

Е. В. Николаева, И. В. Аристов, Д. В. Чачков,
М. Е. Колпаков, Г. М. Храпковский

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПЕРВИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ N-МЕТИЛ-N'-МЕТОКСИДИАЗЕН-N-ОКСИДА.

ЧАСТЬ 1. СТРОЕНИЕ N-МЕТИЛ-N'-МЕТОКСИДИАЗЕН-N-ОКСИДА И РЕАКЦИИ ЕГО КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ*

Ключевые слова: квантово-химический расчет, N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксид, структура, Z- и E-конформеры, переходные состояния, вращение функциональных групп.

С использованием методов функционала плотности PBE, B3LYP, wB97XD, wB97X с различными наборами базисных функций изучены четыре изомерные структуры простейшего представителя алкокси-NNO-азоксисоединения – N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида. Подтверждено, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией этого соединения является Z-конформация, где фрагмент молекулы C-(O)N=N-O-C – плоский, а атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в цис-положении. Конфигурация молекулы N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида, соответствующая E-конформации, где атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в транс-положении, менее стабильна. Этот вывод относится и к структурам, отвечающим двум поворотным зеркальным изомерам Z-конформации, образующимся в результате вращения группы CH₃O вокруг связи NO. В этих двух изомерах атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в цис-положении, а группа CH₃ при атоме O расположена «над» или «под» плоскостью молекулы. Относительные энтальпии образования трех последних структур примерно на 17-18 кДж/моль выше, чем у Z-конформера. Исследованы реакции взаимного превращения изомеров N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида. Найдены переходные состояния и рассчитаны барьеры реакций при двух температурах – нормальных условиях и средней температуре имеющегося экспериментального исследования. Для этого кроме указанных выше методов функционала плотности применялся также композитный метод G4. Все используемые в работе методы дают согласующиеся между собой результаты. Сравнение рассчитанных нами барьеров реакций конформационных переходов с экспериментально определенным значением энтальпии активации газофазного термического разложения N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида позволило сделать вывод о возможной конкуренции изученных процессов с другими альтернативными каналами термодеструкции указанного соединения. Однако окончательный ответ в этом вопросе можно будет дать только после подробного изучения вторичных процессов. Статья посвящается памяти Шамова Александра Георгиевича.

Е. V. Nikolaeva, I. V. Aristov, D. V. Chachkov,
M. E. Kolpakov, G. M. Khrapkovskii

A THEORETICAL STUDY OF ALTERNATIVE PRIMARY REACTIONS MECHANISMS OF GAS-PHASE THERMAL DECOMPOSITION OF THE N-METHYL-N'-METHOXYDIAZENE-N-OXIDE.

PART 1. N-METHYL-N'-METHOXYDIAZENE-N-OXIDE STRUCTURE AND REACTIONS OF ITS CONFORMATIONAL TRANSITIONS*

Keywords: quantum chemical calculation, N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide, structure, Z- and E-conformers, transition states, rotation of functional groups.

Four isomeric structures of the simplest representative alkoxy-NNO-azoxy compound – N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide were studied using PBE, B3LYP, wB97XD, wB97X density functional methods with different sets of basis functions. It was confirmed that the most energetically advantageous configuration of this compound is the Z-conformation, where the fragment of the molecule C-(O)N=N-O-C is flat, and the oxygen atoms at the N=N double bond are in the cis-position. The configuration of the N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide molecule corresponding to the E-conformation, where the oxygen atoms at the N=N double bond are in the trans-position, is less stable. This conclusion also applies to structures corresponding to two rotational mirror isomers of the Z-conformation formed as a result of the rotation of the CH₃O group around the NO bond. The relative enthalpies of formation of the last three structures are about 17-18 kJ/mol higher than that of the Z-conformer. Reactions of mutual transformation of isomers of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide were studied. Transition states were found and reaction barriers were calculated at two temperatures – normal conditions and the average temperature of the existing experimental study. In addition to the above density functional methods, the composite method G4 was also used. All methods used in the work give consistent results. Comparison of the calculated reaction barriers of conformational transitions with the experimentally determined enthalpy of activation of gas-phase thermal decomposition of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide made it possible to conclude that the studied processes may compete with other alternative thermal degradation channels of this compound. However, the final answer in this matter can be given only after a detailed study of the secondary processes. The article is dedicated to the memory of Shamov Alexander Georgievich.

Алкокси-NNO-азоксисоединения (АЗС) [1-6] имеют большое практическое значение. В первую очередь, они важны для атмосферной и биологической

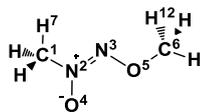
химии [6] и применяются в медицине и фармацевтике [7-11]. Второе значимое направление использования

АЗС, обусловленное их сходством по элементному составу с вторичными нитраминами [2,3], – в качестве взрывчатых веществ и компонентов твердых ракетных топлив [2-5,12-16]. Кроме этого АЗС также нашли широкое применение в аналитической химии при разделении и определении металлов [17], в машиностроении как компоненты газогенерирующих составов для подушек безопасности [18,19], и в других областях научных исследований и промышленности [8,10].

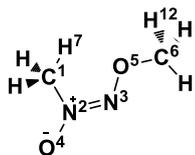
Несомненной практической значимостью алкокси-NNO-азоксисоединений обусловлено активное изучение их свойств [2-4,20-32]. При этом работ, посвященных исследованию механизмов термического разложения АЗС не так много, и они не позволяют трактовать механизм их термодеструкции с единых позиций.

Настоящая работа является продолжением и углублением материала наших работ [25-32] по квантово-химическому изучению альтернативных механизмов газофазного термического разложения простейшего представителя АЗС – N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида ($\text{CH}_3(\text{O})\text{N}=\text{N}-\text{OCH}_3$, I), являющегося изомерным соединением диметилнитрамина ($\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}_2$ [6], и посвящена, в первую очередь, исследованию структуры указанного соединения, а также процессов его конформационных превращений. Это соединение является не только моделью для дальнейшего изучения механизмов термического разложения замещенных АЗС, но и перспективным в качестве компонентов энергетических материалов по причине того, что, как и все простейшие представители алкокси-NNO-азоксисоединения, является наиболее инертным к химическим реагентам, таким как кислоты, основания, окислители и восстановители, по сравнению с нитраминами [3,23,24].

