

Г. М. Храпковский, Е. В. Николаева, Д. Л. Егоров,
А. Г. Шамов, Нгуен Ван Бо

БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА НИТРОТОЛУОЛОВ.

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитротолуол, механизмы реакций, термическое разложение.

Этой статьей открывается серия работ, посвященных исследованию механизмов газофазного мономолекулярного распада нитротолуолов. В ней приведены результаты квантово-химического исследования с использованием метода функционала плотности B3LYP/6-31+G(2df,p) основных альтернативных механизмов первичного акта термодеструкции орто-, мета- и пара-нитротолуолов, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-динитротолуолов, 2,4,6-тринитротолуола. Для них рассчитаны энтальпии активации и реакции. Отмечено, что для соединений, имеющих водородсодержащий заместитель в орто-положении к нитрогруппе, минимальный барьер наблюдается для реакции внутримолекулярного переноса водорода от метильной группы к нитрогруппе с образованием аци-нитротолуолов. Показано, что для этого процесса прослеживается небольшое монотонное снижение энтальпии активации при накоплении нитрогрупп (тенденцию нарушают результаты, полученные для 2,3-динитротолуола и 2,5-динитротолуола). Обнаружена корреляция (коэффициент корреляции 0,94) изменений энтальпии активации и энтальпии реакции для рассматриваемого процесса.

Keywords: quantum-chemical computation, nitrotoluene, mechanisms of reactions, thermal decomposition.

This article is the first in series of researches, dedicated to mechanisms of gas-phase monomolecular decomposition of nitrotoluenes. The article contains the results of quantum-chemical study of basic alternative mechanisms of primary act of thermal destruction of ortho-, meta- and para-nitrotoluenes, and also of 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- and 3,5-dinitrotoluenes, and also of 2,4,6-trinitrotoluene, using the B3LYP/6-31+G(2df,p) density functional method. The enthalpies of activation and reaction were computed. It should be noted, that for compounds with hydrogen-containing substituent in ortho-position with respect to nitro-group, the minimal barrier is observed for the reaction of intramolecular transfer of hydrogen from methyl group to nitro-group, with formation of aci-nitrotoluenes. It is shown, that small monotone reduction for enthalpy of activation is observed for this process during the accumulation of nitro-groups. However, this trend is violated by the results obtained for 2,3-dinitrotoluene and for 2,5-dinitrotoluene. The correlation (with coefficient equal to 0,94) of changes for the enthalpy of activation and the enthalpy of reaction was found for the considered process.

Молекулы нитротолуолов, в том числе и соединений выпускаемых в промышленных масштабах, способны самопроизвольно разлагаться при умеренных температурах [1-20]. Значительное внимание, поэтому уделяется изучению кинетики и механизма термического разложения данного класса ароматических нитросоединений. В табл. 1 приведены аррениусовские параметры термического распада некоторых ароматических нитросоединений, полученные экспериментально. Как видим, для некоторых из представленных соединений они имеют значительный разброс.

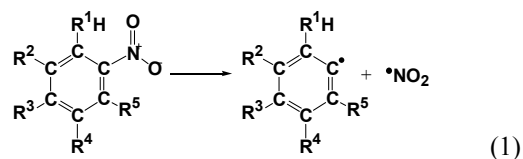
Наряду с проведением экспериментальных исследований, широко осуществляется теоретическое изучение различных механизмов мономолекулярного распада нитротолуолов с использованием современных квантово-химических методов [21-42]. Вместе с тем в понимании механизма термического разложения нитротолуолов имеются значительные пробелы. Это касается также выяснения особенностей конкуренции различных механизмов первичного акта реакции газофазного мономолекулярного распада, хотя в этом направлении в последние годы получены новые интересные результаты [25,29,31,33,34].

