

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

БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА НИТРОТОЛУОЛОВ.

2. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА С ОБРАЗОВАНИЕМ АЦИ-НИТРОТОЛУОЛА

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

Представлены результаты квантово-химического исследования механизма реакции внутримолекулярного переноса водорода от метильной группы к нитрогруппе для *о*-нитротолуола, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолов и 2,4,6-тринитротолуола. Изучение проводилось с использованием методов B3LYP и wB97XD с различными наборами базисных функций. Показано, что основные выводы о влиянии заместителей на изменение в ряду энтальпии активации реакции образования аци-нитросоединений передаются согласованно всеми использованными в работе методами. По оценкам всех методов минимальный барьер активации среди изученных соединений наблюдается для 2,4,6-тринитротолуола (159,0 кДж/моль, B3LYP/6-31+G(2df,p)). Наибольшее значение по данным расчёта методом B3LYP/6-31+G(2df,p) предсказывается для *о*-нитротолуола (169,3 кДж/моль) или 2,3-динитротолуола (171,4 кДж/моль) или 2,5-динитротолуола (169,8 кДж/моль).

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

The results of quantum-chemical study for mechanism of reaction of intramolecular transfer of hydrogen from methyl group to nitro-group for *o*-nitrotoluene, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-dinitrotoluenes and for 2,4,6-trinitrotoluene are presented in this article. The study was performed using B3LYP and wB97XD methods, with various sets of basic functions. It is shown, that basic conclusions about the influence of substituents on the change in row of enthalpy of activation of formation reaction for aci-nitrocompounds are transmitted in concord by all used methods. According to estimation of all methods the minimal barrier of activation for all studied compounds is observed for 2,4,6-trinitrotoluene (159,0 kJ/mole, B3LYP/6-31+G(2df,p)). The maximal value obtained by computation using B3LYP/6-31+G(2df,p) method is predicted for *o*-nitrotoluene (169,3 kJ/mole), 2,3-dinitrotoluene (171,4 kJ/mole) or for 2,5-dinitrotoluene (169,8 kJ/mole).

В предыдущем сообщении [1] мы рассмотрели некоторые общие закономерности различных альтернативных механизмов термического распада нитротолуолов. Было отмечено, в частности, что для соединений, имеющих метильный заместитель в *орто*-положении к нитрогруппе минимальный барьер на-

блюдается для реакции внутримолекулярного переноса водорода группы CH₃ к группе NO₂ с образованием аци-нитротолуолов. В работе [1] мы привели оценки барьеров этой реакции, полученных с использованием метода B3LYP/6-31+G(2df,p).

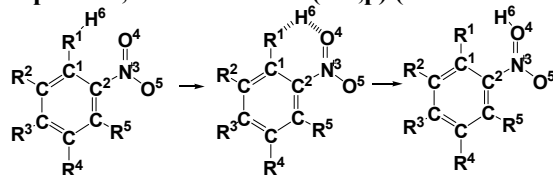
Таблица 1 – Энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$), энтальпии реакций ($\Delta H_{\text{реакц}}$) и энтальпии активации обратных реакций ($\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$) образования аци-форм некоторых нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в *п*-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода различных квантово-химических методов

Соединение	wB97XD/6-31G(d,p)			wB97XD/6-311+G(df,p)			wB97XD/6-31+G(2df,p)		
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реакц}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реакц}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реакц}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$
<i>о</i> -нитротолуол	192,2	177,2	15,0	189,8	168,8	21,0	188,4	170,2	18,2
2,3-динитротолуол	192,0	177,9	14,1	191,5	170,2	21,3	191,0	172,1	18,9
2,4-динитротолуол	186,2	170,1	16,1	185,0	162,2	21,8	183,3	166,1	17,2
2,5-динитротолуол	192,3	170,2	22,1	190,8	162,8	28,0	189,3	164,8	24,6
2,6-динитротолуол	187,6	171,7	15,9	186,6	165,5	21,1	185,6	166,1	19,4
2,4,6-тринитротолуола	178,9	160,6	18,3	176,7	153,2	23,6	178,0	156,6	21,4
Соединение	B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-31+G(2df,p)			B3LYP/6-311+G(3df,3pd)		
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реакц}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реакц}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реакц}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$
<i>о</i> -нитротолуол	184,9	174,6	10,3	169,3	154,6	14,7	169,1	151,5	17,6
2,3-динитротолуол	183,8	171,9	11,9	171,4	154,5	16,9	171,3	151,5	19,8
2,4-динитротолуол	179,0	165,7	13,3	164,3	147,1	17,2	164,1	144,1	20,0
2,5-динитротолуол	184,2	168,0	16,2	169,8	149,1	20,6	169,7	146,3	23,4
2,6-динитротолуол	174,1	159,2	14,9	164,9	146,2	18,8	165,1	143,3	21,8
2,4,6-тринитротолуола	171,1	153,2	17,9	159,0	137,5	21,4	159,0	134,8	24,3