Во всех работах по определению структуры соединения I различными методами [4,20-22,24-32] делается вывод, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида является его Z-конформация (I-Z), где фрагмент молекулы C-(O)N=N-O-C – плоский, а атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в цис-положении:

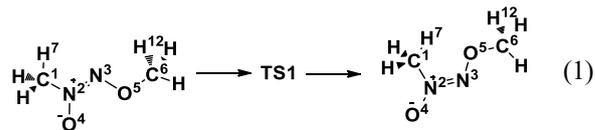


Соответственно структура, отвечающая E-конформации (I-E), в которой фрагмент молекулы I C-(O)N=N-O-C также плоский, а атомы O при двойной связи N=N находятся в транс-положении, – менее энергетически выгодна [21,22,24-32]:



Так, например, авторы работы [22] при экспериментальном (фотоэлектронная спектроскопия) и теоретическом (метод Хартри-Фока с наборами базисных функций STO-3G и 4-31G) исследовании установили, что конформация I-Z стабильнее конформации I-E на 10.1 кДж/моль.

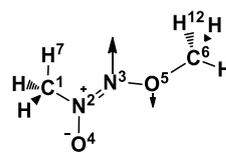
Ответ же на вопрос, будет ли реакция конформационного перехода $Z \rightarrow E$:



конкурировать с альтернативными механизмами первичного акта при термическом разложении N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида неоднозначен.

В работе [3] при изучении кинетики газофазной термодеструкции соединения I в интервале температур 543-600 К было высказано предположение, что в условиях эксперимента реакция конформационного перехода $Z \rightarrow E$ (1) не протекает. Это предположение авторы работы [3] выдвинули, опираясь на тот факт, что для соединений с двойной связью N=N барьер процесса (1), как правило, выше, чем энергия активации их термораспада. Однако, опираясь на наши исследования альтернативных механизмов термического разложения нитроаренов с водородсодержащими заместителями в орто-положении к нитрогруппе, канал развития реакции с вращением функциональных групп вокруг двойной связи C=N может быть единственным, объясняющим экспериментально полученные результаты [33-35].

В работе [24] при квантово-химическом изучении методами B3LYP/6-311G(d,p) и G3MP2B3 процесса (1) была найдена критическая точка с одним отрицательным собственным значением матрицы вторых производных (-1033.33 см^{-1}). Как утверждают авторы работы [24], эта критическая точка соответствует переходному состоянию реакции изомеризации $Z \rightarrow E$ (TS1) и это доказывалось посредством спусков по пути реакции к реагентам и продуктам (IRC) [36]. Однако сама структура переходного состояния в статье [24] почему-то не приведена, а указаны лишь направления колебания, соответствующие отрицательной моде в виде схемы:



При этом геометрические параметры двух конформеров I-Z и I-E показаны, вызывая тем самым вопрос, почему подобного нет для найденной структуры переходного состояния. Если, опираться только на схему в [24] можно прийти с равной долей вероятности к двум различным выводам о механизме реакции изомеризации (1):

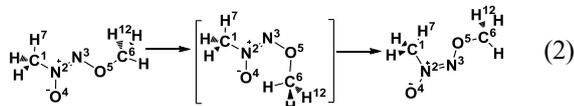
1. В переходном состоянии атомы N³, O⁵ и C⁶ выстраиваются в одну линию;
2. Происходит поворот группы CH₃O вокруг двойной связи N=N.

Какое из этих предположений верное, в работе [24], к сожалению, не говорится.

Рассчитанные значения барьера активации перехода $Z \rightarrow E$ методами B3LYP/6-311G(d,p) и G3MP2B3 равны 247.7 и 262.6 кДж/моль, обратной реакции $E \rightarrow Z$ – 229.8 и 224.0 кДж/моль соответственно для каждого указанного метода [24]. Таким

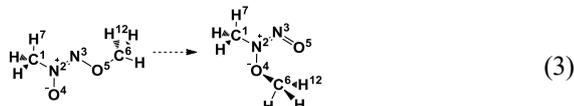
образом, конформация I-Z стабильнее конформации I-E на 17.9 и 38.6 кДж/моль соответственно.

В работе [4] методами PBE0/cc-pVDZ и CCSD-aug-cc-pVDZ//PBE0/cc-pVDZ было установлено, что процесс изомеризации (1) протекает в одну стадию, но начинается с поворота группы CH_3O вокруг связи $\text{N}-\text{O}$, а заканчивается поворотом группы CH_3O вокруг двойной связи $\text{N}=\text{N}$:

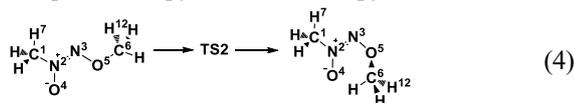


Промежуточный продукт на пути реакции конформационного перехода $\text{I-Z} \rightarrow \text{I-E}$, по словам авторов работы [4], получен не был, хотя существование самого интермедиата авторы не подвергали сомнению, указав его относительную энтальпию образования, равную 14.3 кДж/моль (за ноль принята энтальпия образования структуры I-Z). Энтальпия активации такого сложного, но все-таки одностадийного, процесса [4], полученная методом CCSD-aug-cc-pVDZ//PBE0/cc-pVDZ, равна 253.6 кДж/моль [4]. Это значение заметно превосходит экспериментальную оценку барьера термодеструкции N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида [3], поэтому был сделан вывод, что при термическом разложении соединения I протекание реакции (1) маловероятно, что согласуется с выводами работ [3,24]. Надо заметить, что по оценке авторов статьи [4] конформер I-Z стабильнее конформера I-E на 18.8 кДж/моль [4].