В серии работ мы приводим результаты теоретического изучения ряда основных механизмов первичного акта газофазного мономолекулярного распада нитротолуолов для всех изомерных нитротолуолов (о-нитротолуол (1), м-нитротолуол (2) и п-нитротолуол (3)), динитротолуолов (2,3-динитротолуол (4), 2,4-динитротолуол (5), 2,5-динитротолуол (6), 2,6-

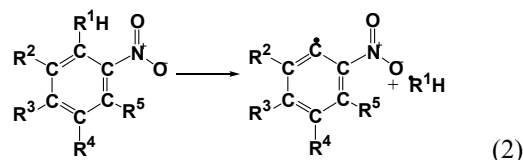
динитротолуол (7), 3,4-динитротолуол (8), 3,5-динитротолуол (9)), а также 2,4,6-тринитротолуола (10). В данном сообщении мы рассматриваем некоторые общие аспекты проблемы.

Для соединений 1, 4, 5, 6, 7 и 10, имеющих в орто-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель исследовались шесть альтернативных механизмов первичного акта реакции:

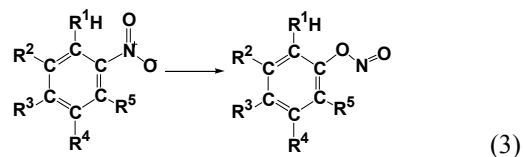
1. радикальный отрыв группы $\text{NO}_2^\bullet$:



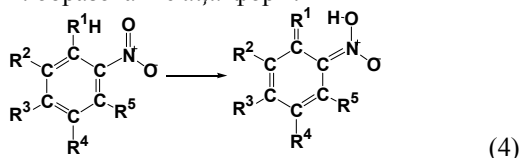
2. радикальный отрыв группы $\text{CH}_3^\bullet$:



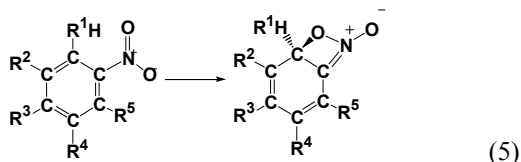
3. нитро-нитритная перегруппировка:



4. образование *аци*-форм:



5. образование замещенных 6-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]:



6. образование замещенных 2-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]:

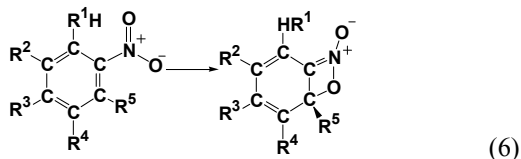
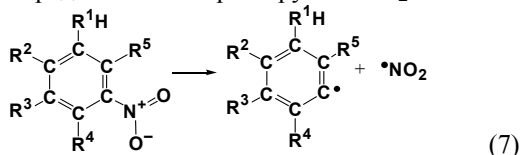


Таблица 1 – Аррениусовские параметры термического распада некоторых ароматических нитросоединений

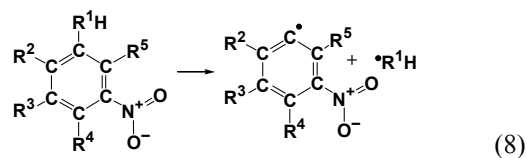
Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	E_a , кДж/моль	$\Delta H^\circ = E_a - RT_{\text{ср}}$, кДж/моль	$\lg A$	Лит- ра
<i>m</i> -нитротолуол	300-350	325	257,3	252,3	16,73	[15]
	380-450	415	275,7 ± 4,6	270,0 ± 4,6	16,7 ± 0,4	[3-9]
	797-907	852	269,0	259,6	14,89	[16,17]
	827-977	902	285,3 ± 8,4	275,5 ± 8,4	14,9 ± 0,5	[18,19]
	300-350	325	272,0	267,0	17,88	[15]
<i>m</i> -нитротолуол	400-470	435	284,5 ± 5,4	278,6 ± 5,4	16,9 ± 0,4	[3-9]
	300-350	325	177,8	172,8	10,22	[15]
	350-420	385	207,1 ± 3	201,6 ± 3	12,4	[3-9]
	797-907	852	257,2	247,8	14,81	[16]
	797-907	852	215,6	206,2	13,08	[17]
<i>o</i> -нитротолуол	827-977	902	280,3 ± 9,2	270,5 ± 9,2	16,4 ± 0,6	[18,19]
	827-977	902	282,0 ± 7,1	272,2 ± 7,1	15,3 ± 0,4	[18,19]
	320-340	330	196,2	191,2	12,4	[3-9]
	320-340	330	196,2	191,2	12,4	[3-9]
	320-340	330	196,2	191,2	12,4	[3-9]

