

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-98-108>



УДК 544.144.22

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование равновесной структуры молекулы 3,4-дицианофуросана

И.Н. Колесникова¹, Н.В. Лобанов^{1,2,3,✉}, В.Н. Лобанов², И.Ф. Шишков¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, 119991 Россия

²Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, 125412 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: lnw94@yandex.ru

Аннотация

Цели. Определение равновесных параметров молекулы 3,4-дицианофуросана посредством оптимизации геометрии молекулы методами квантовой химии, проверка адекватности используемых методов, а также сопоставление полученных результатов с данными рентгенодифракционного анализа (РСА) и газовой электронографии (ГЭ) родственных соединений.

Методы. Квантовохимические расчеты методами B3LYP, MP2 и CCSD(T) с базисными наборами 6-31G(d,p), cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ.

Результаты. Уточнена равновесная молекулярная структура 3,4-дицианофуросана с помощью квантово-химических расчетов в программе Gaussian09. Проведено сравнение геометрических параметров со структурой данного соединения в твердой фазе и с рядом родственных соединений в газовой и твердой фазе. Теоретически установлено, что равновесная структура молекулы дицианофуросана

на является плоской и имеет симметрию C_s . Установлено, что структура свободной молекулы дицианофуросана в зависимости от фазы различается. Методы CCSD(T) и B3LYP точнее описывает молекулярную структуру дицианофуросана по сравнению с методом MP2. Выявлена закономерность, согласно которой увеличение базиса, как правило, приводит к лучшему согласованию геометрии независимо от функционала.

Выводы. Проведенные расчеты хорошо согласуются с литературными данными, а также результатами совместного анализа методами ГЭ и РСА. Влияние циано-заместителей на геометрию кольца наблюдается в сравнении с литературными данными для молекулы дицианофуросана. Для рассматриваемой молекулы лучше использовать метод B3LYP/aug-cc-pVTZ. Значения геометрических параметров, полученные этим методом, лучше согласуются со структурой в газовой фазе. Расхождения с экспериментальными результатами РСА могут быть обусловлены взаимодействиями в кристаллической структуре. Различия в геометрических параметрах, полученных на основе разных функционалов и базисов, делают эту молекулу интересной для проведения экспериментального структурного исследования методами ГЭ или микроволновой спектроскопии, что позволит в будущем найти оптимальные методы и базисы для получения геометрических параметров молекул класса фуросанов.

Ключевые слова: равновесная структура, молекулярная структура, оксодиазолы, фуросаны, квантово-химические исследования

Для цитирования: Колесникова И.Н., Лобанов Н.В., Лобанов В.Н., Шишков И.Ф. Исследование равновесной структуры молекулы 3,4-дицианофуросана. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(2):98–108. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-98-108>

RESEARCH ARTICLE

Quantum chemical research of the molecular structure of 3,4-dicyanofuroxan

Inna N. Kolesnikova¹, Nikolay V. Lobanov^{1,2,3,✉}, Valery N. Lobanov², Igor F. Shishkov¹

¹M.V. Lomonosov Moscow State University (Faculty of Chemistry), Moscow, 119991 Russia

²Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

³MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: lnw94@yandex.ru

Abstract

Objectives. The study set out to determine the equilibrium parameters of the 3,4-dicyanofuroxan molecule by means of molecule geometry optimization by quantum chemistry methods, verify the adequacy of the methods used, and compare the obtained results with X-ray diffraction analysis (XRD) and gas electron diffraction (GED) data.

Methods. Quantum chemical calculations were carried out using B3LYP, MP2, and CCSD(T) methods with 6-31G(d,p), cc-pVTZ, and aug-cc-pVTZ basis sets.

Results. The equilibrium molecular structure of 3,4-dicyanofuroxan was refined by means of quantum chemical calculations using the Gaussian09 program. The geometrical parameters were compared with the structure of this compound in the solid phase and a number of related compounds in gas and solid phases. It was theoretically established that the planar

equilibrium structure of the dicyanofuroxan molecule has C_s symmetry. The structure of the free dicyanofuroxan molecule was found to differ depending on the phase. The B3LYP and CCSD(T) methods describe the molecular structure of dicyanofuroxan more accurately than the MP2 method. A regularity was revealed, according to which an increase in the basis, as a rule, leads to a better agreement of the geometry, regardless of the functional.

