

Таблица 1 – Геометрические параметры нитроэтана



Метод	Длины связи (Å)				Углы (град.)			
	C-C	C-N	N-O(1)	N-O(2)	CNO(1)	CNO(2)	ONO	CCN
B3LYP/6-31G(d,p)	1,515	1,517	1,226	1,227	118,41	115,95	125,64	113,24
B3LYP/6-31G(d',p)	1,516	1,521	1,221	1,221	118,30	115,89	125,81	113,19
B3LYP/6-31+G(2df,p)	1,516	1,517	1,220	1,222	118,64	115,97	125,40	113,64
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,511	1,518	1,216	1,218	118,57	115,92	125,50	113,55
B98/6-31G(d,p)	1,519	1,515	1,226	1,227	118,46	115,93	125,61	113,18
B98/6-31G(d',p)	1,519	1,519	1,221	1,221	118,35	115,88	125,78	113,12
B98/6-31G(d'f,p')	1,519	1,519	1,221	1,221	118,35	115,84	125,81	113,12
B98/6-311++G(3df,3pd)	1,513	1,515	1,216	1,218	118,59	115,91	125,50	113,45
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	1,510	1,504	1,219	1,219	118,45	116,04	125,51	112,99
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	1,510	1,507	1,213	1,214	118,33	115,98	125,69	112,95
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p')	1,511	1,508	1,213	1,214	118,33	115,92	125,74	112,94
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,505	1,505	1,209	1,211	118,61	116,01	125,38	113,30
wB97XD/tzv	1,522	1,503	1,257	1,257	117,79	118,13	124,08	110,78
wB97XD/tzvp	1,513	1,507	1,213	1,213	117,45	117,31	125,22	111,74
wB97XD/qzvp	1,522	1,498	1,253	1,253	117,73	118,10	124,18	110,82
MP2/6-311++G(df,p)	1,517	1,494	1,227	1,228	117,9	116,6	125,5	109,7
MP2(fc)/6-311++G(3df,3pd)	1,508	1,499	1,226	1,226	118,6	116,0	125,4	112,8
MP3(fc)/3-21G	1,532	1,521	1,275	1,276	118,5	115,7	125,8	110,7
MP3/6-31G(d)	1,514	1,497	1,22	1,221	118,4	116,3	125,3	112,7
MP4(full)/6-31G(d)	1,515	1,511	1,246	1,246	118,5	115,7	125,8	112,6
QCISD/6-31G(d)	1,516	1,507	1,231	1,23	118,7	115,8	125,5	112,9
QCISD(T)/6-31G(d)	1,518	1,511	1,239	1,239	118,7	115,8	125,5	112,7
G3	1,511	1,500	1,241	1,240	118,58	115,95	125,46	112,68
G3B3	1,516	1,517	1,226	1,227	118,43	115,93	125,64	113,25
G4	1,515	1,517	1,220	1,220	118,27	115,91	125,82	113,24
Эксперимент	1,540	1,500	1,220	1,220	116,5	116,5	127,0	-

Таблица 2 – Отличия расчетных и экспериментальных значений геометрических параметров нитроэтана