Для соединений **2**, **4**, **6**, **8** и **9**, имеющих в *ме*-та-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель исследовались пять альтернативных механизмов первичного акта реакции:

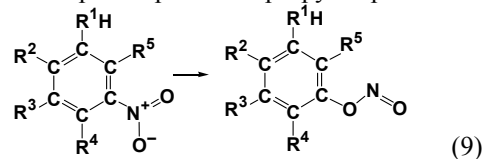
1. радикальный отрыв группы $\text{NO}_2^\bullet$:



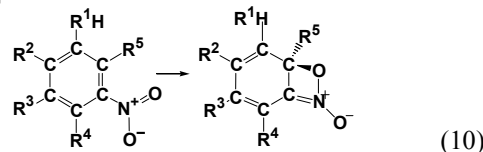
2. радикальный отрыв группы $\text{CH}_3^\bullet$:



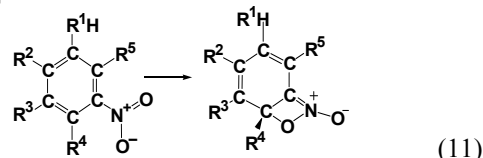
3. нитро-нитритная перегруппировка:



4. образование замещенных 5-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]:

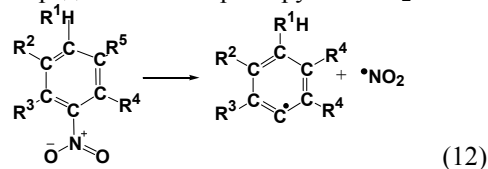


5. образование замещенных 3-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]:

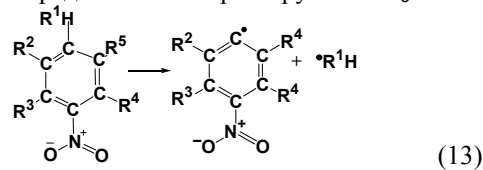


Для соединений **3**, **5**, **9** и **10**, имеющих в *пара*-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель также исследовались пять альтернативных механизмов первичного акта реакции:

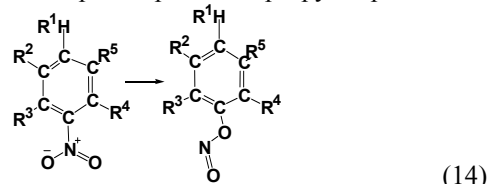
1. радикальный отрыв группы $\text{NO}_2^\bullet$:



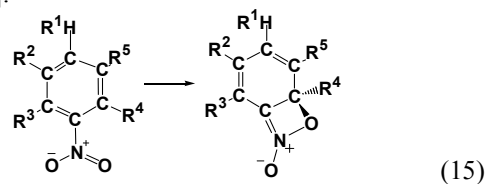
2. радикальный отрыв группы $\text{CH}_3^\bullet$:



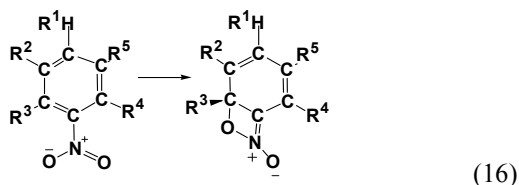
3. нитро-нитритная перегруппировка:



4. образование замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]:



5. образование замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]:



Для всех этих процессов были определены энтальпии активации и реакции. Для реакций радикального распада, как известно [43, 44], во многих случаях эти величины совпадают. Расчёты барьеров указанных выше реакций проводились с использованием метода B3LYP и базиса 6-31+G(2df,p). В работах [44, 45] отмечалось, что подобная комбинация метода и базиса позволяет получить надёжные оценки барьеров реакций мономолекулярного распада нитросоединений.