Conclusions. The calculations performed are in good agreement with the literature data and results of joint analysis by GED and XRD. The effect of cyano substituents on the ring geometry is observed in comparison with the literature data for the dicyanofuroxan molecule. For the molecule in question, it is better to use the B3LYP/aug-cc-pVTZ method. The values of geometric parameters obtained by this method are in better agreement with the structure in the gas phase. The discrepancies with the experimental XRD results may be due to interactions in the crystal structure. Differences in the geometric parameters obtained on the basis of different functionals and bases make this molecule interesting for experimental structural studies using GED or microwave spectroscopy, which will permit the identification of optimal methods and bases for obtaining the geometric parameters of furoxan class molecules.

Keywords: equilibrium structure, molecular structure, oxadiazoles, furoxans, quantum chemical studies

For citation: Kolesnikova I.N., Lobanov N.V., Lobanov V.N., Shishkov I.F. Quantum chemical research of the molecular structure of 3,4-dicyanofuroxan. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):98–108 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-98-108>

ВВЕДЕНИЕ

Класс оксодиазолов, как один из наиболее перспективных в создании энергоемких соединений, оказался в центре внимания исследователей в первые десятилетия XXI века [1] благодаря сочетанию необычных термодинамических характеристик этого класса – высокой энтальпии образования и термической стабильности. Наличие активного кислорода в оксодиазоле и N-оксодиазоле также увеличивает энергоемкость молекулы [2]. Кроме того, химические свойства оксодиазолов позволяют легко вводить группы, содержащие высокоэнергетические связи, увеличивающие суммарную энергию молекулы.

3,4-дициано-1,2,5-оксодиазол-2-оксид (3,4-дицианофуросан, ДЦФО) – соединение, применяемое для решения многих актуальных задач. Вещество является интермедиатом в органическом синтезе высокоэнергетических материалов [3], используется в системах химического поджига (самопроизвольно загорается при контакте с компонентами ракетного топлива [4], обладает

фармакологической и биологической активностью (сосудорасширяющее средство) [5]. Кроме того, производные ДЦФО обладают антималярийной активностью [6] и проявляют себя как коагулянты и ферменты.

Впервые ДЦФО синтезирован группой ученых в 1925 г. [7]. Впоследствии было предложено еще несколько вариантов получения ДЦФО в 1962, 1975, 2001 и 2019 гг. [3–5, 8]. Наиболее надежным долгое время был синтез 1962 г. [8], однако группа ученых из Мэриленда в 2019 г. предприняла успешную попытку воспроизводимого, экономичного, безопасного и высокоэффективного метода получения ДЦФО, впервые получив кристалл вещества и подтвердив результат с помощью рентгеновской дифракции на монокристалле [5].

В то время уже была исследована структура нитросодержащих производных фуросанов в газовой фазе, таких как 3-метил-4-нитро- и 4-метил-3-нитрофуросан, методом газовой электронографии (ГЭ) и квантово-химических расчетов [9]. Также с использованием этих же методов был

исследован ряд пиридинов, содержащих циано-группу [10–12].

Молекула ДЦФО достаточно давно находится в поле зрения исследователей: в 1996 г. была предпринята первая попытка оптимизации геометрии вещества с помощью программного пакета Gaussian-92 методами расчета Хартри–Фока (HF), обменно-корреляционного 3-х параметрического функционала плотности Бекке–Ли–Янга–Парра (B3LYP) и функционала плотности, основанного на теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором 6-31G(d,p)¹ (HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p)) [13]. Год спустя полученные данные расчетов этого вещества сопоставили с результатами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии [14].

В 2012 г. было проведено исследование с использованием программного пакета Gaussian 09. Однако авторы ограничились уровнем теории B3LYP/сс-pVTZ, в то время как представляют интерес расчеты на основе этих методов с различными базисами [15].

Цель данной работы – определить равновесную структуру молекулы ДЦФО, проведя оптимизацию геометрии молекулы методами квантовой химии B3LYP, MP2 с базисами 6-31G(d,p), сс-pVTZ² и aug-сс-pVTZ³ в программе Gaussian 09, осуществить расчет на уровне теории CCSD(T)⁴ с базисом 6-31G(d,p), проверить адекватность используемых методов, а также сопоставить полученные результаты с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) и ГЭ для родственных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием комплекса программ Gaussian 09 [16] методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP [17, 18] и теории

¹ 6-31G(d,p) – валентно расщепленный базисный набор с добавлением поляризационных функций d-типа на каждый атом от Li до Ca и поляризационных функций p-типа на каждый легкий атом (H, He). [6-31G(d,p) is a valence-split basis set with addition of d-type polarization functions for each atom from Li to Ca and p-type polarization functions for each light atom (H, He).]