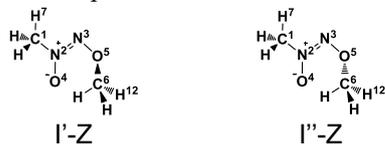
В работах [4, 25-32] было показано, что наиболее вероятный канал термического разложения соединения I связан с переносом группы CH_3 к атому кислорода группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$:



При этом перенос группы CH_3 между двумя кислородами должен протекать через промежуточную реакцию вращения группы OCH_3 вокруг связи NO :



В более ранних наших работах [25-32] различными методами квантовой химии были локализованы два поворотных изомера соединения I-Z:



В структурах I'-Z и I''-Z фрагмент $\text{C}-(\text{O})\text{N}=\text{N}-\text{O}$ является плоским, а углерод метильной группы при атоме O^5 несколько выходит из этой плоскости. Причем две структуры являются зеркальными изомерами друг друга – группа CH_3 при кислороде располагается в них «за» и «под» плоскостью фрагмента $\text{C}-(\text{O})\text{N}=\text{N}-\text{O}$ соответственно. При этом два атома кислорода находятся в цис-положении относительно связи $\text{N}=\text{N}$.

Поскольку от геометрического строения N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида напрямую зависит механизм его термического разложения мы подробно изучили структуры всех возможных конформеров, а

также переходных состояний между ними. Надо отметить, что данные по структуре простейшего предшественника АЗС, полученные другими авторами теоретическими и экспериментальными методами, для удобства анализа сведены в единые с нашими результатами таблицы и будут представлены при обсуждении результатов.

Первоначально расчеты четырех изомерных структур N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида (I-Z, I-E, I'-Z и I''-Z) и переходных состояний между ними выполнялись методом функционала плотности (DFT) PBE/L11 в пакете прикладных программ Priroda [36]. Автоматизация итерационного алгоритма исследования поверхности потенциальной энергии осуществлялась при помощи программной оболочки P-AUTOEXTREMUM [37].

Применение указанного выше метода DFT позволяет довольно быстро получить данные о структурах молекул и переходных состояний, однако не дает точности в количественных оценках аррениусовских параметров [27]. При этом полученные методом PBE/L11 геометрические параметры структур являются хорошим начальным приближением для вычислений на более высоком уровне теории [39,40]. Мы проводили такие расчеты методами функционала плотности B3LYP [41,42] с набором базисных функций 6-31G(2df,p) [43,44], wB97XD [45] с наборами базисных функций 6-31G(2df,p) и Def2TZVP [46] и wB97X [45] с набором базисных функций Def2TZVP, а также композитного метода G4 [47], с использованием пакета прикладных программ Gaussian 16 [36].

Для предварительного исследования реакций вращения функциональных групп на начальном этапе применялась методика «мягкого» сканирования, [36,37,48,49], т.е. один из геометрических параметров, а именно, двугранный угол, изменялся пошагово, а остальные – оптимизировались относительно него. Методика сканирования не дает напрямую структуру переходного состояния, а лишь область возможного дальнейшего поиска. Поэтому, найденную точку максимума на кривой изменения энергии в зависимости от сканируемой переменной брали в качестве стартовой для прямого поиска переходного состояния [36,37,48,49]. Все найденные критические точки на поверхности потенциальной энергии (в независимости от используемого пакета прикладных программ) характеризовались как минимумы или переходные состояния соответственно по отсутствию или наличию отрицательных собственных значений матрицы вторых производных [36,37,48]. В свою очередь соответствие найденных переходных состояний исследуемым процессам устанавливалось посредством спусков по пути реакции из найденных седловых точек к реагентам и продуктам, и последующей оптимизацией конечных структур спусков [32,36,48]. При этом расчет проводился для синглетной поверхности, а решения для всех локализованных критических точек проверялись на стабильность к накладываемым на волновую функцию возмущениям с помощью процедуры Stable в Gaussian [36,37,48]. Расчет выполнялся для газовой фазы, т.к. имеющийся эксперимент проводили именно для этой среды [3]. Это позволяет оценить правильность сделанных нами выводов.

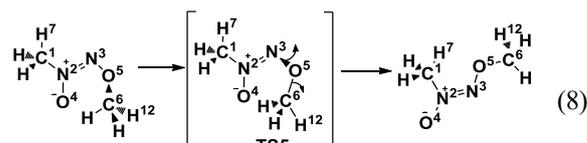
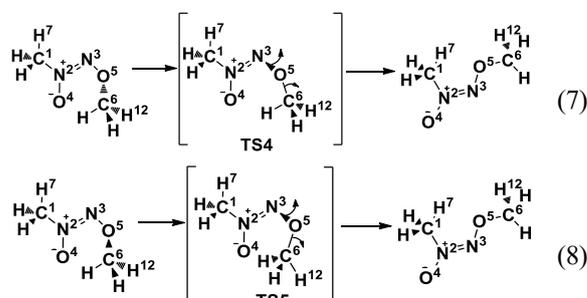
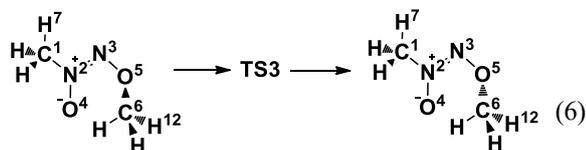
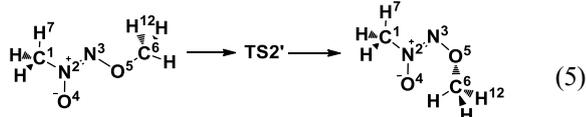
Таблица 1 - Геометрические параметры изомеров N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида, а также переходных состояний между ними

Table 1 - Geometrical parameters of isomers of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide, as well as transition states between them