Для наиболее важных механизмов первичного акта термического разложения нитротолуолов, таких как радикальный распад и процесс образования *аци*-нитросоединений (реакции (1), (7), (12) и (3)), проводилось более подробное исследование с использованием различных методов теории функционала плотности и разных базисных наборов. Энтальпии реакций рассчитывались на основе энтальпий образования оптимальных конформаций исходных соединений и продуктов. Энтальпии образования оценивались из полных электронных энергий стандартными методами [34]. При определении барьеров активации, наличие переходных состояний во всех случаях подтверждалось, присутствием одного отрицательного собственного значения в матрице вторых производных. Соответствие найденных переходных состояний изучаемым процессам подтверждалось спусками по координате

реакции из переходных состояний к реагентам и продуктам. Все расчеты проводились для синглетной поверхности и найденные решения были проверены на стабильность [46] к накладываемым на волновую функцию возмущениям с помощью процедуры Stable в Gaussian [47].

Экспериментальные данные по кинетике термического распада нитротолуолов в газообразном состоянии получены в основном в конце прошлого века. Их достаточно трудно объяснить с позиции единого механизма термического распада. Вместе с тем не вызывает сомнений, что в *орто*-нитротолуоле и его нитропроизводных механизм реакции не связан с гомолитическим разрывом C–NO₂. На это указывают, например, более низкие значения предэкспоненциального множителя реакции, чем наблюдение в процессах мономолекулярного распада, *м*-нитротолуола и *п*-нитротолуола, для которых радикальный механизм первичного акта реакции не вызывает сомнений (табл. 1).

Расчётные значения основных термодинамических функций изучаемых соединений представлены в табл. 2.

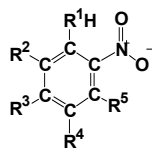
Барьеры активации (реакции) рассмотренных процессов для соединений, в которых метильная группа находится в *орто*-, *мета*-, и *пара* положении к нитрогруппе представлены, соответственно в табл. 3-5.

Для соединений, в которых нитрогруппа находится в *орто*-положении к метильной группе (табл. 2), могут быть реализованы все из рассмотренных механизмов мономолекулярного распада нитротолуолов. Наиболее выгодным из них является процесс внутримолекулярного переноса водорода с образованием *аци*-нитросоединений.

Таблица 2 – Энтальпии образования (ΔH_f , кДж/моль), энергии Гиббса (ΔG_f , кДж/моль) и энтропии (ΔS , Дж/моль·К) некоторых ароматических соединений и радикалов, образованных при отрыве функциональных групп по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (в скобках представлены экспериментальные данные)

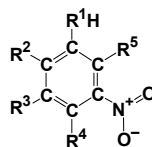
Соединение (C)	ΔH_f	ΔG_f	ΔS	(C)-NO ₂ •	ΔH_f	ΔG_f	ΔS	(C)-CH ₃ •	ΔH_f	ΔG_f	ΔS
1	91,8 (38,9 [48-51])	181,5	459,6	o-CH ₃ Ph•	350,5	367,1	401,7	o-PhNO ₂ •	361,3	402,7	426,8
2	79,7 (17,2 [48-51])	165,5	472,9	m-CH ₃ Ph•	351,3	367,5	403,0	m-PhNO ₂ •	354,6	395,9	426,2
3	78,0 (30,9±3,9 [52, 53], 31 [48-51])	160,4	484,1	p-CH ₃ Ph•	353,6	368,8	406,6	p-PhNO ₂ •	354,1	395,4	425,8
4	113,0	248,9	542,5	1-CH ₃ -3-NO ₂ Ph-2•	335,9	400,0	480,4	2,3-(NO ₂) ₂ Ph•	395,5	482,1	512,2
5	80,4 (33,2±3,3 [52, 52], 19,7 [48-51])	217,8	537,5	1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-3•	346,0	413,7	468,3	2,4-(NO ₂) ₂ Ph•	357,0	445,8	504,4
6	81,6	218,6	538,7	1-CH ₃ -4-NO ₂ Ph-2•	327,0	391,3	479,5	2,5-(NO ₂) ₂ Ph•	357,3	445,6	506,2
7	100,5 (40,2 [48-51])	238,7	535,1	1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-4•	344,1	412,7	465,2	2,6-(NO ₂) ₂ Ph•	365,7	454,2	505,7
8	108,8	241,8	552,3	1-CH ₃ -5-NO ₂ Ph-2•	328,2	393,5	476,3	3,4-(NO ₂) ₂ Ph•	389,7	477,9	506,5
9	70,1	201,0	559,4	1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-5•	341,1	409,9	464,6	3,5-(NO ₂) ₂ Ph•	350,3	439,3	504,0
10	102,0 (24,1±3,5 [52, 53]; 51,5 [48-51])	287,3	614,6	1-CH ₃ -6-NO ₂ Ph-2•	339,7	407,5	467,9	2,4,6-(NO ₂) ₃ Ph•	373,9	510,0	583,8
				1-CH ₃ -4-NO ₂ Ph-3•	335,0	397,5	485,8				
				1-CH ₃ -3-NO ₂ Ph-4•	339,0	403,7	478,6				
				1-CH ₃ -5-NO ₂ Ph-3•	329,8	394,6	478,1				
				1-CH ₃ -2,6-(NO ₂) ₂ Ph-4•	356,4	473,3	541,1				
				1-CH ₃ -4,6-(NO ₂) ₂ Ph-2•	331,4	446,9	545,5				