² сс-pVTZ – тройной-дзета корреляционно-согласованный базисный набор. [сс-pVTZ is a triple-zeta correlation consistent basis set.]

³ aug-сс-pVTZ – расширенная версия предыдущего базисного набора с добавленными диффузными функциями. [aug-сс-pVTZ is an augmented version of the previous basis set with added diffuse features.]

⁴ CCSD(T) – coupled cluster single-double and perturbative triple. [CCSD(T) is a coupled cluster single-double and perturbative triple method.]

возмущений MP2 [19] с корреляционно согласованными базисными наборами 6-31G(d,p) [20], сс-pVTZ [21] и aug-сс-pVTZ [22]. Также проведен расчет методом CCSD(T) [23] с базисными набором 6-31G(d,p). Для определения равновесной структуры ДЦФО выполнена полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний. Номера атомов в молекуле ДЦФО приведены на рисунке.

Оптимизированные декартовы координаты ДЦФО с помощью функционалов CCSD(T)/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/сс-pVTZ представлены в приложении (табл. S1, S2 и S3).

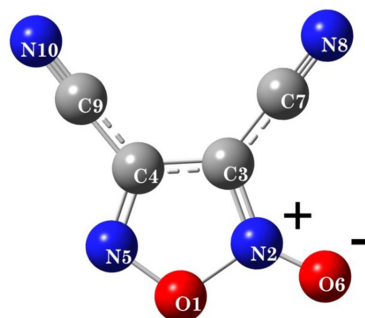


Рис. Номера атомов в молекуле ДЦФО.

Fig. Atom numbering in the 3,4-dicyanofuroxan molecule.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из табл. 1 следует, что расчеты методом B3LYP/aug-сс-pVTZ несколько лучше воспроизводят длины связей C–N и C=O ДЦФО, чем расчеты методом MP2 с этим же базисным набором (особенно при сравнении с последними экспериментальными данными для кристалла [4]). Это утверждение верно и для некоторых валентных углов. Расчеты методами квантовой химии показывают, что молекула ДЦФО является плоской и обладает симметрией C_s . РСА выявил, что в твердой фазе присутствуют 2 формы, параметры которых в случае длин связей отличаются.

Равновесная структура, рассчитанная методом B3LYP/aug-сс-pVTZ, имеет хорошее сходство с твердой фазой, определенной РСА. Расхождения между данными составляют не более 0.01 Å для длин связей, а значения валентных углов отличаются не более чем на 1°. Две молекулы кристаллической фазы в отличие от газовой фазы являются неплоскими, однако отклонение от плоскости не превышает 4° (табл. 1). Сравнение равновесной структуры ДЦФО со структурой в кристаллической фазе показывает сходство значений длин связей циклов оксодиазола с максимальным отклонением, не превышающим 0.02 Å

Таблица 1. Молекулярные параметры ДЦФО
Table 1. Molecular parameters of 3,4-dicyanofuroxan

