

Г. М. Храпковский, Е. В. Николаева, Д. Л. Егоров,
А. Г. Шамо

БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА НИТРОТОЛУОЛОВ.

5. РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД

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

Рассмотрены некоторые особенности влияния молекулярной структуры на энергию диссоциации связи C-NO₂ и энергию активации радикального механизма термического распада о-нитротолуола, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолов и 2,4,6-тринитротолуола. Приведены расчетные значения энтальпий образования нитротолуолов, радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂, энергии диссоциации этой связи, энтропии реакции радикального распада. Результаты получены с использованием различных квантово-химическими методами (B3LYP с наборами базисных функций 6-31G(d,p), 6-31+G(2df,p); B98/6-31G(d,p); wB97XD/TZVPp), хорошо согласуются между собой (это относится и к абсолютным значениям и к изменениям в ряду). Например, коэффициент корреляции между значениями энтальпий образования нитротолуолов, полученными методом B3LYP/6-31+G(2df,p) и другими используемыми методами – 0,98-0,99.

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

Some particularities of influence of molecular structure on energy of dissociation for C-NO₂ bond, and also on activation energy of radical mechanism of thermal decomposition for o-nitrotoluene, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-dinitrotoluenes and for 2,4,6-trinitrotoluene are considered. The computed values of formation enthalpies for nitrotoluenes, of produced during the homolytical break of C-NO₂ bond radicals, of energy of dissociation for such bond, and of entropy of radical decomposition reaction are presented. Obtained using the various quantum-chemical methods (B3LYP with the sets of basic functions 6-31G(d,p), 6-31+G(2df,p); B98/6-31G(d,p); wB97XD/TZVPp) are in good agreement with each other. This is correct both for absolute values and for changes in row of nitrotoluenes. For example, the correlation coefficients between the values of formation enthalpies of nitrotoluenes, obtained using B3LYP/6-31+G(2df,p) and other methods, are equal to 0,98-0,99.

В данном сообщении, завершающем серию публикаций по механизму термического распада нитротолуолов [1-4], мы обсудим некоторые особенности влияния молекулярной структуры на энергию диссоциации связи C-NO₂ и энергию активации радикального механизма термического распада нитротолуолов. В табл. 1 приводятся расчетные значения энтальпий образования нитротолуолов, радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂ и энергии диссоциации этой связи по данным различных квантово-химических методов. Выбор методов осуществлялся с учетом литературных данных [4-17]. Поскольку при расчете энергий диссоциации используются данные по энтальпиям образования нитротолуолов, необходимо, хотя бы кратко, обсудить основные тенденции их изменения в ряду. Следует также учитывать, что расчётные значения энтальпий образования нитротолуолов, динитротолуолов и тринитротолуолов в газообразном состоянии, полученные с использованием различных квантово-химических методов, могут представлять и самостоятельный интерес.

При замещении в молекуле нитробензола атома водорода на метильную группу наблюдается уменьшение энтальпии образования (ΔH_f , табл. 1). Среди изомерных мононитротолуолов минимальная величина ΔH_f наблюдается для п-нитротолуола. Максимальное – в о-нитротолуоле, что согласуется с результатами эксперимента [18]. В о-нитротолуоле увеличение энтальпии образования может быть связано с проявлением стерических взаимодействий занимающих значительный объем заместителей – нитро- и метильной групп. В п-нитротолуоле более низкое значение энтальпии образования можно

объяснить проявлением прямого полярного сопряжения донорного (CH₃) и акцепторного (NO₂) заместителей.

Отмеченные выше факторы влияют и на изменение энтальпий образования в ряду изомерных динитротолуолов. Минимальное в ряду значение энтальпии образования расчёт предсказывает для 3,5-динитротолуола. Это единственного динитрозамещенного толуола, в котором заместители, занимающие большой объём разделены.