Таблица 3 – Энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпии реакций ($\Delta H_{\text{реак}}$) возможных вариантов первичного акта нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в о-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)



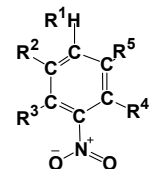
Процесс	о-нитротолуол		2,3-динитротолуол		2,4-динитротолуол		2,5-динитротолуол		2,6-динитротолуол		2,4,6-тринитротолуол	
	$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=R^5=H$		$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=H, R^5=NO_2$		$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^5=H, R^4=NO_2$		$R^1=CH_2, R^2=R^4=R^5=H, R^3=NO_2$		$R^1=CH_2, R^3=R^4=R^5=H, R^2=NO_2$		$R^1=CH_2, R^3=R^4=H, R^2=R^5=NO_2$	
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$
(1)	-	271,9	-	236,2	-	259,9	-	259,9	-	252,4	-	242,7
(2)	-	403,2	-	415,9	-	409,9	-	409,1	-	398,6	-	405,2
(3)	238,7	-3,0	225,6	-21,2	236,7	-12,6	228,9	-15,5	234,0	-14,9	231,6	-24,0
(4)	169,3	154,6	171,4	154,5	164,3	147,1	169,8	149,1	164,9	146,2	159,0	137,5
(5)	247,2	221,7	232,7	195,8	231,7	213,8	250,6	220,6	221,3	196,5	207,3	187,8
(6)	240,4	220,9	219,6	194,4	225,8	209,0	244,1	220,0	215,7	200,8	203,4	189,0

Таблица 4 – Энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпии реакций ($\Delta H_{\text{реак}}$) возможных вариантов первичного акта нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в м-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)



Процесс	м-нитротолуол		2,3-динитротолуол		2,5-динитротолуол		3,4-динитротолуол		3,5-динитротолуол	
	$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=R^5=H$		$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=H, R^5=NO_2$		$R^1=CH_2, R^3=R^4=R^5=H, R^2=NO_2$		$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^5=H, R^4=NO_2$		$R^1=CH_2, R^2=R^4=R^5=H, R^3=NO_2$	
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$
(7)	-	284,8	-	246,3	-	272,9	-	239,5	-	273,0
(8)	-	408,2	-	415,9	-	409,1	-	414,2	-	413,5
(9)	258,1	8,7	236,8	-16,1	248,4	-3,5	224,6	-19,6	255,8	-0,4
(10)	256,2	231,2	232,4	199,0	257,9	229,1	232,9	196,2	240,6	221,8
(11)	261,1	236,4	243,8	209,1	266,2	241,0	233,7	202,3	248,6	227,6

Таблица 5 – Энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпии реакций ($\Delta H_{\text{реак}}$) возможных вариантов первичного акта нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в п-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)



Процесс	п-нитротолуол		2,4-динитротолуол		3,4-динитротолуол		2,4,6-тринитротолуол	
	$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=R^5=H$		$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=H, R^5=NO_2$		$R^1=CH_2, R^2=R^3=R^5=H, R^4=NO_2$		$R^1=CH_2, R^3=R^4=H, R^2=R^5=NO_2$	
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$
(12)	-	288,9	-	277,0	-	243,5	-	267,7
(13)	-	409,4	-	409,9	-	414,2	-	405,2
(14)	262,1	11,4	260,3	2,3	229,4	-17,5	257,3	-6,0
(15)	257,4	238,9	244,8	227,9	227,1	202,1	239,3	225,6
(16)	257,4	238,9	249,3	236,6	233,4	205,2	239,3	225,6