Параметр Parameter	B3LYP			MP2			CCSD(T) /6-31G(d,p)	PCA[4] / XRD[4]	
	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ		1	1A
r _e (O1–N2)	1.475	1.472	1.470	1.651	1.552	1.567	1.479	1.458(2)	1.453(3)
r _e (N2–C3)	1.345	1.340	1.339	1.357	1.354	1.353	1.346	1.336(3)	1.346(3)
r _e (C3–C4)	1.430	1.425	1.426	1.408	1.403	1.403	1.426	1.404(3)	1.396(3)
r _e (C4–N5)	1.314	1.306	1.306	1.345	1.337	1.338	1.320	1.301(3)	1.296(3)
r _e (O1–N5)	1.351	1.346	1.347	1.311	1.314	1.312	1.369	1.366(3)	1.356(3)
r _e (N2–O6)	1.205	1.195	1.196	1.201	1.194	1.194	1.215	1.204(2)	1.205(3)
r _e (C3–C7)	1.410	1.405	1.406	1.414	1.408	1.409	1.420	1.418(3)	1.427(3)
r _e (C4–C9)	1.425	1.420	1.421	1.422	1.417	1.417	1.434	1.430(3)	1.422(4)
r _e (C7–N8)	1.163	1.152	1.152	1.185	1.174	1.175	1.174	1.135(3)	1.133(3)
r _e (C9–N10)	1.161	1.150	1.150	1.185	1.174	1.174	1.173	1.136(3)	1.127(4)
A(O1–N2–C3)	105.2	105.2	105.2	100.2	102.1	101.8	105.5	105.4(2)	105.0(2)
A(N2–C3–C4)	106.9	106.9	106.9	110.5	109.0	109.4	107.0	107.2(2)	107.2(2)
A(C3–C4–N5)	111.5	111.4	111.4	112.5	111.6	111.6	112.1	112.2(2)	111.9(2)
A(O1–N5–C4)	107.3	107.6	107.6	109.2	108.2	108.4	106.8	106.7(2)	107.4(2)
A(N2–O1–N5)	109.1	108.9	108.9	107.6	109.0	108.8	108.7	108.5(2)	108.5(2)
A(O1–N2–O6)	119.1	119.0	119.0	120.8	119.9	120.0	119.0	118.4(2)	118.0(2)
A(C3–N2–O6)	135.7	135.8	135.8	138.9	138.0	138.2	135.5	136.2(2)	137.0(2)
A(N2–C3–C7)	122.2	122.2	122.3	119.6	120.3	120.2	121.6	121.8(2)	121.6(2)
A(C4–C3–C7)	131.0	130.9	130.8	129.9	130.6	130.3	131.4	131.0(2)	131.0(2)
A(C3–C4–C9)	126.5	126.7	126.7	126.1	126.6	126.5	126.5	126.3(2)	127.4(2)
A(C3–C7–N8)	179.1	179.0	179.0	179.8	179.7	179.7	179.1	178.8	178.9
A(C4–C9–N10)	178.6	178.3	178.2	178.5	178.4	178.1	178.4	177.9	178.0

Таблица 1. Окончание
Table 1. Continued

Параметр Parameter	B3LYP		MP2		CCSD(T)	PCA[4] / XRD[4]		
	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	/6-31G(d,p)		/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	1
A(N5-C4-C9)	121.9	121.9	121.9	121.3	121.4	121.8	121.4(2)	120.7(2)
D(O1-N2-C3-C4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3
D(N2-O1-N5-C4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.6
D(C3-C4-N5-O1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.6	-0.4
D(O1-N2-C3-C7)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	177.5	175.9
D(C7-C3-C4-C9)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.5	-3.8

Примечание: Кристаллическая ячейка ДЦФО состоит из двух независимых молекул 1 и 1А. $r_e(O1-N2)$ – равновесная длина связи между соответствующими атомами. $A(O1-N2-C3)$ – величина угла между соответствующими атомами. $D(O1-N2-C3-C4)$ – величина двугранного угла между соответствующими атомами. Длины связей даны в Å. Величины углов указаны в градусах. XRD – X-ray diffraction.

Note: The DCFO crystal cell consists of two independent molecules 1 and 1A. $r_e(O1-N2)$ is the equilibrium bond length between the corresponding atoms. $A(O1-N2-C3)$ is the value of the angle between the corresponding atoms. $D(O1-N2-C3-C4)$ is the value of the dihedral angle between the corresponding atoms. Bond lengths are given in angstroms. The angles are given in degrees. XRD – X-ray diffraction.

и 2° в длинах связей и величинах валентных углов соответственно. Это указывает на то, что метод B3LYP, скорее всего, лучше предсказывает строение ДЦФО в газовой фазе. Однако из-за разного агрегатного состояния этих структур их различия могут быть связаны с эффектами межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Молекулярная структура ДЦФО относительно хорошо описывается методом B3LYP/aug-cc-pVTZ: функционал дает наибольшее соответствие для большинства значений длин связей по сравнению с методом MP2/cc-pVTZ. Самые большие различия наблюдаются для связи O1-N2: ее длина в 1.458(4) Å, уточненная по данным PCA, коррелирует с длиной, определенной методом B3LYP/aug-cc-pVTZ (1.470 Å), и не совпадает при использовании метода MP2/cc-pVTZ (1.552 Å). Такая же ситуация наблюдается с длиной связи O1-N5: в соответствии с PCA ее значение равно 1.366(5) Å, что близко к значению, определенному B3LYP/aug-cc-pVTZ (1.347 Å), и заметно отличается от результатов MP2/cc-pVTZ (1.314 Å). Наихудшие соответствия дает MP2/6-31G(d,p): там отличие для длин связей достигает 0.1 Å.

Метод CCSD(T)/6-31G(d,p) адекватно описывает структуру молекулы: большинство длин связей коррелирует с экспериментом (рассчитанная длина связи O1-N2 равна 1.480 Å, а уточненная PCA составляет 1.458(4) Å). Длина связи O1-N5, рассчитанная методом CCSD(T)/6-31G(d,p) и полученная PCA, совпадает с высокой точностью (1.369 и 1.366(5) Å соответственно).