Метод	Длины связи (Å)				Ср. погрешн.	Углы (град.)			Ср. погрешн.
	C-C	C-N	N-O(1)	N-O(2)		CNO(1)	CNO(2)	ONO	
B3LYP/6-31G(d,p)	0,025	0,017	0,006	0,007	0,014	1,91	0,55	1,36	1,27
B3LYP/6-31G(d',p)	0,024	0,021	0,001	0,001	0,012	1,80	0,61	1,19	1,20
B3LYP/6-31+G(2df,p)	0,024	0,017	0,000	0,002	0,011	2,14	0,53	1,60	1,42
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,029	0,018	0,004	0,002	0,013	2,07	0,58	1,50	1,38
B98/6-31G(d,p)	0,021	0,015	0,006	0,007	0,012	1,96	0,57	1,39	1,31
B98/6-31G(d',p)	0,021	0,019	0,001	0,001	0,011	1,85	0,62	1,22	1,23
B98/6-31G(d'f,p')	0,021	0,019	0,001	0,001	0,011	1,85	0,66	1,19	1,23
B98/6-311++G(3df,3pd)	0,027	0,015	0,004	0,002	0,012	2,09	0,59	1,50	1,39
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	0,030	0,004	0,001	0,001	0,009	1,95	0,46	1,49	1,30
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	0,030	0,007	0,007	0,006	0,013	1,83	0,52	1,31	1,22
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p')	0,029	0,008	0,007	0,006	0,013	1,83	0,58	1,26	1,22
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,035	0,005	0,011	0,009	0,015	2,11	0,49	1,62	1,41
wB97XD/tzv	0,018	0,003	0,037	0,037	0,024	1,29	1,63	2,92	1,95
wB97XD/tzvp	0,027	0,007	0,007	0,007	0,012	0,95	0,81	1,78	1,18
wB97XD/qzvp	0,018	0,002	0,033	0,033	0,022	1,23	1,60	2,82	1,88
MP2(fc)/6-311++G(df,p)*	0,023	0,006	0,007	0,008	0,011	1,4	0,1	1,5	1,00
MP2(fc)/6-311++G(3df,3pd)*	0,032	0,001	0,006	0,006	0,011	2,1	0,5	1,6	1,40
MP3(fc)/3-21G*	0,008	0,021	0,055	0,056	0,035	2	0,8	1,2	1,33
MP3(fc)/6-31G(d)*	0,026	0,003	0	0,001	0,008	1,9	0,2	1,7	1,27
MP4(full)/6-31G(d)*	0,025	0,011	0,026	0,026	0,022	2	0,8	1,2	1,33
QCISD/6-31G(d)	0,024	0,007	0,011	0,01	0,013	2,2	0,7	1,5	1,47
QCISD(T)/6-31G(d)	0,022	0,011	0,019	0,019	0,018	2,2	0,7	1,5	1,47
G3	0,029	0,000	0,021	0,020	0,018	2,08	0,55	1,54	1,39
G3B3	0,024	0,017	0,006	0,007	0,014	1,93	0,57	1,36	1,29
G4	0,025	0,017	0,000	0,000	0,011	1,77	0,59	1,18	1,18
Средняя погрешность	0,025	0,011	0,011	0,011	-	1,858	0,652	1,537	-

*использовался Gaussian 03

Увеличение размера базиса позволяет получить и более близкие к экспериментальным значения и при использовании метода CAM-B3LYP, однако его оценки во всех случаях лежат ниже экспериментальных значений; и энтальпии образования передаются этим методом хуже, чем методом B98.

Поскольку метод B3LYP чаще всего используется для изучения барьеров реакций нитросоединений, влияние размера базиса на оценку энтальпий образования нитроэтана рассматривалась

наиболее подробно [31-35]. Результаты табл. 1, 2 позволяют отметить некоторые существенные для выбора метода расчета тенденции. Прежде всего, отметим, что при использовании метода B3LYP трудно выявить какую-либо простую тенденцию зависимости качества расчетов от размера базиса. С одной стороны, наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании достаточно мощных базисов 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd): отличия от эксперимента при этом составляют 0,82 и 0,6 ккал/моль соответственно, что

сопоставимо с возможной погрешностью эксперимента. Однако при использовании метода B3LYP удовлетворительное согласие с экспериментом наблюдается и при использовании базисов малого размера: 6-31G(d), 6-31G(d,p) и 6-31G(d',p); отличие от эксперимента при этом составляет 2,1; -2,4; -1,62 ккал/моль соответственно. Однако дальнейшее увеличение размера не только не улучшает, но и существенно ухудшает согласие с экспериментом. И, как уже отмечалось выше, только использование таких мощных базисов, как 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd) вновь приближает расчетные значения энтальпий образования НЭ к эксперименту.