Этот процесс представляет, безусловно, наибольший интерес среди различных механизмов первичного акта термического распада нитротолуолов. Он предполагается практически во всех опубликованных теоретических и экспериментальных работах [3,20,25,29,31,33,34]. Поэтому более подробные исследования указанного механизма представляют особый интерес.

Накопление нитрогрупп слабо влияет на величину барьера активации рассматриваемой реакции сигматропного сдвига атома водорода в нитротолуолах.

В ряду о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол наблюдается небольшое уменьшение барьера (на 9,7 кДж/моль). (Здесь и далее, если это специально не оговаривается, мы приводим результаты, полученные с использованием метода B3LYP/6-31+G(2df,p)). Интересно, что практически на такую же величину (10 кДж/моль), по данным работы [3], уменьшается энергия активации реакции термического распада 2,4,6-тринитротолуола (-207 кДж/моль) в газообразном состоянии по сравнению с энергией активации реакции термического распада *орто*-нитротолуола (197 кДж/моль).

Из данных, приведённых в табл. 3, следует, что барьер активации процесса образования *аци*-формы значительно (на 35-40 кДж/моль) ниже энергии активации реакции термического распада нитротолуолов (табл. 1, 3). Следовательно, этот процесс не может быть лимитирующей стадией механизма мономолекулярного распада нитротолуолов, в молекулах которых метильная группа находится в *орто*-положении к нитрогруппе. С другой стороны, реакция внутримолекулярного переноса водорода является наиболее выгодным вариантом изомеризации *орто*-нитротолуолов, поэтому есть серьёзные основания полагать, что этот процесс является первичным актом механизма термического распада *орто*-нитротолуола и его нитропроизводных, в том числе и 2,4,6-тринитротолуола.

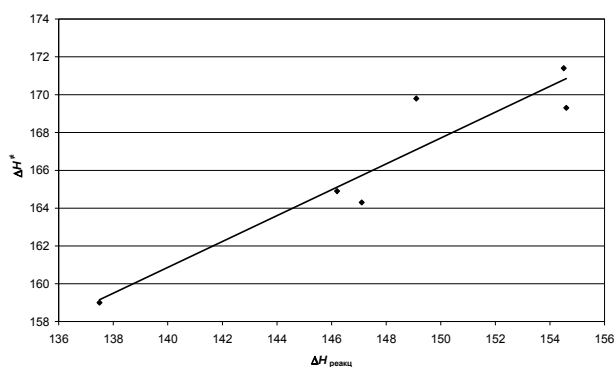


Рис. 1 – Корреляция энтальпий активаций ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпий ($\Delta H_{\text{реакц}}$) реакции образования *аци*-нитротолуолов (коэф. корреляции 0,94) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)

Тенденцию монотонного снижения энтальпии активации реакции (4), при увеличении в молекулах количества нитрогрупп, нарушают результаты, полученные для 2,3-динитротолуола и 2,5-динитротолуола. Для реакций с участием этих со-

единений расчёт предсказывает небольшое увеличение энтальпии активации по сравнению с аналогичным процессом для *орто*-нитротолуола. В случае реакции 2,3-динитротолуола наблюдаемые различия можно связать с тем, что нитрогруппа, участвующая в реакции дополнительно повёрнута относительно плоскости кольца, вследствие влияния соседней нитрогруппы. Тенденции изменения в ряду энтальпии активации реакции они обсуждаются ниже, на основе анализа изменений геометрических параметров реакционного центра в переходных состояниях и молекулах нитротолуолов.