В данной работе также проведено сравнение структурных параметров ДЦФО с геометрией родственных соединений, а именно 3-метил-4-нитрофуросаном и 4-метил-3-нитрофуросаном, определенной методом ГЭ в работе [12].

Из табл. 2 видно, что ДЦФО близок по параметрам к 3-метил-4-нитрофуросану: для большинства длин связей отличие составляет не более 0.08 Å, углы же отличаются не более чем на 2° – 3° . Самые заметные отклонения у связей C3-C7 (0.082 Å), N2-O6 (0.019 Å), C3-C4 (0.012 Å). Среди углов наибольшее несоответствие у N2-C3-C4 (2.3°) и C3-C4-N5 (2.5°). Ситуация меняется при переходе к 4-метил-3-нитрофуросану. Углы, в основном, не совпадают, при том, что длины только двух связей C3-C4 и N2-O6 близки по своим значениям (разница составляет менее 0.009 Å). Возможно, столь сильные отличия (0.03–0.10 Å) связаны с влиянием заместителей.

В целом можно утверждать, что при сравнении результатов расчетов методами B3LYP и MP2 с базисными наборами 6-31G(d,p), cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ наблюдается тенденция к лучшему совпадению вычисленных молекулярных параметров

Таблица 2. Сравнение структурных параметров ДЦФО, 3-метил-4-нитрофуросана и 4-метил-3-нитрофуросана
Table 2. Comparison of structural parameters of dicyanofuroxan, 3-methyl-4-nitrofuoxan, and 4-methyl-3-nitrofuoxan

Параметр Parameter	ДЦФО B3LYP/aug-cc-pVTZ Dicyanofuroxan B3LYP/aug-cc-pVTZ	3-метил-4-нитрофуросан ГЭ [12] 3-methyl-4-nitrofuoxan GED [12]	4-метил-3-нитрофуросан ГЭ [12] 4-methyl-3-nitrofuoxan GED [12]
$r_e(\text{O1-N2})$	1.470	1.462(9)	1.382(6)
$r_e(\text{N2-C3})$	1.339	1.333(9)	1.307(6)
$r_e(\text{C3-C4})$	1.426	1.414(9)	1.422(6)
$r_e(\text{C4-N5})$	1.306	1.304(9)	1.340(6)
$r_e(\text{O1-N5})$	1.347	1.354(9)	1.429(6)
$r_e(\text{N2-O6})$	1.196	1.215(9)	1.205(6)
$r_e(\text{C3-C7})$	1.406	1.488(9)	1.488(6)
$A(\text{O1-N2-C3})$	105.2	107.2(5)	107.5(3)
$A(\text{N2-C3-C4})$	106.9	104.6(5)	109.2(3)
$A(\text{C3-C4-N5})$	111.4	113.9(5)	109.2(3)
$A(\text{O1-N5-C4})$	107.6	106.1(10)	104.7(4)
$A(\text{N2-O1-N5})$	108.9	108.1(10)	109.4(5)
$A(\text{O1-N2-O6})$	119.0	118.1(6)	118.6(3)
$A(\text{N2-C3-C7})$	122.3	121.2(5)	121.1(3)

Примечание: длины связей даны в Å; величины углов – в градусах, ГЭ – газовая электронография.
Note: bond lengths are given in Å; angles are in degrees. GED – gas electron diffraction.

с экспериментальными значениями. Видно, что увеличение базиса, как правило, приводит к лучшему согласованию геометрии независимо от выбранного функционала (табл. 3).

Также авторами проведено сопоставление длин связи C–N между ДЦФО и рядом цианопиридинов, данные для которых получены двумя независимыми методами (табл. 4).

Таблица 3. Сравнение избранных структурных параметров дицианофуросана при расчете различными методами квантовой химии
Table 3. Comparison of dicyanofuroxan selected parameters during various quantum chemical calculations

Метод / Method	$r_e(\text{O1-N2}), \text{Å}$	$r_e(\text{O1-N5}), \text{Å}$
РСА [4] / XRD [4]	1.458(2)	1.366(3)
B3LYP/6-31G(d,p)	1.475	1.351
B3LYP/cc-pVTZ	1.472	1.346
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.470	1.347
MP2/6-31G(d,p)	1.651	1.311
MP2/cc-pVTZ	1.552	1.314
MP2/aug-cc-pVTZ	1.567	1.312
CCSD(T)/6-31G(d,p)	1.480	1.369