С целью получения дополнительной информации об особенностях механизма реакции образования *аци*-нитротолуолов, мы провели исследование для наиболее важных в практическом отношении представителей ряда (о-нитротолуола, 2,4-динитротолуола, 2,6-динитротолуола, 2,4,6-тринитротолуола), а также 2,3- и 2,5-динитротолуолов, с использованием различных методов и наборов базисных функций. Поскольку целью работы было изучение механизма реакции в ряду соединений достаточно большого размера, при выборе метода мы ориентировались на различные варианты

методов функционала плотности. С учётом литературных данных [2-20] и результатов проведённых предварительных оценок барьеров реакций нитротолуолов мы выбрали для дальнейших дополнительных исследований метод wB97XD с наборами базисных функций 6-31G(d,p), 6-311+G(df,p) и 6-31+(2df,p). С целью получения возможно более полных данных был использован также метод B3LYP с существенно различающимися по размеру базисами 6-31G(d) и 6-311++G(3df,3pd) (табл. 1).

Таблица 2 - Геометрические параметры (длины связи в пм) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПП) и их изменения (Δ) для реакции образования *аци*-форм некоторых нитроаренов с, B3LYP/6-31+G(2df,p) (wB97XD/6-31+G(2df,p)):



Соединение		C ¹ C ²	C ² N ³	N ³ O ⁴	O ⁴ H ⁶	H ⁶ R ¹	R ¹ C ¹	$\Delta H^\circ_{f,298}$
о-нитротолуол R ¹ =CH ₂ , R ² =R ³ =R ⁴ =R ⁵ =H	Р	140,6 (140,0)	147,4 (146,9)	122,6 (121,7)	256,8 (258,5)	109,3 (109,2)	150,8 (150,5)	91,8 (138,8)
	ПС	144,2 (143,5)	138,7 (138,0)	132,2 (130,8)	113,9 (112,5)	149,7 (149,9)	141,5 (140,7)	261,1 (327,2)
	ПП	147,3 (146,8)	134,6 (133,9)	139,4 (137,5)	97,9 (97,4)	210,6 (211,4)	136,7 (135,9)	246,4 (309,3)
2,3-динитротолуол R ¹ =CH ₂ , R ² =R ³ =R ⁴ =H, R ⁵ =NO ₂	Р	139,8 (139,2)	148,1 (147,4)	121,8 (121,0)	274,2 (274,0)	109,4 (109,3)	150,8 (150,6)	113,0 (194,6)
	ПС	144,3 (143,5)	138,9 (138,2)	131,7 (130,2)	114,8 (113,7)	147,7 (147,6)	141,2 (140,3)	284,4 (385,7)
	ПП	147,2 (147,2)	134,2 (133,2)	139,2 (137,2)	98,0 (97,5)	206,5 (208,3)	136,0 (135,0)	267,5 (366,8)
2,4-динитротолуол R ¹ =CH ₂ , R ² =R ³ =R ⁵ =H, R ⁴ =NO ₂	Р	140,7 (140,0)	147,8 (147,3)	122,5 (121,6)	257,6 (257,3)	109,4 (109,2)	150,6 (150,3)	80,4 (165,4)
	ПС	144,3 (143,7)	139,7 (138,9)	131,6 (130,2)	115,2 (113,6)	148,4 (148,8)	141,1 (140,3)	244,8 (348,7)
	ПП	147,4 (147,2)	135,5 (134,3)	138,6 (136,7)	98,0 (97,6)	210,6 (210,1)	136,3 (135,4)	227,5 (331,5)
2,5-динитротолуол R ¹ =CH ₂ , R ² =R ⁴ =R ⁵ =H, R ³ =NO ₂	Р	140,5 (139,8)	147,8 (147,3)	122,4 (121,5)	259,9 (258,3)	109,3 (109,2)	150,8 (150,5)	81,6 (166,5)
	ПС	143,9 (143,2)	139,2 (138,5)	131,8 (130,4)	114,8 (113,3)	148,6 (149,0)	141,5 (140,6)	251,3 (355,8)
	ПП	147,2 (146,5)	134,7 (134,5)	139,5 (137,7)	97,7 (97,2)	216,4 (220,8)	136,6 (136,6)	230,7 (331,2)
2,6-динитротолуол R ¹ =CH ₂ , R ³ =R ⁴ =R ⁵ =H, R ² =NO ₂	Р	140,5 (139,8)	147,8 (147,2)	122,4 (121,5)	284,8 (284,5)	109,3 (109,2)	150,8 (150,5)	100,5 (182,3)
	ПС	145,0 (144,4)	139,7 (138,9)	131,5 (130,1)	114,9 (113,3)	148,0 (148,6)	140,9 (140,2)	265,5 (367,8)
	ПП	148,1 (147,8)	134,9 (133,6)	139,1 (137,3)	97,9 (97,4)	214,4 (216,4)	135,6 (134,8)	246,7 (348,5)
2,4,6-тринитротолуол R ¹ =CH ₂ , R ³ =R ⁵ =H, R ² = R ⁴ =NO ₂	Р	140,6 (139,9)	148,1 (147,4)	122,2 (121,4)	284,9 (284,5)	109,4 (109,2)	150,6 (150,3)	102,0 (222,5)
	ПС	145,1 (144,5)	140,8 (140,0)	130,9 (129,5)	116,2 (114,4)	146,8 (147,6)	140,5 (139,8)	261,0 (400,5)
	ПП	148,2 (147,8)	135,8 (134,5)	138,4 (136,6)	98,0 (97,5)	214,9 (216,2)	135,4 (134,6)	239,6 (379,2)