Интересной особенностью рассматриваемого процесса является монотонность изменения энтальпии активации и энтальпии реакции; наличие подобной зависимости подтверждается данными рис. 1. Подобные зависимости обычно встречаются в реакциях радикального распада. В процессе нерадикального распада они наблюдаются редко [54-65]. Поэтому наличие подобной зависимости в шести реакциях изомеризации нитроаренов представляет значительный интерес. Закономерности изменения в ряду изученных соединений энтальпии реакции аналогичны тем, которые были уже рассмотрены для энтальпии активации. Так, например, энтальпии реакций 2,3-динитротолуола и 2,5-динитротолуола превышают соответствующие значения для 2,4-динитротолуола и 2,6-динитротолуола, которые практически не отличаются. В то же время, изменение в ряду изученных соединений энтальпии реакции значительно превышает аналогичное изменение энтальпии активации (17,1 кДж/моль и 9,7 кДж/моль соответственно).

Литература

1. Е.Ю. Орлова, *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Учебник для вузов. Ленинград, Химия, 1981, 312 с.
2. В.Л. Збарский, В.Ф. Жилин, *Толуол и его нитропроизводные*. Москва, Эдиториал УРСС, 2000, 272 с.
3. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Москва, Наука, 1996, 222 с.
4. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 4, 783-786 (1978).
5. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Кинетика и катализ*, 17, 2, 280-284 (1976).
6. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2, 474-476 (1978).
7. J.H. Beynon, M. Bertrand, R.G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 66, 1739-1745 (1973).
8. Б.Л. Корсунский, Г.М. Назин, В.Р. Степанов, А.А. Федотов, *Кинетика и катализ*, **34**, 5, 775-777 (1993).
9. Б.Л. Корсунский, Г.М. Назин, В.Р. Степанов, А.А. Федотов, *Кинетика и катализ*, **34**, 4, 608-611 (1993).
10. T.B. Brill, K.J. James, *Chem. Rev.*, **93**, 2667-2692 (1993).
11. T.B. Brill, K.J. James. *Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Nitroaromatic Explosives*. Univ. of Delaware Newark. Dept. of Chemistry & Biochemistry, 1993. P. 133. Contract № F08635-C-0211. Rep. № WL-TR-93-7058 (1993).
12. T.B. Brill, K.J. James, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8752-8758 (1993).
13. T.B. Brill, K.J. James, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8759-8763 (1993).
14. T. Schmierer, S. Laimgruber, H. Hauser K, K. Kiewisch, J. Neugebauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15653-15664 (2010).
15. Ю.Я. Максимов, *ЖФХ*, **43**, 725-729 (1969).