Сопоставление расчётных данных для 2,4-, 2,5- и 2,6-динитротолуолов позволяет проследить влияние стерических и электронных факторов на величину энтальпии образования. По данным всех использованных в работе методов, максимальное среди трёх указанных выше динитротолуолов значение энтальпии образования наблюдается для 2,6-изомера. Это может быть связано с взаимодействием метильной группы с двумя нитрогруппами. Небольшое уменьшение энтальпии образования 2,4-динитротолуола по сравнению с 2,5-динитротолуолом можно объяснить проявлением, в первом из них, прямого полярного сопряжения. В пользу правильности данного предположения служит близость различий энтальпий образования м-нитротолуола и п-нитротолуола с одной стороны, и 2,5-динитротолуола и 2,4-динитротолуола, с другой стороны. По данным расчёта методом B3LYP/6-31+G(2df,p) указанные величины составляют 1,2 кДж/моль и 1,7 кДж/моль соответственно. Близкие значения, для указанных различий, дают и другие использованные в работе методы (табл. 1).

Таблица 1 – Энтальпии образования (ΔH_f) некоторых ароматических соединений и энергии диссоциации связи CN в них ($D(C-N)$) по данным различных квантово-химических методов (кДж/моль)

Соединение (С)	ΔH_f				(С)-NO ₂ *	ΔH_f				$D(C-N)$			
	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVPP		B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVPP	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVPP
нитробензол	71,9	-	62,7	68,0	Ph*	340,7	-	336,7	341,8	292,6	-	301,2	296,4
о-нитротолуол	48,5	91,8	39,2	47,0	о-CH ₃ Ph*	306,9	350,5	303,3	311,9	282,3	271,9	291,4	287,5
п-нитротолуол	37,6	79,7	28,6	36,7	м-CH ₃ Ph*	307,1	351,3	303,3	311,3	293,4	284,8	302,0	297,2
м-нитротолуол	36,1	78,0	27,1	35,0	п-CH ₃ Ph*	309,2	353,6	305,5	313,3	297,0	288,9	305,6	300,9
2,3-динитротолуол	78,3	113,0	62,6	62,0	1-CH ₃ -3-NO ₂ Ph-2*	296,7	335,9	286,6	296,1	242,3	236,2	251,3	256,7
					1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-3*	304,8	346,0	294,3	304,3	250,4	246,3	258,9	264,9
2,4-динитротолуол	41,4	80,4	26,0	32,6	1-CH ₃ -4-NO ₂ Ph-2*	287,7	327,0	277,8	287,2	270,2	259,9	279,0	277,2
					1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-4*	302,6	344,1	292,5	301,1	285,1	277,0	293,7	291,1
2,5-динитротолуол	43,0	81,6	27,3	33,8	1-CH ₃ -5-NO ₂ Ph-2*	288,5	328,2	278,6	287,7	269,4	259,9	278,5	276,5
					1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-5*	299,8	341,1	289,6	297,9	280,7	272,9	289,5	286,7
2,6-динитротолуол	62,9	100,5	46,4	50,5	1-CH ₃ -6-NO ₂ Ph-2*	298,8	339,7	288,7	298,2	259,8	252,4	269,4	270,3
3,4-динитротолуол	74,3	108,8	58,7	60,8	1-CH ₃ -4-NO ₂ Ph-3*	295,8	335,0	285,5	294,6	245,3	239,5	254,0	256,4
					1-CH ₃ -3-NO ₂ Ph-4*	299,2	339,0	289,1	298,1	248,8	243,5	257,5	259,8
3,5-динитротолуол	29,4	70,1	16,2	23,5	1-CH ₃ -5-NO ₂ Ph-3*	289,7	329,8	279,4	288,7	284,2	273,0	290,5	287,8
2,4,6-тринитротолуол	68,2	102,0	46,0	48,1	1-CH ₃ -2,6-(NO ₂) ₂ Ph-4*	320,4	356,4	303,4	308,3	276,0	242,7	284,6	282,8
					1-CH ₃ -4,6-(NO ₂) ₂ Ph-2*	294,4	331,4	278,4	286,9	250,0	267,7	259,5	261,5

Максимальное в ряду динитротолуолов значение энтальпии образования расчёт предсказывает для 2,3-изомера. В этом соединении расположенные рядом нитрогруппы значительно увеличивают отталкивание атомов кислорода соседних нитрогрупп, что и приводит к дополнительному увеличению энтальпии образования.