Основные выводы о влиянии заместителей на изменение в ряду энтальпии активации реакции образования *аци*-нитросоединений передаются согласованно всеми использованными в работе методами, что

говорит о надежности полученных результатов. Так, например, интервал различий изменения в ряду энтальпий активации, по данным использованных нами разных методов и базисов не превышает 12-14

кДж/моль (табл. 1). По оценкам всех методов минимальный барьер активации наблюдается для 2,4,6-тринитротолуола.

Наибольшее значение по данным расчёта предсказывается для о-нитротолуола или 2,3-динитротолуола или 2,5-динитротолуола. Во всех случаях, увеличение размера базиса уменьшает абсолютное значение барьера активации.

Объяснить наблюдаемые изменения энтальпии активации позволяет анализ изменений геометрических параметров переходного состояния по сравнению с исходной молекулой (Δr , табл. 2 и 3) в ряду изученных нитротолуолов. При увеличении количества нитрогрупп в ряду молекул о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,6-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол изменения длин связей $\Delta r(C^2-N^3)$,

$\Delta r(N^3-O^4)$, $\Delta r(R^1-H^6)$ реакционного центра уменьшаются. Противоположная тенденция наблюдается для изменений длин связей $\Delta r(C^1-C^2)$, $\Delta r(R^1-C^1)$. Первая тенденция преобладает, поэтому мы и наблюдаем уменьшение энтальпии активации при увеличении в молекулах о-нитротолуола, 2,4- и 2,6-динитротолуолов, 2,4,6-тринитротолуола количества нитрогрупп. Однако наличие противоположной тенденции приводит к тому, что эффект уменьшения барьера активации для процесса образования *аци*-нитросоединений выражен очень слабо. Кроме того, малая величина изменения барьера активации в ряду изученных соединений связана ещё и с тем, что изменения геометрических параметров в ряду ($\Delta r_{\text{ряд}}^{\text{прям}} = |\Delta r_{(\text{ПС-Р})}|^{\text{max}} - |\Delta r_{(\text{ПС-Р})}|^{\text{min}}$) не превышают 2,5 пм (табл. 3).

Таблица 3 - Изменения геометрических параметров (длин связей) реакционного центра (Δr , пм) при протекании реакции образования *аци*-форм некоторых нитроаренов, B3LYP/6-31+G(2df,p) (wB97XD/6-31+G(2df,p)) (см. табл. 2)