Метод	Структура	N ² C ¹	N ² N ³	N ² O ⁴	N ³ O ⁵	O ⁵ C ⁶	O ⁴ N ² N ³ O ⁵
PBE/L11	I-Z	148.6	129.9	124.5	140.1	143.0	0.0
	I-E	149.9	129.4	125.0	142.5	143.0	180.0
	I'-Z	149.1	130.4	124.5	140.7	144.3	2.5
	(I''-Z)						(-2.5)
PBE0/ cc-PVDZ [4]	I-Z	146.7	127.5	123.3	136.1	141.5	0.0
	I-E	147.9	127.4	123.6	138.3	141.6	180.0
PBE0/ aug-cc-PVDZ [4]	I-Z	146.8	127.3	124.0	135.8	142.2	0.0
	I-E	147.7	127.0	124.3	138.2	142.2	180.0
B3LYP/ 6-31G(2df,p)	I-Z	147.7	128.0	124.2	137.5	142.4	0.0
	I-E	148.9	127.8	124.5	139.8	142.3	180.0
	I'-Z	148.1	128.6	128.5	138.8	143.3	3.8
	(I''-Z)						(-3.8)
B3LYP/ 6-311G(d,p) [24]	I-Z	148.1	128.0	124.3	137.6	142.9	0.0
	I-E	149.4	127.7	124.6	140.1	142.9	180.0
wB97X/Def2TZVP	I-Z	146.9	126.2	123.5	135.5	142.1	0.0
	I-E	147.9	125.9	123.8	137.9	142.0	180.0
	I'-Z	147.2	126.8	123.0	137.1	142.6	3.2
	(I''-Z)						(-3.2)
wB97XD/ 6-31G(2df,p)	I-Z	147.0	127.1	123.5	136.1	141.6	0.0
	I-E	148.1	126.9	123.8	138.3	141.5	180.0
	I'-Z	147.2	127.7	123.6	137.4	142.3	3.4
	(I''-Z)						(3.4)
wB97XD/Def2TZVP	I-Z	146.9	126.5	123.5	135.6	141.8	0.0
	I-E	147.9	126.2	123.9	138.0	141.7	180.0
	I'-Z	147.2	127.2	123.1	137.2	142.4	3.1
	(I''-Z)						(-3.1)
HF/4-31G [22]	I-Z	147.0	123.2	128.2	138.2	-	0.0
	I-Z ^a	147.8	123.1	128.1	138.4	-	60.0
	I-E	147.6	123.1	129.8	140.4	-	180.0
CCSD/aug-cc-pVDZ //PBE0/cc-PVDZ [4]	I-Z	148.1	127.9	125.3	138.1	143.9	0.0
	I-E	147.9	127.4	123.6	138.3	141.6	180.0
X-Ray [23]	I-Z	146.4	126.8	126.5	138.1	143.9	0.0
		147.4	126.8	126.7	137.6	144.2	
X-Ray [20]	I-Z	147.3	127.7	126.1	137.9	144.4	0.0
Elect.diffraction [31]	I-Z	147.1	126.8	124.8	138.1	144.1	0.0

^aВ работе [22] получено две структуры конформера I-Z, отличающиеся друг от друга углом поворота группы CH₃ при атоме азота. В виду ограниченного объема статьи подробно вращение метильных групп рассматривать не будем.

Нами были рассчитаны указанными выше квантово-химическими методами геометрические параметры четырех конформеров N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида (I-Z, I-E, I'-Z и I''-Z). Кроме этого мы исследовали реакции (1) и (4), а также:



Надо отметить, что реакции (7) и (8) намеренно представлены нами для различных зеркальных изомеров I'-Z и I''-Z, т.к., на наш взгляд, так легче показать их отличия, но эти реакции могут реализоваться для обеих структур. Отличия реакций (7) и (8) состоят в направлении вращения группы NOCH₃ вокруг связи

$N=N$. В первой из них вращение происходит в противоположную сторону от направления отклонения группы OCH_3 , во втором – в направлении отклонения этой группы от плоскости молекулы $I'-Z$ или $I''-Z$.

Полученные нами геометрические параметры структур $I-Z$, $I-E$, $I'-Z$ и $I''-Z$ представлены в табл. 1. Как показывают данные табл. 1 все методы дают хорошо согласующиеся между собой и с экспериментальными данными результаты.

Геометрические параметры переходных состояний указанных выше реакций приведены в табл. 2. Добавим только, что угол поворота групп OCH_3 в переходных состояниях реакций (7) и (8) относительно плоскости молекул $I'-Z$ или $I''-Z$ $O^4N^2N^3$ (двугранный угол $O^4N^2N^3O^5$) в обоих случаях колеблется примерно от 95° до 105° (табл. 2) в зависимости от используемого метода расчета. А вот расположение метильной группы относительно плоскости конформеров $I'-Z$ или $I''-Z$ $N^2N^3O^5$ (двугранный угол $N^2N^3O^5C^6$) различно –

в реакции (7) (TS_4) группа CH_3 расположена почти перпендикулярно плоскости $N^2N^3O^5$ (значение двугранного угла $N^2N^3O^5C^6$ в зависимости от метода расчета лежит в пределах от 95° до 99.3°); в реакции (8) (TS_5) – почти в плоскости $N^2N^3O^5$ (значение двугранного угла $N^2N^3O^5C^6$ – от 8.4° до 12.3°).

Также отметим, что, хотя приведенные значения геометрических параметров переходного состояния из работы [4] отнесены к реакции (1) – TS_1 , они лежат ближе к значениям, приведенным нами для реакции (7). Скорее всего, это близко к истине, поскольку, как говорилось выше, авторы в статье [4] писали про то, что реакция конформационного перехода начинается с вращения группы OCH_3 вокруг связи $N-O$. Дополнительным аргументом может служить близость полученного в работе [4] барьера реакции и рассчитанного нами для реакции (7) (табл. 3).

Таблица 2 - Геометрические параметры переходных состояний реакций конформационных переходов N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида^a

Table 2 - Geometrical parameters of transition states of conformational transition reactions of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide^a

Метод	Структура	N^2C^1	N^2N^3	N^2O^4	N^3O^5	O^5C^6	$O^4N^2N^3O^5$
PBE/L11	TS1	146.4	144.4	127.5	139.2	143.8	± 116.0
	TS2 (TS2')	149.2	123.9	130.6	141.7	143.3	4.3
	TS3	149.3	129.6	125.7	138.0	146.3	(-4.3)
	TS4	146.8	145.1	127.6	138.3	145.1	0.0
	TS5	146.8	145.1	127.6	138.3	145.1	-105.5
B3LYP/ 6-31G(2df,p)	TS1	146.0	141.4	126.6	137.0	143.2	± 82.1
	TS2 (TS2')	148.1	128.7	123.6	139.1	142.8	4.4
	TS3	148.1	127.7	125.4	135.9	145.2	(-4.4)
	TS4	149.2	130.6	122.5	141.9	142.6	0.0
	TS5	146.5	143.2	126.8	135.5	144.2	-97.2
wB97X/ Def2TZVP	TS1	145.3	140.9	125.6	133.8	142.8	± 99.1
	TS2 (TS2')	147.2	126.9	122.8	137.3	142.2	3.8
	TS3	147.2	125.7	124.8	134.4	144.6	(-3.8)
	TS4	147.5	131.7	120.3	141.9	141.8	0.0
	TS5	145.5	141.4	125.8	133.8	143.5	-94.8
wB97XD/ 6-31G(2df,p)	TS1	145.4	141.5	125.9	134.4	142.4	± 98.9
	TS2 (TS2')	147.3	127.8	122.9	137.7	141.8	3.9
	TS3	147.3	126.7	124.7	134.7	144.1	(-3.9)
	TS4	147.6	131.7	121.3	141.6	141.6	0.0
	TS5	145.7	141.9	126.1	134.2	143.2	-95.4
wB97XD/ Def2TZVP	TS1	145.3	141.2	125.7	134.1	142.5	± 98.7
	TS2 (TS2')	147.2	127.2	122.9	137.4	142.1	3.8
	TS3	147.2	126.1	124.8	134.4	144.3	(-3.8)
	TS4	147.6	131.2	120.9	141.3	141.7	0.0
	TS5	145.5	141.7	125.9	134.0	143.3	-95.5
CCSD/ aug-cc-pVDZ //PBE0/ cc-PVDZ [4]	TS1	148.1	130.1	121.6	139.9	141.9	-104.5
							97.3