При появлении еще одной нитрогруппы в 2,4,6-тринитротолуоле увеличивается энтальпия образования по сравнению с 2,4- и 2,6-динитротолуолами и о- и п-нитротолуолами (табл. 1).

Поскольку основной целью настоящего сообщения является оценка барьеров реакции радикального распада, мы не будем обсуждать другие особенности влияния молекулярной структуры на изменения в ряду энтальпий образования нитротолуолов, хотя результаты, приведенные в табл. 1, дают для этого богатый материал. Отметим только, что приведенные нами оценки энтальпий образования, полученные с использованием различных методов, достаточно хорошо согласуются между собой. Вполне согласованно передают они и тенденции изменения в ряду. Так, например, коэффициент корреляции между значениями энтальпий образования нитротолуолов, полученными методами B3LYP/6-31G(d,p) и wB97XD/TZVPP составляет 0,94. Между B98/6-31G(d,p) и wB97XD/TZVPP – 0,99. Между B98/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31G(d,p) – 0,97. Между B3LYP/6-31+G(2df,p) и другими используемыми нами методами – 0,98-0,99. Хорошо иллюстрируют это данные рис. 1.

Для оценки энтальпий диссоциации связи C-NO₂ в нитротолуолах, кроме данных об энтальпиях образования молекул, необходимо иметь сведения об энтальпиях образования продуктов реакции. В табл. 1 представлены соответствующие данные, полученные с использованием различных квантово-химических методов и наборов базисных функций.

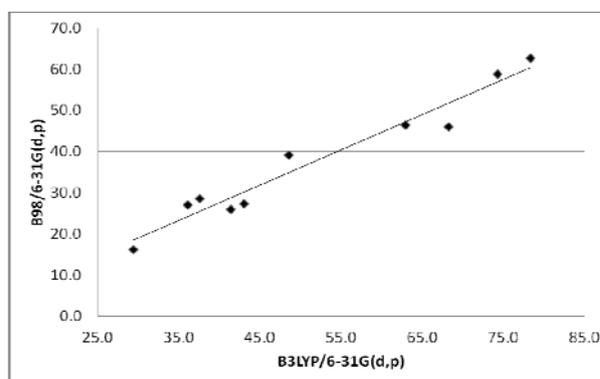


Рис. 1 – Корреляция между значениями энтальпий образования нитротолуолов, полученными различными методами (коэффициент корреляции 0,97)

Замещение в молекуле нитробензола атома водорода на метильную группу приводит к изменению энтальпии диссоциации связи C-NO₂. Величина энтальпии диссоциации зависит также от взаимного расположения в молекуле метильной и нитрогрупп. Наибольшее значение $D(C-N)$ среди нитротолуолов расчёт предсказывает для *para*-изомера. Наименьшее значение имеет соответствующая величина в о-нитротолуоле. Вероятно, это связано со стерическими взаимодействиями близкорасположенных функциональных групп. Анализ данных по энтальпиям образования исходных соединений и радикалов (табл. 1), показывает, что значительное уменьшение $D(C-N)$ в о-нитротолуоле, по сравнению с другими монозамещенными изомерами, определяется в основном различиями в энтальпиях образования молекул. Энтальпии образования изомерных метилфенильных радикалов различаются меньше.

Небольшое увеличение прочности связи C-NO₂ в п-нитротолуоле по сравнению с м-нитротолуолом, определяется действием двух, работающих в одном направлении, факторов. По данным расчёта, как мы отмечали выше, энтальпия образо-

вания п-нитротолуола несколько меньше, чем м-нитротолуола. С другой стороны, энтальпия образования п-метилфенильного радикала превышает энтальпию образования м-метилфенильного радикала. Оба эти эффекта, способствующие увеличению прочности связи C-NO₂ в п-нитротолуоле по сравнению с м-нитротолуолом, выражены достаточно слабо. Мы останавливаемся на них только потому, что в этом простейшем случае они проявляются достаточно наглядно. Таким образом, основные тенденции изменения $D(C-N)$ в моонитротолуолах связаны с проявлением стерических и электронных факторов.

Как мы уже отмечали, причины снижения прочности связи C-NO₂ в о-нитротолуоле вероятно связаны со стерическими факторами. С другой стороны, увеличение прочности этой связи в п-нитротолуоле по сравнению с м-нитротолуолом частично связано с проявлением прямого полярного сопряжения слабого донора (метильной группы) с сильным акцептором (нитрогруппой).