Таблица 4. Сравнение длин связей C–N в ряду ДЦФО – 2-цианопиридин – 3-цианопиридин – 4-цианопиридин
Table 4. Comparison of bond lengths C–N in dicyanofuroxan – 2-cyanopyridine – 3-cyanopyridine – 4-cyanopyridine series

ДЦФО (B3LYP/aug-cc-pVTZ) Dicyanofuroxan (B3LYP/aug-cc-pVTZ)		2-цианопиридин [10] 2-cyanopyridine [10]		3-цианопиридин [11] 3-cyanopyridine [11]		4-цианопиридин [12] 4-cyanopyridine [12]	
		ГЭ GED	РСА XRD	ГЭ GED	РСА XRD	ГЭ GED	РСА XRD
$r_c(\text{C7-N8}), \text{Å}$	1.152	1.158(5)	1.1452(8)	1.157(2)	1.1499(12)	1.159(3)	1.1370(8)
$r_c(\text{C9-N10}), \text{Å}$	1.150						
$r_c(\text{C4-C9}), \text{Å}$	1.421	1.445(3)	1.448(2)	1.432(2)	1.4303(12)	1.438(3)	1.439(8)
$r_c(\text{C3-C7}), \text{Å}$	1.406						

Длина связи C–N ДЦФО очень схожа с длинами связей соответствующих цианопиридинов. Разброс значений не превышает 1%, что может считаться хорошим показателем и свидетельствовать о том, что выбранный метод и базис достаточно хорошо описывают рассматриваемую молекулу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уточнена равновесная структура молекулы ДЦФО оптимизацией свободной геометрии методами квантовой химии. Проверена адекватность используемых методов сравнением полученных результатов с упоминаемыми в литературе. Полученные результаты сопоставлены с данными РСА для молекулы в кристаллической фазе.

Получены равновесные геометрические структурные параметры, характеризующие молекулу ДЦФО (результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2). Результаты согласуются с аналогичными параметрами родственных соединений.

Отметим, что, хотя структурные сравнения твердого ДЦФО с моделированием свойств молекулы в газовой фазе между центрами максимальной электронной плотности несколько затруднены, можно сказать, что, в основном, исследуемые структуры довольно схожи. Данные, полученные в ходе РСА, коррелируют с соответствующими геометрическими параметрами остова ДЦФО, рассчитанными методом B3LYP/aug-cc-pVTZ (длина связи $r_c(\text{O1-N2})$ 1.458(2) и 1.470 Å; длина связи $r_c(\text{O1-N5})$ 1.366(3) и 1.347 Å; длина связи $r_c(\text{N2-C3})$ 1.336(3) и 1.339 Å).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица S1. Декартовы координаты атомов в молекуле дицианофуроксана, полученные на уровне теории CCSD(T)/6-31G(d,p)

Table S1. Cartesian coordinates of atoms in the DCFO molecule obtained at the level of the CCSD(T)-31G(d,p) theory

№	Symbol	X	Y	Z
1	O	1.0630	-1.6922	0.0
2	N	1.4296	-0.2798	0.0
3	C	0.2732	0.3759	0.0
4	C	-0.7800	-0.5742	0.0
5	N	-0.2976	-1.7930	0.0
6	O	2.5878	0.0245	0.0
7	C	0.2018	1.7728	0.0
8	N	0.1196	2.9355	0.0
9	C	-2.1677	-0.3032	0.0
10	N	-3.3028	-0.0472	0.0

Table S2. Декартовы координаты атомов в молекуле дицианофуросана, полученные на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p)**Table S2.** Cartesian coordinates of atoms in the DCFO molecule obtained at the level of the B3LYP/6-31G(d,p) theory

№	Symbol	X	Y	Z
1	O	-1.81695	-0.83540	0.0
2	N	-1.34222	0.56103	0.0
3	C	0.0	0.47737	0.0
4	C	0.32868	-0.91407	0.0
5	N	-0.74964	-1.66405	0.0
6	O	-2.15078	1.45395	0.0
7	C	0.82413	1.62158	0.0
8	N	1.51834	2.55455	0.0
9	C	1.63809	-1.47669	0.0
10	N	2.71587	-1.90832	0.0

Table S3. Декартовы координаты атомов в молекуле дицианофуросана, полученные на уровне теории MP2/cc-pVTZ**Table S3.** Cartesian coordinates of atoms in the DCFO molecule obtained at the level of the MP2/cc-pVTZ theory