^aЗдесь и в табл. 3 серым цветом выделены ячейки, в которых приведены результаты решения, являющегося нестабильным к накладываемым на волновую функцию возмущениям, стабильного решения пока найти не удалось.

Таблица 3 - Относительные энтальпии образования переходных состояний процессов конформационных переходов и изомеризации N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида (кДж/моль, за ноль принята энтальпия образования конформации I-Z)

Table 3 - Relative enthalpies of formation of transition states of conformational transitions and isomerisation of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide (kJ/mol, the enthalpy of formation of conformation I-Z is taken as zero)

Метод	Т,К	Процесс				
		(1)	(4),(5)	(6)	(7)	(8)
PBE/L11	298	175.3	17.7	29.7	-	188.1
B3LYP/6-31G(2df,p)	298	159.1	15.8	31.3	241.1	174.7
	573	158.0	13.6	29.3	240.5	174.2
	wB97X/Def2TZVP	298	155.7	17.1	37.0	248.6
wB97XD/ 6-31G(2df,p)	573	154.9	14.9	34.9	248.2	173.8
	298	159.5	14.0	31.9	244.1	172.9
wB97XD/Def2TZVP	573	158.9	11.8	29.9	243.9	172.3
	298	160.3	17.0	36.0	245.9	177.0
	573	159.6	14.8	33.9	245.6	176.4
G4	298	189.0	15.9	36.9	-	-
CCSD/aug-cc-pVDZ //PBE0/cc-PVDZ [4]	298	253.6	14.3	-	-	-

Как показывает табл. 3, где представлены относительные энтальпии активации обсуждаемых процессов при нормальных условиях и средней температуре эксперимента в работе [3], значения барьеров активации для всех реакций, полученные разными квантово-химическими методами, лежат в пределах экспериментальной точности (9-12 кДж/моль) между собой. Надо отметить, что конформация I-Z стабильнее других конформеров примерно на 17-18 кДж/моль по данным разных методов, что хорошо согласуется с результатами других авторов [4,24]. Сравнивая полученные нами для реакций вращения (табл. 3) и экспериментальное значение барьера активации термодеструкции N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида, пересчитанное для средней температуры эксперимента (T_{cp}) 573 К [3] – 199.2 кДж/моль [30,32], можно утверждать, что все рассмотренные нами реакции конформационных переходов, за исключением процесса (7), могут протекать в ходе газофазного термического разложения простейшего представителя алкокси-NNO-азоксисоединения. Однако, чтобы окончательно поставить точку в этом вопросе, необходимо изучить подробно вторичные процессы.

*Памяти Шамова Александра Георгиевича посвящается.

Вклад Чачкова Д.В. финансируется в рамках гос. задания НИЦ «Курчатовский институт» (FNEF-2024-0016)