С учётом этих факторов можно объяснить и изменения $D(C-N)$ в изомерных динитротолуолах. Для этих соединений мы оценили прочность связи C-NO₂ при различном расположении нитрогрупп в молекулах, поэтому число рассчитанных значений $D(C-N)$ значительно превышает число изученных соединений (11 нитросоединений и 16 значений $D(C-N)$, соответственно). Среди изомерных динитротолуолов наиболее прочными являются связи при атомах углерода в положениях 4 и 5(3), – соответственно в 2,4- и 2,5-динитротолуолах, а также в 3,5-динитротолуоле. По данным метода ВЗЛР/6-31+G(2df,p) значения энергий диссоциации указанных соединений равны 273,0 кДж/моль (3,5-динитротолуол), 277,0 кДж/моль (2,4-динитротолуол), 272,9 кДж/моль (2,5-динитротолуол) (табл. 1). Интересно, что связь C⁴-NO₂ в 2,4-динитротолуоле по данным расчета прочнее, чем связь C³-NO₂ в 3,5-динитротолуоле. С точки зрения анализа структурных различий в исходных молекулах, разную прочность связей можно объяснить тем, что в 2,4-динитротолуоле может проявляться прямое полярное сопряжение, а в 3,5-динитротолуоле оно отсутствует. С другой стороны, анализ расчётных значений энтальпии образования исходных соединений и продуктов их радикального распада позволяет количественно учесть влияние различных вкладов.

Сравнение энтальпий образования нитротолуолов и радикалов показывает, что увеличение прочности связи C⁴-NO₂ в 2,4-динитротолуоле по сравнению с прочностью связи C³-NO₂ в 3,5-динитротолуоле, объясняется преимущественно более высоким значением энтальпии образования соответствующего радикала. По данным метода ВЗЛР/6-31+G(2df,p), который мы преимущественно используем для количественных оценок, различие превышает 14,3 кДж/моль. Этот эффект значительно превышает различия в значениях энтальпий образования 2,4-динитротолуола и 3,5-динитротолуола (10,3 кДж/моль); в результате прочность связи C⁴-NO₂ в 2,4-динитротолуоле ока-

зывается на 4 кДж/моль выше, чем в соединении 3,5-динитротолуоле.

Наименее прочными связями C-NO₂ являются связи в динитротолуолах, для тех изомеров, в которых имеются расположенные рядом нитрогруппы (2,3-динитротолуол, 3,4-динитротолуол). Минимальное значение $D(C-N)$ в ряду динитротолуолов расчет предсказывает для связи C²-NO₂ в 2,3-динитротолуоле. По данным метода ВЗЛР/6-31+G(2df,p) эта связь является менее прочной, чем связь C³-NO₂ в этом соединении, почти на 10,1 кДж/моль (табл. 1). Дополнительное уменьшение прочности связи C-NO₂, находящейся рядом с метильной группой, можно объяснить проявлением стерических взаимодействий (отталкивания) нитро- и метильной групп.

Появление еще одной нитрогруппы в 2,4,6-тринитротолуоле приводит к уменьшению энергии диссоциации связей C²-NO₂ в ряду соединений о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,6-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол и C⁴-NO₂ в ряду соединений п-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол. При этом связь C²-NO₂ в тротиле по данным метода ВЗЛР/6-31+G(2df,p) примерно на 25 кДж/моль менее прочная, чем C⁴-NO₂ в этом же соединении (табл. 1). Вероятно, это также связано со стерическими эффектами отталкивания групп NO₂ и CH₃ при атомах углерода 1 и 2 и с проявлением прямого полярного сопряжения слабого донора (метильной группы) с сильным акцептором (нитрогруппой) при атомах углерода 1 и 4.