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

Метод	ΔH_{298}^0 C ₂ H ₅ NO ₂	ΔH_{298}^0 C ₂ H ₅	ΔH_{298}^0 NO ₂	D(C–N)
B3LYP/6-31G(d)	-22,3	28,36	5,71	56,37
B3LYP/6-31G(d,p)	-26,8	23,62	5,71	56,13
B3LYP/6-31G(d',p)	-26,02	24,71	5,12	55,85
B3LYP/6-311G(d,p)	-16,69	29,87	7,63	54,19
B3LYP/6-31+G(d,p)	-19,32	26,8	9,18	55,3
B3LYP/6-311+G(d,p)	-13,84	30,62	9,61	54,07
B3LYP/6-311++G(d,p)	-13,57	30,91	9,61	54,09
B3LYP/6-31+G(2df,p)	-25,22	26,35	3,4	54,97
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-25	27,39	1,76	54,15
B98/6-31G(d,p)	-25,48	26,73	6,51	58,72
B98/6-31G(d',p)	-24,57	27,79	6,21	58,07
B98/6-31G(d'f,p)	-27,27	26,98	4,14	58,39
B98/6-311++G(3df,3pd)	-25,39	30,6	1,45	57,44
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	-31,32	20,66	7,8	59,78
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	-30,28	21,82	7,33	59,43
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p)	-33,23	20,94	5,06	59,23
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-29,74	24,96	3,31	58,01
wB97XD/tzv	48,95	45,88	65,26	62,19
wB97XD/tzvp	-14,27	31,15	12,88	58,3
wB97XD/qzvp	45,98	45,55	62,65	62,22
wB97XD/sv	35,42	41,6	55,92	62,1
wB97XD/svp	-32,28	26,5	2,04	60,82
G3	-24,58	28,85	8,45	61,88
G3B3	-25,3	28,99	7,83	62,12
G4	-25,29	28,79	7,33	61,41
Эксперимент	-24,4	27	7,9	59,3

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

Метод	ΔH_{298}^0 C ₂ H ₅ NO ₂	ΔH_{298}^0 C ₂ H ₅	ΔH_{298}^0 NO ₂	D(C–N)
B3LYP/6-31G(d)	2,1	1,36	2,19	2,93
B3LYP/6-31G(d,p)	2,4	3,38	2,19	3,17
B3LYP/6-31G(d',p)	1,62	2,29	2,78	3,45
B3LYP/6-311G(d,p)	7,71	2,87	0,27	5,11
B3LYP/6-31+G(d,p)	5,08	0,2	1,28	4
B3LYP/6-311+G(d,p)	10,56	3,62	1,71	5,23
B3LYP/6-311++G(d,p)	10,83	3,91	1,71	5,21
B3LYP/6-31+G(2df,p)	0,82	0,65	4,5	4,33
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,6	0,39	6,14	5,15
B98/6-31G(d,p)	1,08	0,27	1,39	0,58
B98/6-31G(d',p)	0,17	0,79	1,69	1,23
B98/6-31G(d'f,p)	2,87	0,02	3,76	0,91
B98/6-311++G(3df,3pd)	0,99	3,6	6,45	1,86
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	6,92	6,34	0,1	0,48
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	5,88	5,18	0,57	0,13
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p)	8,83	6,06	2,84	0,07
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	5,34	2,04	4,59	1,29
wB97XD/tzv	73,35	18,88	57,36	2,89
wB97XD/tzvp	10,13	4,15	4,98	1
wB97XD/qzvp	70,38	18,55	54,75	2,92
wB97XD/sv	59,82	14,6	48,02	2,8
wB97XD/svp	7,88	0,5	5,86	1,52
G3	0,18	1,85	0,55	2,58
G3B3	0,9	1,99	0,07	2,82
G4	0,89	1,79	0,57	2,11
Средняя погрешность	11,89	4,21	8,65	2,55