№	Symbol	X	Y	Z
1	O	-1.81233	-0.89477	0.0
2	N	-1.34771	0.58627	0.0
3	C	0.0	0.46095	0.0
4	C	0.33496	-0.90095	0.0
5	N	-0.75514	-1.67493	0.0
6	O	-2.15711	1.46346	0.0
7	C	0.81982	1.60597	0.0
8	N	1.50816	2.55741	0.0
9	C	1.64067	-1.45056	0.0
10	N	2.73510	-1.87474	0.0

Вклад авторов

И.Н. Колесникова – общее руководство, постановка задач исследования, проведение квантово-химических расчетов, написание текста статьи;

Н.В. Лобанов – анализ литературных источников, написание текста статьи, проведение квантово-химических расчетов, оформление библиографии и иллюстративных материалов;

В.Н. Лобанов – концептуализация материалов, консультации при проведении исследования, редактирование статьи;

И.Ф. Шишков – общее руководство, постановка задач исследования, редактирование статьи.

N.V. Lobanov – analysis of literature sources, writing the text of the article, performing quantum chemical calculations, preparing bibliography and illustrative materials;

V.N. Lobanov – conceptualization of materials, consultations during the research, and editing of the article;

I.F. Shishkov – general guidance, setting research tasks, and editing the article.