Энергии диссоциации связи C-NO₂ практически не отличаются от энергий активации радикального распада. Поэтому полученные расчётные значения могут служить и для этой цели. Влияние температуры на энергию активации обычно оценивается с использованием формулы:

$$E = D(C - N) + RT \quad (1)$$

В работе [19] показано, что в отличие от энтальпий образования ароматических нитросоединений и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂, $D(C-N)$ практически не зависит от температуры. Поэтому при оценке энергии активации термического распада нитроаренов на основе формулы (1), можно использовать приведённые в табл. 1 значения энергий диссоциации, рассчитанные для температуры 298 К.

Константа скорости термического разложения определяется не только значением энергии активации, но и величиной предэкспоненциального множителя (*A*-фактора) реакции. Величину *A*-фактора определяет энтропия активации. В свою очередь, для оценки энтропии активации необходимо рассчитать энтропию исходного реагента (нитротолуола) и энтропию переходного состояния реакции. Для расчёта энтропии переходного состояния необходимы сведения о его геометрии. Для реакций радикального распада определение структуры переходного состояния это достаточно сложная проблема, решение которой связано с преодолением значительных трудностей как технического, так и принципиального характера [20,21]. По этой причине систематические данные по теоретической оценке

A-факторов радикального распада нитросоединений отсутствуют. Существенно более простой задачей является теоретическая оценка энтропии реакции радикального распада. В ряде случаев энтропии активации и энтропии реакции изменяются симбатно [22]. Поэтому оценка энтропий реакций радикально

распада нитротолуолов представляет определённый интерес.

В табл. 2 приведены соответствующие данные, полученные с использованием различных квантово-химических методов.

Таблица 2 – Энтропии реакции газофазного радикального распада нитротолуолов (Дж/(моль·К))

Соединение	Радикал	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVPP
о-нитротолуол	о-CH ₃ Ph [•]	202,8	198,9	205,7	195,9
п-нитротолуол	п-CH ₃ Ph [•]	195,4	186,9	188,6	188,7
м-нитротолуол	п-CH ₃ Ph [•]	191,4	179,3	187,8	193,2
2,3-динитротолуол	1-CH ₃ -3-NO ₂ Ph-2 [•]	198,2	194,7	199,3	196,0
	1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-3 [•]	186,1	182,6	187,3	193,0
2,4-динитротолуол	1-CH ₃ -4-NO ₂ Ph-2 [•]	204,0	198,8	206,6	195,7
	1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-4 [•]	193,4	184,5	193,0	188,7
2,5-динитротолуол	1-CH ₃ -5-NO ₂ Ph-2 [•]	203,4	194,4	203,9	196,2
	1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-5 [•]	193,3	182,7	189,0	187,6
2,6-динитротолуол	1-CH ₃ -6-NO ₂ Ph-2 [•]	205,9	189,6	199,2	193,0
3,4-динитротолуол	1-CH ₃ -4-NO ₂ Ph-3 [•]	195,3	190,3	185,3	191,2
	1-CH ₃ -3-NO ₂ Ph-4 [•]	191,9	183,1	187,1	192,0
3,5-динитротолуол	1-CH ₃ -5-NO ₂ Ph-3 [•]	214,7	175,5	186,2	186,9
2,4,6-тринитротолуол	1-CH ₃ -2,6-(NO ₂) ₂ Ph-4 [•]	191,1	183,3	191,1	190,6
	1-CH ₃ -4,6-(NO ₂) ₂ Ph-2 [•]	203,6	187,7	199,7	195,3

Прежде всего, следует отметить, что результаты различных методов хорошо согласуются между собой. Это касается как абсолютных значений энтропий реакции, так и тенденций изменения в ряду. По данным расчёта величина энтропии реакции радикального распада нитротолуолов изменяется не очень сильно, менее чем на 20 энтропийных единиц. Во всяком случае, изменение в ряду энтропии реакции значительно меньше, чем изменения абсолютных энтропий соединений и радикалов. Это может быть связано с тем, что, при вычислении энтропии реакции, наблюдаемые в ряду изменения абсолютных энтропий соединений и радикалов, частично компенсируются.

Обращает также внимание, что накопление нитрогрупп практически не влияет на величину энтропии реакции. Это наблюдение можно сопоставить с тем экспериментальным фактом, что величина предэкспоненциального множителя реакции радикального распада ароматических нитросоединений слабо зависит от количества нитрогрупп в молекуле (табл. 2).