При сопоставлении расчетных и экспериментальных энтальпий образования этильного радикала можно отличить следующие тенденции. Прежде всего, многошаговые неэмпирические методы систематически завышают энтальпию образования этильного радикала. Надежно оценить наблюдаемые различия достаточно сложно, поскольку для этильного радикала наиболее известные справочники рекомендуют два заметно отличающихся значения $27 \pm 1,9$ ккал/моль [34] и $28,4 \pm 0,5$ ккал/моль [35, 36]. Сделать выбор между ними затруднительно. Мы ориентируемся на рекомендации наиболее подробного справочника Орлова, Лебедева и Сайфуллина, в котором подробно критически анализируются все имеющиеся данные по энтальпиям образования органических свободных радикалов. С учетом этих данных составлена и табл. 4. Основываясь на данных табл. 4, можно сделать вывод о том, что энтальпии образования этильного радикала относительно лучше из методов теории функционала плотности передает B98. В этом случае ближе всего к эксперименту оценки B98/6-31G(d'f,p'). Наиболее мощный базис 6-311++G(3df,3pd) существенно завышает энтальпию образования радикала. Метод CAM-B3LYP во всех случаях дает заниженные значения энтальпий образования этильного радикала; относительно ближе к эксперименту оценки базиса 6-311++G(3df,3pd). Оценки метода wB97XD очень сильно завышают энтальпию C₂H₅; несколько лучшие оценки получаются при использовании базиса tzvp.

На результатах метода B3LYP в этом случае следует остановиться более подробно. Лучше всего согласуются с экспериментом результаты, полученные при использовании наиболее мощных базисов 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd). Существенно ниже экспериментальных значений результаты, полученные при использовании базисов 6-31G(d,p), 6-31G(d',p), 6-31++G(d,p). С учетом полученных данных можно констатировать, что для радикалов при использовании метода B3LYP более важным является учет поляризационных функций, чем диффузных орбиталей. В то же время следует обратить внимание, что очень хорошее согласие с экспериментом (лучшее при использовании B3LYP) достигается при использовании базиса небольшого размера 6-31+G(d,p). С учетом этого результата отмеченная выше тенденция не является абсолютной.

При оценке энтальпий образования NO₂ наилучшее согласие с экспериментальными значениями наблюдается при использовании многошаговых неэмпирических методов G3, G3B3, и G4. Среди других методов относительно лучшие результаты были получены при использовании методов CAM-B3LYP. Очень сильно завышенные оценки дает метод wB97XD. Существенно зависят от базиса результаты метода B3LYP. В большинстве случаев этот метод сильно занижает энтальпию образования NO₂. Относительно более близкие к эксперименту (7,9 ккал/моль) оценки были

получены при использовании наиболее мощных базисов 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd). Аналогичная тенденция наблюдается и при использовании метода B98. Его результаты только незначительно лучше, чем оценки B3LYP с соответствующими базисами.

При анализе расчетных значений $D(C-N)$ следует учитывать возможность частичной компенсации ошибок при использовании уравнения (1). Понятно, что подобная компенсация возникает не во всех случаях. Например, расчетная оценка $D(C-N)$ при использовании метода wB97XD/tzvp только на 1 ккал/моль ниже экспериментального (термохимического) значения: 58,3 и 59,3 ккал/моль соответственно. Вместе с тем, при расчете энтальпий образования H_2 , CH_3 , NO_2 мы имеем (с учетом знаков) для разности $\Delta_f H_{\text{эксп}}^0 - \Delta_f H_{\text{расч}}^0$, соответственно, следующие значения: -10,1; 4,15 и 4,98 ккал/моль. За счет компенсации погрешностей и получается очень близкий к экспериментальному значению результат. В то же время метод G3, который дает очень близкие к экспериментальным значения энтальпий образования нитроэтана и NO_2 , получает существенно более (почти в 3 раза) отличную от термохимической оценку $D(C-N)$. Это происходит потому, что компенсация погрешностей практически не наблюдается.