16. W. Tsang, D. Robaugh, W. Mallard, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5968-5973 (1986).
17. Y.Z. He, J.P. Cui, W.G. Mallard, W. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 12, 3754-3759 (1988).
18. A.C. Gonzales, D.M. Golden. Determination of initial chemical steps in the gas-phase decomposition of energetic molecules. Final technical report. Department of Chemical Kinetics SRI International, Manlo Park, 1985. Contract № DAAG29-82-K-0169. Rep. № AD-A163 751 (1985).
19. A.C. Gonzales, C.W. Larson, D.F. McMillen, D.M. Golden, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4809-4814 (1985).
20. T. Schmierer, S. Laimgruber, H. K. K. Kiewisch, J. Neugebauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15653-15664 (2010).
21. K. Lammertsma. On the Viability of Nitronic Acids in the Decomposition of Nitroaromatics: A Theoretical Study of Nitronic Acids. Alabama Univ. In Birmingham Dept. of Chemistry, 1993. P. 70. Contract № F08635-90-K-0204. Rep. № A495372 (1993).
22. Г.М. Храпковский, Е.А. Ермакова, Е.А. Рафеев, *Изв. АН. Сер. хим.*, **12**, 2118-2122 (1994).
23. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *Журн. орг. хим.*, **35**, 6, 891-901 (1999).
24. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.А. Шамо́в, А.Г. Шамо́в, *Структура и динамика молекулярных систем*. Йошкар-Ола, 2001. Вып. VIII. Часть 2. С. 202-205.
25. Y.V. Il'ichev, J. Wirz, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 7856-7870 (2000).
26. Е.В. Николаева. Особенности механизма первичного акта газофазного мономолекулярного распада С-нитросоединений по результатам квантово-химических расчетов / Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Научный руководитель Храпковский Г.М., КГТУ, 2002. с. 203 (№ 090728).
27. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
28. Д.В. Чачков. Влияние молекулярной структуры на особенности конкуренции различных механизмов первичного акта газофазного распада С-нитросоединений по результатам квантово-химических расчетов / Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Научный руководитель Храпковский Г.М., КГТУ, Казань, 2005.
29. S.C. Chen, S.C. Xu, E. Dua, M.C. Lin, *J. Chem. Phys. A.*, **110**, 10130-10134 (2006).
30. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11-20 (2007).
31. R. Cohen, Y. Zeiri, E. Wurzburg, R. Kosloff, *J. Phys. Chem. A.*, **111**, 11074-11083 (2007).
32. А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, Спец. вып., 37-44 (2009).
33. G. Fayet, L. Joubert, P. Rotureau, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A.*, **113**, 13621-13627 (2009).
34. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
35. Д.В. Чачков, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 44-49 (2010).
36. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 35-41 (2011).
37. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, Д.Д. Шарипов, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 66-74 (2011).
38. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *IV Всероссийская конференция "Энергетические конденсированные системы"*. Черноголовка, 2012. С. 291-295.
39. Е.В. Николаева, Д.Д. Шарипов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *VI Всероссийская молодежная школа-конференция "Квантово-химические расчеты: Структура и реакционная способность органических и неорганических молекул"*. ИГХТУ. Иваново, 2013. С. 334-340.
40. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник НовГУ*, **2**, 73, 76-82 (2013).
41. E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, *Xth Seminar "New trends in research of energetic materials"* (Pardubice, the Czech Republic). Pardubice, 2014. С. 79.
42. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **8**, 16-20 (2013).
43. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, B. Nguyen Van, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1017**, 7-13 (2013).
44. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
45. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 265-271 (2011).
46. Р.М. Аминова, А.А. Глаголев, А.Г. Шамо́в, *Структура и динамика молекулярных систем*. Йошкар-Ола, 2005. Вып. XII. Ч. 1. С. 12-15.
47. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M. and other. Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
48. Y. Akutsu, J.-I. Takayama, M. Tamura, T. Yoshida, *J. Energ. Materials.*, **10**, 173-182 (1992).
49. J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. London, Academic Press Inc., 1970, 643 p.
50. D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr., Sinke, G.E. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. John Wiley & Sons Inc., 1969, 882 p.
51. P.C. Chen, Y.C. Chieh, S.C. Tzeng, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **634**, 215-224 (2003).
52. NIST Standard Reference Database: [<http://webbook.nist.gov/chemistry>].
53. C. Lenchitz, R. Velicky, G. Silvestro, L. Schlosberg, *Chem. Thermodyn.*, **3**, 689-692 (1971).
54. A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendelev Communica-tions*, **11**, 4, 163-164 (2001).
55. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 7-10 (2011).
56. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
57. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
58. 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).
59. G.M. Khrapkovskii, *Mendelev Communications*, **7**, 5, 169-171 (1997).
60. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **7**, 45-52 (2010).
61. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 18-21 (2010).
62. В.И. Коваленко, В.Ф. Сопин, Г.М. Храпковский, *Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы*. Москва, Рос. акад. наук, Казан. науч. центр, Ин-т орган. и физ. химии им. А. Е. Арбузова, 2005, 213 с.

63. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 20-23 (2013).

64. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 13-16 (2013).

65. Д.Л. Егоров, И.В. Аристов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 7-9 (2013).

© **Г. М. Храпковский** – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ, office@kstu.ru; **Е. В. Николаева** – к.х.н., доцент кафедры катализа КНИТУ; **Д. Л. Егоров** – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ; **А. Г. Шамов** – начальник отделения информатизации КНИТУ; **Нгуен Ван Бо** – аспирант кафедры катализа КНИТУ.

© **G. M. Khrapkovskii** – dr.Sc. in chemistry, professor, department of catalysis KNRTU, office@kstu.ru; **E. V. Nikolaeva** – PhD in chemistry, associate professor, department of catalysis KNRTU; **D. L. Egorov** – PhD in physics-mathematical sciences, researcher, research department of computational chemistry KNRTU; **A. G. Shamov** – head of department of informatization KNRTU; **Nguyen Van Bo** – graduate student of department of catalysis KNRTU.