Приведённые в табл. 2 данные позволяют проследить некоторые особенности влияния молекулярной структуры на изменения в ряду изученных соединений энтропии реакции радикального распада. Прежде всего, обращает внимание близость значений энтропии реакции для процессов разрыва связи C-NO₂ в соединениях, в которых эти связи находятся в близких по структурным особенностям условиях. Так, например, значения энтропии реакции при разрыве связи C⁴-NO₂ в п-нитротолуоле, 2,4-динитротолуоле, 3,4-динитротолуоле, 2,4,6-тринитротолуоле достаточно близки и почти не отличаются от расчётного значения энтропии реакции радикального распада, полученной для нитробензола. В свою очередь, мало отличаются энтропии реакций разрыва связи C²-NO₂ в о-нитротолуоле, 2,4-

динитротолуоле, 2,5-динитротолуоле, 2,4,6-тринитротолуоле.

В ряду нитротолуолов увеличение прочности связи C-NO₂ сопровождается уменьшением энтропии реакции. В динитротолуолах подобная простая зависимость отсутствует. В то же время, из полученных расчётных данных следует, что при разрыве нескольких связей в одной молекуле, наибольшая величина энтропии реакции соответствует разрыву наименее прочной связи. Отсутствие надёжных экспериментальных данных не позволяет проверить надёжность сделанных выводов. Тем более нет оснований переносить отмеченные выше закономерности на особенности изменения в ряду нитротолуолов энтропий активации радикального распада.

В работах [19, 20, 22, 23] было показано, что основные закономерности изменения в ряду монофункциональных производных нитробензола предэкспоненциального множителя реакции радикального газофазного распада можно объяснить различием в барьерах вращения нитрогрупп в соответствующих соединениях. Для монофункциональных производных нитробензола с донорными заместителями было показано, что энтропия реакции в ряду изменяется незначительно. Было установлено также на основе изучения изменения барьера вращения при растяжении связи C-NO₂, что в переходном состоянии барьер практически отсутствует. Следовательно, увеличение барьера вращения в молекуле производных нитробензола должно приводить к росту энтропии активации и предэкспоненциального множителя реакции. На основе этой простейшей модели в работе [22] удалось с хорошей точностью описать имеющиеся экспериментальные данные, а в ряде случаев и уточнить их. Возможно, что подобный подход можно использовать и для полинитроаренов. К сожалению, отсутствие достаточного чис-

ла надёжных экспериментальных данных по кинетике радикального распада в газообразном состоянии не позволяет использовать подобный подход. Возможно, что такие данные будут получены, тогда сведения об изменении в ряду энтропий реакций радикального распада могут быть использованы при построении количественных зависимостей для оценки из структурных данных величины предэкспоненциальных множителей реакций радикального газофазного распада.

Литература

1. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Нгуен Ван Бо *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 13, 55-61 (2014).
2. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Нгуен Ван Бо, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 13, 68-72 (2014).
3. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Нгуен Ван Бо, *Вестник Казанского технологического университета*, (2014) (в печати).
4. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, (2014) (в печати).
5. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
6. В.Л. Королев, Т.С. Пивина, А.А. Поролло, Т.В. Петухова, А.Б. Шереметев, В.П. Ившин, *Успехи химии*, **78**, 10, 1022-1047 (2009).
7. A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **11**, 4, 163-164 (2001).
8. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 7-10 (2011).
9. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
10. 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).
11. 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).
12. G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **7**, 5, 169-171 (1997).
13. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **7**, 45-52 (2010).
14. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 18-21 (2010).
15. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **21**, 20-23 (2013).
16. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **22**, 13-16 (2013).
17. Д.Л. Егоров, И.В. Аристов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **5**, 7-9 (2013).
18. Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошниченко, Ю.К. Кнобель. *Термохимия нитросоединений*. Москва, Наука, 1970, 60 с.
19. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
20. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
21. С.Я. Уманский *Теория элементарных химических реакций*. Долгопрудный, Интеллект, 2009, 408 с.
22. Д.В. Чачков. Дисс. канд. хим. наук., КГТУ, Казань, 2005. 181 с.
23. 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).

© **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. Шамо́в** – начальник отделения информатизации 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.