Литература

1. W. Traube, Ann Chemie (Paris), 300, 81-128 (1898).
2. Е.П. Кирпичев, И.Н. Зюзин, В.В. Авдонин, Ю.И. Рубцов, Д.Б. Лемперт, Журн. физ. химии, **80** (9), 1543-1546 (2006) [E.P. Kirpichev, I.N. Zyuzin, V.V. Avdonin, Yu.I. Rubtsov, D.B. Lempert, Rus. J. Phys. Chem. A. (Engl. Transl.), **80** (9), 1359-1362 (2006). DOI: 10.1134/S0036024406090019].
3. И.Н. Зюзин, Д.Б. Лемперт, Г.Н. Ничипоренко, Изв. АН СССР Сер. хим., **37** (7), 1506-1509 (1988) [I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nechiporenko, Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **37** (7), 1329-1332 (1988). DOI: 10.1007/BF00962732].
4. В.Е. Krisyuk, Т.В. Syrko, I.N. Zyuzin, J. Phys. Org. Chem., **35**, e4407 (2022). DOI: 10.1002/poc.4407.
5. В.П. Грачев, И.Н. Зюзин, С.В. Курмаз, Е.В. Ваганов, Р.И. Комендант, Д.Б. Лемперт, Изв. АН. Сер. хим., **69** (12), 2312-2319 (2020) [V.P. Grachev, I.N. Zyuzin, S.V. Kurmaz, E.V. Vaganov, R.I. Komendant, D.B. Lempert, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), **69** (12), 2312-2319 (2020). DOI: 10.1007/s11172-020-3037-7].
6. P.J. Crutzen, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., **7**, 443-472 (1979). DOI: 10.1146/annurev.ea.07.050179.002303.
7. P.G. Wang, M. Xian, X. Tang, X. Wu, Z. Wen, T. Cai, A. J. Janczuk, Chem. Rev., **102**, 1091-1134 (2002). DOI: 10.1021/cr0000401.
8. J.A. Hrabie, L.K. Keefer, Chem. Rev., **102**, 1135-1154 (2002). DOI: 10.1021/cr000028t.
9. T.B. Cai, X. Tang, J. Nagorski, P.G. Brauschweiger, P.G. Wang, Bioorg. Med. Chem., **11**, 4971-4975 (2003). DOI: 10.1016/j.bmc.2003.09.003.
10. J. Brand, T. Huhn, U. Groth, J.C. Jochims, Chem. Eur. J., **12**, 499-509 (2006). DOI: 10.1002/chem.200500325.
11. P.G. Wang, T.B. Cai, N. Taniguchi (eds.), Nitric oxide donors: for pharmaceutical and biological applications, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, 368 p.
12. T.-C. Li, L. Yang, Z.-M. Li, T.-L. Zhang, Chin. J. Energ. Mat., **20** (3), 371-379 (2012). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.023.
13. O.V. Anikin, N.E. Leonov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, A.A. Voronin, A.A. Guskov, N.V. Muravyev, Y.A. Strelenko, I.V. Fedyanin, V.A. Tartakovskiy, Energ. Componds, **2019** (26), 4189-4195 (2019). DOI: 10.1002/ejoc.201900314.
14. Y. Wang, S. Li, Y. Li, R. Zhang, D. Wang, S. Pang, J. Mat. Chem.A., **2**, 20806-20815 (2014). DOI: 10.1039/c4ta04716h.
15. N.E. Leonov, S.E. Semenov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, A.n. Pivkina, I.V. Fedyanin, D.B. Lempert, T.S. Kon'kova, Y.N. Matyushin, E.A. Miroshnichenko, V.A. Tartakovskiy, Mendeleev Comm., **31**, 789-791 (2021). DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.006.
16. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, М., Наука, 1996, 223 с.
17. Е.Н. Аликина, Аналитическая химия. Количественный анализ: учебное пособие, Пермь, ПГНИУ, 2021, 252 с.
18. I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, Prop., Explos., Pyrotech., **32** (1), 42-51 (2007). DOI: 10.1002/prep.200700006.
19. Д.Б. Лемперт, Г.Б. Манелис, Химия в интересах устойчивого развития, **13**, 855-858 (2005).
20. Г.А. Марченко, Л.Ф. Чертанова, Л.Ф. Антипин, Ю.Т. Стручков, Л.Н. Пунегова, Докл. АН СССР Сер. хим., **294**, 1169-1172 (1987) [G.A. Marchenko, L.F. Chertanova, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, L.N. Punegova, Doklady Phys. Chem. (Engl. Transl.), **294**, 583-586 (1987)].
21. О.А. Литвинов, О.Н. Катаева, В.А. Наумов, Г.А. Марченко, В.И. Коваленко, Журн. структур. химии, **29** (3),

- 136-139 (1988) [O.A. Litvinov, O.N. Kataeva, V.A. Naumov, G.A. Marchenko, V.I. Kovalenko, *J. Struct. Chem. (USSR)*, **29** (3), 469-471 (1988). DOI: 10.1007/BF00744007].
22. В.В. Зверев, Р.Г. Исламов, Ф.Х. Исламова, В.М. Вакаръ, *Журн. структур. химии*, **30** (2), 69-73 (1989) [V.V. Zverev, R.G. Islamov, F.Kh. Islamova, V.M. Vakar', *J. Struct. Chem. (USSR)*, **30** (2), 228-232 (1989). DOI: 10.1007/BF00761310].
23. И.Н. Зюзин, З.Г. Алиев, Т.К. Гончаров, Е.Л. Игнатъева, С.М. Алдошин, *Журн. структур. химии*, **58** (1), 119-124 (2017) [I.N. Zyuzin, Z.G. Aliev, T.K. Goncharova, S.M. Aldoshin, *Rus. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, **58** (1), 113-118 (2017). DOI: 10.1134/S0022476617010176].
24. Y. Xiong, Y. Shu, M. Yin, X. Long, Y. Zuo, X. Wang, *Chin. J. Energ. Mater.*, **18** (3), 247-251 (2010). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.002.
25. Т.И. Магсумов (рук. А.Г. Шамова), XVIII Всерос. откр. конкурс юнош. исслед. работ им. В.И. Вернадского с междунар. участием, Проект № 110770 (2011).
26. Т.И. Магсумов, А.Г. Шамова, Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, ВолгТУ, **1**, 278 (2011).
27. А.Г. Шамова, Т.И. Магсумов, Е.В. Николаева, Тез. докл. X Междунар. научн. конф. «Химическая термодинамика и кинетика», Великий Новгород, НовГУ им. Ярослава Мудрого, 270-271 (2020).
28. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (NCOCS2022), Ставрополь, 248 (2022).
29. Е.В. Николаева, И.В. Аристов, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамова, Сб. тр. XII межд. научн. конфер. «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь, 197-198 (2022).
30. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovskii, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2052, 012030 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012030.
31. Е. Николаева, И. Аристов, Д. Чачков, Г. Храпковский, А. Шамова, Сб. тез. Всерос. молодеж. научн. школы-конфер. «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2024), Шерегеш, 180 (2024).
32. Е.В. Николаева, И.В. Аристов, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамова, *Изв. АН. Сер. хим.*, **71** (12), 2595-2604 (2022) [E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **71** (12), 2595-2604 (2022). DOI: 10.1007/s11172-022-3688-7].
33. Д.В. Чачков, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамова, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **9**, 44-49 (2010).
34. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамова, Г.М. Храпковский, *Изв. АН. Сер. хим.*, **67** (2), 274-281 (2018) [E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **67** (2), 274-281 (2018). DOI: 10.1007/s11172-018-2070-2].
35. Е.В. Николаева, А.Г. Шамова, Г.М. Храпковский, *Журн. общ. хим.*, **84** (11), 1777-1779 (2014) [Nikolaeva E.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, **84** (11), 2076-2078 (2014). DOI: 10.1134/S1070363214110048].
36. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Jr. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, Heyd J.J., E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16 Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT (2016).
37. Д.Н. Лайков, Дис. канд. ф.-м. наук, Московский гос. у-т, Москва, 2000, 97 с.
38. Д.Л. Егоров, А.Г. Шамова, Г.М. Храпковский, *Вестник технол. ун-та*, **18** (21), 12-15 (2015).
39. А.Г. Шамова, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **24**, 12-19 (2011).
40. А.Г. Шамова, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **16** (8), 7-15 (2013).
41. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100 (1988). DOI: 10.1103/physreva.38.3098.
42. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789 (1988). DOI: 10.1103/physrevb.37.785.
43. G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2193-2218 (1988). DOI: 10.1063/1.455064.
44. G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6081-6090 (1991). DOI: 10.1063/1.460447.
45. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem., Chem. Phys.*, **10**, 6615-6620 (2008). DOI: 10.1039/B810189B.
46. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem., Chem. Phys.*, **7**, 3297-3305 (2005). DOI: 10.1039/B508541A.
47. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **126**, 084108 (2007). DOI: 10.1063/1.2436888.
48. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамова, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78** (10), 980 (2009) [G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **78** (10), 903 (2009). DOI: 10.1070/RC2009v078n10ABEH004053].
49. Е.В. Николаева, А.Г. Шамова, Г.М. Храпковский, Х.Э. Харлампиди, *Журн. общ. химии*, **72** (5), 802 (2002). [E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Kh.E. Kharlampidi, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, **72** (5), 748 (2002). DOI: 10.1134/S1070363214110048].