При анализе расчетных значений $D(C-N)$ обращает внимание, что оценки, полученные с использованием метода B3LYP, существенно (на 3-5 ккал/моль) ниже результатов эксперимента. Оценки $D(C-N)$, полученные на основе многошаговых неэмпирических методов, хорошо согласуются между собой и превышают термохимическую оценку на 2-2,5 ккал/моль. Подобная тенденция связана, прежде всего, с тем, что эти методы несколько переоценивают энтальпии образования этильного радикала. Все другие методы, основанные на теории функционала плотности, дают оценки в интервале от 57,9 до 62,2 ккал/моль, достаточно близкие к экспериментальному значению. На основе анализа результатов расчета $D(C-N)$ можно предположить, что в изменении энтальпии образования H_2 и суммы энтальпий образования CH_3 и NO_2 должна наблюдаться корреляционная зависимость. Данные, представленные на рис. 1 показывают, что такая зависимость действительно наблюдается.

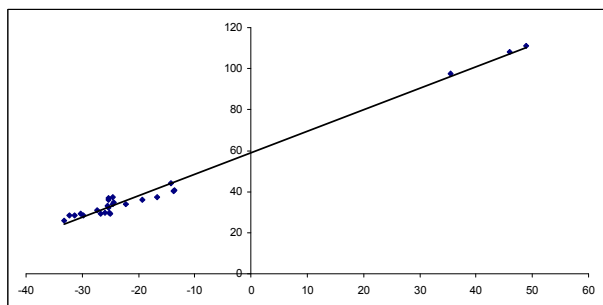


Рис. 1 – Корреляционная зависимость энтальпий образования нитроэтана (ось абсцисс) и суммы энтальпий образования метильного радикала и NO_2 -группы (ось ординат) (ккал/моль). Коэффициент корреляции 0,994

В заключении отметим, что на основе результатов данной работы можно сделать вывод, что для нитроалканов небольшого размера наилучшее согласие с экспериментом при вычислении энтальпий образования соединений и радикалов и расчете $D(C-N)$ дают многошаговые методы. Среди методов теории функционала плотности можно рекомендовать, прежде всего, метод B98. Для оценки барьеров реакций радикального распада целесообразно использовать также метод CAM-B3LYP. В ряде случаев можно использовать и другие методы, например, метод B3LYP с базисом достаточно большого размера.

Литература

1. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 38-41 (2013).
2. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, 78, 10, 980–1021 (2009).
3. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 31-36 (2004).
4. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshvskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, 107, 13, 2489-2493 (2007).
5. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, *ЖОХ*, 71, 9, 38-41 (2001).
6. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, *ЖОХ*, 74, 11, 1835-1841 (2004).
7. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Г.А. Шамов, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, 35, 6, 891-901 (1999).
8. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 11-20 (2007).
9. 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).
10. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, 50, 6, 952-957 (2001).
11. А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 36-43 (2003).
12. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
13. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
14. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, 686, 1-3, 185-192 (2004).
15. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
16. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshvsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, 958, 1-3, 1-6 (2010).
17. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 27-33 (2003).
18. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshvsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, 966, 265-271 (2011).

19. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1017**, 7-13 (2013).
20. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1011**, 37-43 (2013).
21. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 57-62 (2010).
22. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 18-21 (2010).
23. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазилова, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 12-16 (2011).
24. Г.Г. Гарифзянова, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 11-17 (2010).
25. Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 5-10 (2007).
26. 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, R. 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. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, 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, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
28. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 27-34 (2011).
29. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 35-41 (2011).
30. J. Ekkers, A. Bauder, H.H. Gunthard, *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 249-252, (1973).
31. *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier, Amsterdam. **1B**, 94 (1965).
32. I. Tarasov, I. Kochikov, *Journal of Molecular Structure*, **872**, 2-3, 150-165 (2008).
33. G.M. Khrapkovskii, A.G. , R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **985**, 80-89 (2012).
34. Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин, *Термохимия органических свободных радикалов*. Москва, Наука, 2001, 304 с.
35. W. Tsang, in: J.A. Martinho Simões, J.F. Liebman, A. Greenberg (Eds.), *Energetics of Organic Free Radicals*, Blackie Academic and Professional, London, 1996, P. 22-58.
36. W. Tsang, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg MD, 20899, <<http://webbook.nist.gov>> (retrieved July 7, 2010).

© **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, **Д. В. Чачков** – к.х.н., старший научный сотрудник КИЦ РАН.