Соединение	Изменение	C^1C^2	C^2N^3	N^3O^4	O^4H^6	H^6R^1	R^1C^1
о-нитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=R^5=H$	$\Delta r_{(\text{ПС-Р})}$	3,6 (3,5)	-8,7 (-8,9)	9,6 (9,1)	-142,9 (-146,0)	40,4 (40,7)	-9,3 (-9,8)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}$	-3,1 (-3,3)	4,1 (4,1)	-7,2 (-6,7)	16,0 (15,1)	-60,9 (-61,5)	4,8 (4,8)
2,3-динитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=H, R^5=NO_2$	$\Delta r_{(\text{ПС-Р})}$	4,5 (4,3)	-9,2 (-9,2)	9,9 (9,2)	-159,4 (-160,3)	38,3 (38,3)	-9,6 (-10,3)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}$	-2,9 (-3,7)	4,7 (5,0)	-7,5 (-7,0)	16,8 (16,2)	-58,8 (-60,7)	5,2 (5,3)
2,4-динитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^3=R^5=H, R^4=NO_2$	$\Delta r_{(\text{ПС-Р})}$	3,6 (3,7)	-8,1 (-8,4)	9,1 (8,6)	-142,4 (-143,7)	39,0 (39,6)	-9,5 (-10,0)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}$	-3,1 (-3,5)	4,2 (4,6)	-7,0 (-6,5)	17,2 (16,0)	-62,2 (-61,3)	4,8 (4,9)
2,5-динитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^4=R^5=H, R^3=NO_2$	$\Delta r_{(\text{ПС-Р})}$	3,4 (3,4)	-8,6 (-8,8)	9,4 (8,9)	-145,1 (-145)	39,3 (39,8)	-9,3 (-9,9)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}$	-3,3 (-3,3)	4,5 (4,0)	-7,7 (-7,3)	17,1 (16,1)	-67,8 (-71,8)	4,9 (4,0)
2,6-динитротолуол $R^1=CH_2, R^3=R^4=R^5=H, R^2=NO_2$	$\Delta r_{(\text{ПС-Р})}$	4,5 (4,6)	-8,1 (-8,3)	9,1 (8,6)	-169,9 (-171,2)	38,7 (39,4)	-9,9 (-10,3)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}$	-3,1 (-3,4)	4,8 (5,3)	-7,6 (-7,2)	17,0 (15,9)	-66,4 (-67,8)	5,3 (5,4)
2,4,6-тринитротолуол $R^1=CH_2, R^3=R^5=H, R^2=R^4=NO_2$	$\Delta r_{(\text{ПС-Р})}$	4,5 (4,6)	-7,3 (-7,4)	8,7 (8,1)	-168,7 (-170,1)	37,4 (38,4)	-10,1 (-10,5)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}$	-3,1 (-3,3)	5,0 (5,5)	-7,5 (-7,1)	18,2 (16,9)	-68,1 (-68,6)	5,1 (5,2)
В ряду рассматриваемых соединений	$ \Delta r_{(\text{ПС-Р})} ^{\text{max}}$	4,5 (4,6)	9,2 (9,2)	9,9 (9,2)	169,9 (171,2)	40,4 (40,7)	10,1 (10,5)
	$\Delta r_{(\text{ПС-Р})}^{\text{min}}$	3,4 (3,4)	7,3 (7,4)	8,7 (8,1)	142,4 (143,7)	37,4 (38,3)	9,3 (9,8)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}^{\text{max}}$	3,3 (3,7)	5,0 (5,5)	7,7 (7,3)	18,2 (16,9)	68,1 (71,8)	5,3 (5,4)
	$\Delta r_{(\text{ПС-ПР})}^{\text{min}}$	2,9 (3,3)	4,1 (4,0)	7,0 (6,5)	16,0 (15,1)	58,8 (60,7)	4,8 (4,0)
	$\Delta r_{\text{ряд}}^{\text{прям}} = \Delta r_{(\text{ПС-Р})} ^{\text{max}} - \Delta r_{(\text{ПС-Р})} ^{\text{min}}$	1,1 (1,2)	1,9 (1,8)	1,2 (1,1)	27,5 (27,5)	3,0 (2,4)	0,8 (0,7)
	$\Delta r_{\text{ряд}}^{\text{обр}} = \Delta r_{(\text{ПС-ПР})} ^{\text{max}} - \Delta r_{(\text{ПС-ПР})} ^{\text{min}}$	0,4 (0,4)	0,9 (1,5)	0,7 (0,8)	2,2 (1,8)	9,3 (11,1)	0,5 (1,4)

Здесь надо отметить, что в анализе мы не рассматриваем образующуюся в ходе реакции связь O^4-H^6 , т.к. в исходном соединении она отсутствует, а на больших расстояниях взаимодействие атомов существенного вклада не вносит. Однако это рас-

стояние, вероятнее всего сказывается на увеличении энергии активации реакции образования *аци*-форм в 2,5-динитротолуоле по сравнению с о-нитротолуолом, 2,4-динитротолуолом, 2,6-динитротолуолом, 2,4,6-тринитротолуолом. Хотя

оно фактически меньше в 2,5-динитротолуоле, чем в 2,6-динитротолуоле и 2,4,6-тринитротолуоле, но в нем нет дополнительного стерического взаимодействия близлежащих заместителей – нитрогрупп в положении 2 и 6 и метильной группы в положении 1 в 2,6-динитротолуоле и 2,4,6-тринитротолуоле.