References

- W. Traube, *Ann Chemie (Paris)*, **300**, 81-128 (1898).
- E.P. Kirpichev, I.N. Zyuzin, V.V. Avdonin, Y.I. Rubtsov, D.B. Lempert, *Zhurn. fiz. khimii*, **80** (9), 1543-1546 (2006) [E.P. Kirpichev, I.N. Zyuzin, V.V. Avdonin, Yu.I. Rubtsov, D.B. Lempert, *Rus. Lempert, Russ. J. Phys. Chem. A. (Engl. Transl.)*, **80** (9), 1359-1362 (2006). DOI: 10.1134/S0036024406090019].
- I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nichiporenko, *Izv. AS USSR Ser. chem.*, **37** (7), 1506-1509 (1988) [I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nechiporenko, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, **37** (7), 1329-1332 (1988). DOI: 10.1007/BF00962732].
- B.E. Krisyuk, T.V. Syrko, I.N. Zyuzin, *J. Phys. Org. Chem.*, **35**, e4407 (2022). DOI: 10.1002/poc.4407.
- V.P. Grachev, I.N. Zyuzin, S.V. Kurmaz, E.V. Vaganov, R.I. Komendant, and D.B. Lempert, *Izv. of Sci. Ser. Chem.*, **69** (12), 2312-2319 (2020) [V.P. Grachev, I.N. Zyuzin, S.V. Kurmaz, E.V. Vaganov, R.I. Komendant, D.B. Lempert, *Russ. Lempert, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **69** (12), 2312-2319 (2020). DOI: 10.1007/s11172-020-3037-7].
- P.J. Crutzen, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **7**, 443-472 (1979). DOI: 10.1146/annurev.earth.07.050179.002303.
- P. G. Wang, M. Xian, X. Tang, X. Wu, Z. Wen, T. Cai, A. J. Janczuk, *Chem. Rev.*, **102**, 1091-1134 (2002). DOI: 10.1021/cr000040l.
- J. A. Hrabie, L. K. Keefer, *Chem. Rev.*, **102**, 1135-1154 (2002). DOI: 10.1021/cr000028t.
- T.B. Cai, X. Tang, J. Nagorski, P.G. Brauschweiger, P.G. Wang, *Bioorg. Med. Chem.*, **11**, 4971-4975 (2003). DOI: 10.1016/j.bmc.2003.09.003.

10. J. Brand, T. Huhn, U. Groth, J.C. Jochims, *Chem. Eur. J.*, **12**, 499-509 (2006). DOI: 10.1002/chem.200500325.
11. P. G. Wang, T. B. Cai, N. Taniguchi (eds.), *Nitric oxide donors: for pharmaceutical and biological applications*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, 368 p.
12. T.-C. Li, L. Yang, Z.-M. Li, T.-L. Zhang, *Chin. J. Energ. Mat.*, **20** (3), 371-379 (2012). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.023.
13. O.V. Anikin, N.E. Leonov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, A.A. Voronin, A.A. Guskov, N.V. Muravyev, Y.A. Strelenko, I.V. Fedyanin, V.A. Tartakovsky, *Energ. Componds*, **2019** (26), 4189-4195 (2019). DOI: 10.1002/ejoc.201900314.
14. Y. Wang, S. Li, Y. Li, R. Zhang, D. Wang, S. Pang, *J. Mat. Chem.A.*, **2**, 20806-20815 (2014). DOI: 10.1039/c4ta04716h.
15. N.E. Leonov, S.E. Semenov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, A.n. Pivkina, I.V. Fedyanin, D.B. Lempert, T.S. Kon'kova, Y.N. Matyushin, E.A. Miroshnichenko, V.A. Tartakovsky, *Mendeleev Comm.*, **31**, 789-791 (2021). DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.006.
16. G.B. Manelis, G.M. Nazin, Y.I. Rubtsov, V.A. Strunin, *Thermal decomposition and combustion of explosives and powders*, M., Nauka, 1996, 223 p.
17. E.N. Alikina, *Analytical Chemistry. Quantitative analysis: textbook*, Perm, PGNIU, 2021, 252 p.
18. I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, *Prop., Explos., Pyrotech.*, **32** (1), 42-51 (2007). DOI: 10.1002/prep.200700006.
19. D.B. Lempert, G.B. Manelis, *Chemistry for Sustainable Development*, **13**, 855-858 (2005).
20. G.A. Marchenko, L.F. Chertanova, L.F. Antipin, Y.T. Struchkov, L.N. Punegova, *Dokl. of the USSR Academy of Sciences Ser. Chem.*, **294**, 1169-1172 (1987) [G.A. Marchenko, L.F. Chertanova, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, L.N. Punegova, *Doklady Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, **294**, 583-586 (1987)].
21. O.A. Litvinov, O.N. Kataeva, V.A. Naumov, G.A. Marchenko, V.I. Kovalenko, *Zhurn. struct. chemii*, **29** (3), 136-139 (1988) [O.A. Litvinov, O.N. Kataeva, V.A. Naumov, G.A. Marchenko, V.I. Kovalenko, *J. Struct. Chem. (USSR)*, **29**(3), 469-471 (1988). DOI: 10.1007/BF00744007].
22. V.V. Zverev, R.G. Islamov, F.Kh. Islamova, V.M. Vakar, *Zhurn. structur. chemii*, **30** (2), 69-73 (1989) [V.V. Zverev, R.G. Islamov, F.Kh. Islamova, V.M. Vakar, *J. Struct. Chem. (USSR)*, **30** (2), 228-232 (1989). DOI: 10.1007/BF00761310].
23. I.N. Zyuzin, Z.G. Aliev, T.K. Goncharov, E.L. Ignatyeva, S.M. Aldoshin, *Zhurn. struct. chemii*, **58** (1), 119-124 (2017) [I.N. Zyuzin, Z.G. Aliev, T.K. Goncharova, S.M. Aldoshin, *Rus. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, **58** (1), 113-118 (2017). DOI: 10.1134/S0022476617010176].
24. Y. Xiong, Y. Shu, M. Yin, X. Long, Y. Zuo, X. Wang, *Chin. J. Energ. Mater.*, **18** (3), 247-251 (2010). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.002.
25. T.I. Magsumov (supervised by A.G. Shamov), XVIII All-Russian open competition of youth research works named after V.I. Vernadsky. V.I. Vernadsky with international participation, Project No. 110770 (2011).
26. T.I. Magsumov, A.G. Shamov, *Proc. of XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, Volgograd, VolgTU, **1**, 278 (2011).
27. A.G. Shamov, T.I. Magsumov, E.V. Nikolaeva, *Proc. of X International Scientific Conference 'Chemical Thermodynamics and Kinetics'*, Veliky Novgorod, Yaroslav the Wise Novgorod State University, 270-271 (2020).
28. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (NCOCS2022), Stavropol, 248 (2022).
29. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, *Collected Proc. of XII Int. of Intern. 'Chemical Thermodynamics and Kinetics'*, Tver, 197-198 (2022).
30. E. V. Nikolaeva, I. V. Aristov, G. M. Khrapkovskii, D. L. Egorov, A.G. Shamov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2052**, 012030 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012030.
31. E. Nikolaeva, I. Aristov, D. Chachkov, G. Khrapkovskii, A. Shamov, *Sb. abstracts. All-Russian Youth Scientific School-Conference 'Actual Problems of Organic Chemistry. 'Actual Problems of Organic Chemistry' (APOCH-2024)*, Sheregesh, 180 (2024).
32. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, *Izv. Ser. Chem.*, **71** (12), 2595-2604 (2022) [E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **71** (12), 2595-2604 (2022). DOI: 10.1007/s11172-022-3688-7].
33. D.V. Chachkov, D.L. Egorov, E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Herald of Kazan Technological University*, **9**, 44-49 (2010).
34. E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Izv. of Sci. Ser. Chem.*, **67** (2), 274-281 (2018) [E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, **67** (2), 274-281 (2018). DOI: 10.1007/s11172-018-2070-2].
35. E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Zhurn. obshchet. chem.*, **84** (11), 1777-1779 (2014) [Nikolaeva E.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, **84** (11), 2076-2078 (2014). DOI: 10.1134/S1070363214110048].
36. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, Heyd J.J., E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16 Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT (2016).
37. D.N. Laikov, *Dissertation of Candidate of Physical and Mathematical Sciences*, Moscow State University, Moscow, 2000, 97 p.
38. D.L. Egorov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Herald of Technological University*, **18** (21), 12-15 (2015).
39. A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, *Herald of Kazan Technological University*, **24**, 12-19 (2011).
40. A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, *Herald of Kazan Technological University*, **16** (8), 7-15 (2013).
41. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100 (1988). DOI: 10.1103/physreva.38.3098.
42. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789 (1988). DOI: 10.1103/physrevb.37.785.
43. G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2193-2218 (1988). DOI: 10.1063/1.455064.
44. G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6081-6090 (1991). DOI: 10.1063/1.460447.
45. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Phys.*, **10**, 6615-6620 (2008). DOI: 10.1039/B810189B.
46. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Phys.*, **7**, 3297-3305 (2005). DOI: 10.1039/B508541A.

47. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari., J. Chem. Phys., **126**, 084108 (2007). DOI: 10.1063/1.2436888.
48. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, Uspekhi chemii, **78** (10), 980 (2009) [G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.), **78** (10), 903 (2009). DOI: 10.1070/RC2009v078n10ABEH004053].
49. E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovsky, H.E. Kharlampidi, Zhurn. obshchestvennykh chemii, **72** (5), 802 (2002). [E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Kh.E. Kharlampidi, Russ. Kharlampidi, Russ. J. Gen.Chem. (Engl. Transl.), **72** (5), 748 (2002). DOI: 10.1134/S1070363214110048].

© **Е. В. Николаева** – кандидат химических наук, доцент, ведущий специалист по технической поддержке Центра автоматизированных систем управления, старший научный сотрудник лаборатории Получения целлюлозы для химической переработки и эфилов на ее основе, Казанский национальный исследовательский технологический университет, (КНИТУ), Казань, Россия, NikolaevaEV@corp.knrtu.ru; **И. В. Аристов** – главный программист Центра эксплуатации кампусной мультисервисной вычислительной сети, КНИТУ, aristov@kstu.ru; **Д. В. Чачков** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»; ведущий научный сотрудник Казанского отделения Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиала Федерального научного центра «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», de2005c@gmail.com; **М. Е. Колпаков** – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, КНИТУ, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **Г. М. Храпковский** – доктор химических наук, профессор, КНИТУ, khrapkovskii@kstu.ru.

© **E. V. Nikolaeva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Leading Technical Support Specialist of the Center for Automated Control System, The Senior Research Associate of Laboratory of Receiving Cellulose for Chemical Processing And Air On Its Basis, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, NikolaevaEV@corp.knrtu.ru; **I. V. Aristov** – Chief Programmer of the Center for Operation of Campus Multiservice Computing Network, KNRTU, aristov@kstu.ru; **D. V. Chachkov** – PhD (Chemical Sci.), Leading Researcher of the National Research Center «Kurchatov Institute»; Leading Researcher of the Kazan Branch of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences – A Branch of The Federal Scientific Center «Research Institute for System Research of the Russian Academy of Sciences», de2005c@gmail.com; **M. E. Kolpakov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Professor of the Analytical Chemistry, Certification and Quality Management department, KNRTU, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **G. M. Khrapkovskii** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, KNRTU, khrapkovskii@kstu.ru.