Как уже отмечалось выше, также максимальное значение барьера активации процесса образования *аци*-формы наблюдается для 2,3-динитротолуола. Связано это, скорее всего с тем, что в этом случае геометрические параметры переходного состояния по сравнению с исходными молекулами изменяются сильнее, чем в случае какого-либо другого нитротолуола. В результате даже для *о*-нитротолуола барьер активации рассматриваемого процесса ниже, чем для 2,3-динитротолуола (169,3 и 171,4 кДж/моль по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (табл. 1)).

Барьеры обратных реакций (процессов изомеризации *аци*-нитротолуолов в нитротолуолы) очень малы и изменения химического строения молекул нитротолуолов, в частности накопление нитрогрупп практически не влияет на величину энтальпии активации. Анализ геометрических параметров реакционного центра в переходном состоянии и *аци*-нитротолуолах находит этому простое объяснение. Дело в том, что и изменения геометрических параметров в ходе реакций для соединений ($\Delta r_{(PC-PR)}$) и изменения геометрических параметров в ряду рассматриваемых соединений ($\Delta r_{\text{ряд}}^{\text{обр}} = |\Delta r_{(PC-PR)}|^{\text{max}} - |\Delta r_{(PC-PR)}|^{\text{min}}$), в этом случае значительно меньше, чем для прямых реакций ($\Delta r_{\text{ряд}}^{\text{прям}}$) образования *аци*-нитротолуолов.

Структура продуктов реакции изомеризации нитротолуолов значительно ближе по координате реакции к структуре переходного состояния, чем к структуре исходных соединений. Например, длина формирующейся связи O⁴-H⁶ в *о*-нитротолуоле отличается от её величины в переходном состоянии, по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p), на 142,9 пм; аналогичная величина для обратной реакции составляет только 16 пм (табл. 3).

Кроме того, в ряду изученных соединений изменение длины связи $\Delta r_{\text{ряд}}^{\text{прям}}(\text{C}^2\text{-N}^3)$ в ходе реакций образования *аци*-нитротолуолов составляет 1,9 пм. Для обратной реакции эта величина будет уже почти в два раза меньше ($\Delta r_{\text{ряд}}^{\text{обр}} = 0,9$ пм). Для других геометрических параметров наблюдается подобная картина. Например, для связи R¹-C¹ указанные выше величины составляют 0,8 пм и 0,5 пм; для связи N³-O⁴ они равны 1,2 пм и 0,7 пм соответственно (табл. 3).

Поэтому неудивительно, что в отличие от реакций внутримолекулярного переноса водорода с образованием *аци*-форм нитротолуолов, которые все являются ярко выраженными эндотермическими процессами, обратные реакции изомеризации нитроновых кислот в нитроарены по данным расчёта должны протекать с выделением значительного количества тепла.

Завершая обсуждение механизма реакции внутримолекулярного переноса водорода метильной группы к нитрогруппе нитротолуолов нужно отме-

тить, что этот процесс, очевидно, является первичным актом мономолекулярного распада *о*-нитротолуола и его нитропроизводных. Этому процессу соответствует минимальный барьер из всех приведённых в нашем предыдущем сообщении ([1], табл. 3) барьеров реакций мономолекулярного распада нитротолуолов. С другой стороны, оценки барьеров активации указанного процесса, полученные с использованием различных методов и наборов базисных функций, значительно превышают экспериментально наблюдаемые энергии активации нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в *орто*-положении к нитрогруппе [1]. Отсюда следует вывод, что первичный акт термического распада для этих соединений не является лимитирующей стадией механизма процесса разложения.

Литература

1. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, (2014) (в печати).
2. A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, 11, 4, 163-164 (2001).
3. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
4. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
5. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
6. A.F. Shamsutdinov, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2343-2352 (2007).
7. G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **7**, 5, 169-171 (1997).
8. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
9. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
10. Е.В. Николаева. Дис. канд. хим. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2002. 203 с.
11. Д.В. Чачков. Дис. канд. хим. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2005. 206 с.
12. 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.
13. А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 24, 12-20 (2011).
14. А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 8, 7-15 (2013).
15. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 20-23 (2013).
16. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 13-16 (2013).
17. Д.Л. Егоров, И.В. Аристов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 7-9 (2013).

18. А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технол.ун-та*, Спец. вып., 37-44 (2009).
19. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, 78, 10, 980-1021 (2009).

20. А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖПpX*, 82, 10, 1587 – 1608 (2009).

© **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.