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

Authors' contributions

I.N. Kolesnikova – general management, setting research tasks, performing quantum-chemical calculations, and writing the text of the article;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Мельникова С.Ф., Целинский, И.В. Производные 1,2,5-оксадиазола как энергонасыщенные соединения. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2013;21(47):25–29. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proizvodnye-1-2-5-oksadiazola-kak-energonasyschennye-soedineniya> (дата обращения: 09.12.2022).
[Mel'nikova S.F., Tselinskii I.V. 1,2,5-Oxadiazoles as energetic compounds. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2013;2 (47):25–29 (in Russ.). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proizvodnye-1-2-5-oksadiazola-kak-energonasyschennye-soedineniya> (accessed December 09, 2022).]
2. Шарнин Г.П., Фаляхов И.Ф., Юсупова Л.М., Ларионова О.А. Химия энергоемких соединений. Кн. 2. N-, O-нитросоединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, diazосоединения: учебное пособие. Казань: КНИТУ; 2011. 376 с. ISBN 978-5-7882-1200-5
[Sharnin G.P., Falyakhov I.F., Yusupova L.M., Larionova O.A. *Khimiya energoemkikh soedinenii*. Кн. 2. N-, O-nitrosoedineniya, furoksany, furazany, azidy, diazosoedineniya: uchebnoe posobie (Chemistry of Energy-Intensive Substances. V. 2. N-, O-Nitrocompounds, Furoxanes, Furazanes, Azides, Diazocompounds). Kazan: KNITU; 2011. 376 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7882-1200-5]
3. Grundmann C., Nickel G.W., Bansal R.K. Nitriloxide, XVIII¹ Das Tetramere der Knallsäure (Isocyanilsäure) und seine Derivate. (*Justus Liebigs Annalen der Chemie*) *Eur. J. Org. Chem.* 1975;19(6):1029–1050. <https://doi.org/10.1002/jlac.197519750602>
4. Johnson E.C., Bukowski E.J., Sausa R.C., Sabatini J.J. Safer and Convenient Synthesis of 3,4-Dicyanofuroxan. *Org. Process Res. Dev.* 2019;23(6):1275–1279. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00186>
5. Mel'nikova T.M., Novikova T.S., Khmel'nitskii L.I., Sheremetev A.B. Novel synthesis of 3,4-dicyanofuroxan. *Mendeleev Commun.* 2001;11(1):30–31. <https://doi.org/10.1070/MC2001v011n01ABEH001369>
6. Mott B.T., Cheng K.C.-C., Guha R., et al. A furoxan–amodiaquine hybrid as a potential therapeutic for three parasitic Diseases. *Med. Chem. Commun.* 2012;3(12):1505–1511. <https://doi.org/10.1039/C2MD20238G>
7. Wieland H. Die Polymerisation der Knallsäure. Isocyanilsäure und Erythro-cyanilsäure. VII. Mitteilung über die Knallsäure. (*Justus Liebigs Annalen der Chemie*) *Eur. J. Org. Chem.* 1925;444(1):7–40. <https://doi.org/10.1002/jlac.19254440103>
8. Parker C.O., Emmons W.D., Rolewicz H.A., McCallum K.S. Chemistry of dinitroacetonitrile: Preparation and properties of dinitroacetonitrile and its salts. *Tetrahedron.* 1962;17(1–2):79–87. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99006-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99006-4)
9. Belyakov A.V., Oskorbin A.A., Losev, V.A., Rykov A.N., Shishkov I.F., Fershtat L.L., Larin A.A., Kuznetsov V.V., Makhova N.N. The equilibrium molecular structure of 3-methyl-4-nitro- and 4-methyl-3-nitrofuroxans by gas-phase electron diffraction and coupled cluster calculations. *J. Molec. Str.* 2020;1222:128856. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128856>
10. Vogt N., Khaikin L.S., Rykov A.N., et al. The equilibrium molecular structure of 2-cyanopyridine from combined analysis of gas-phase electron diffraction and microwave data and results of *ab initio* calculations. *Struct. Chem.* 2019;30:1699–1706. <https://doi.org/10.1007/s11224-019-01393-y>
11. Khaikin L.S., Vogt N., Rykov A.N., Grikina O.E., Vogt J., Kochikov I.V., Ageeva E.S., Shishkov I.F. The equilibrium molecular structure of 3-cyanopyridine according to gas-phase electron diffraction and microwave data and the results of quantum-chemical calculations. *Mendeleev Commun.* 2018;28(3):236–238. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.05.002>
12. Khaikin L.S., Vogt N., Rykov A.N., et al. The equilibrium molecular structure of 4-cyanopyridine according to a combined analysis of gas-phase electron diffraction and microwave data and coupled-cluster computations. *Russ. J. Phys. Chem.* 2018;92(10):1970–1974. <https://doi.org/10.1134/S0036024418100102>
13. Pasinszki T., Ferguson G., Westwood N.P.C. Geometric and electronic structure of dicyanofuroxan by experiment and theory. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1996;(2):179–185. <https://doi.org/10.1039/P29960000179>
14. Pasinszki T., Westwood N.P.C. Substituted oximes and furoxans as precursors to unstable nitrile oxides. Electronic and geometric structures by ultraviolet photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy and *ab initio* calculations. *J. Mol. Struct.* 1997;408–409:161–169. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(96\)09631-7](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(96)09631-7)
15. Vass G., Dzsotján D., Lajgut G.G., Pasinszki T. Photoelectron spectroscopic investigation of the electronic structure of furoxans. *Eur. Chem. Bull.* 2012;1(1–2):22–26. URL: https://www.epa.oszk.hu/02200/02286/00001/pdf/EPA02286_European_Chemical_Bulletin_2012_01-02_Vass_Dzsotjan_Lajgut_etal.pdf
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta Jr. J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016. URL: <https://gaussian.com/g09citation/> (accessed December 09, 2022).
17. Becke D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 1988;38(6):3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988;37(2):785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Møller C., Plesset M.S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 1934;46(7):618–622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>
20. Petersson A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Al-Laham M.A., Shirley W.A., Mantzaris J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *J. Chem. Phys.* 1988;89(4):2193–2218. <https://doi.org/10.1063/1.455064>
21. Dunning Jr. T.H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989;90(2):1007–1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>

22. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Electron-Affinities of the first-row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions. *J. Chem. Phys.* 1992;96(9):6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>

23. Barnes E.C., Petersson G.A., Montgomery J.A. Jr., Frisch M.J. Martin M.L.J. Unrestricted Coupled Cluster and Brueckner Doubles Variations of W1 Theory. *J. Chem. Theory Comput.* 2009;5(10):2687–2693. <https://doi.org/10.1021/ct900260g>

Об авторах:

Колесникова Инна Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник, старший преподаватель, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1). E-mail: i_n_kolesnikova@mail.ru. Scopus Author ID 35727242600, ResearcherID L-8003-2016, <https://orcid.org/0000-0003-3513-3770>

Лобанов Николай Валерьевич, аспирант кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); младший научный сотрудник, лаборатория теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко), ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13); инженер, научно-исследовательская лаборатория электронографии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1). E-mail: lnw94@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5172-746X>

Лобанов Валерий Николаевич, ведущий инженер, лаборатория теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко), ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13). E-mail: lnwk@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9822-973X>

Шишков Игорь Фёдорович, д.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий научно-исследовательской лабораторией электронографии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1). E-mail: igormg@mail.ru. Scopus Author ID 6701850450, ResearcherID B-2528-2015, <https://orcid.org/0000-0002-1132-1905>

About the authors:

Inna N. Kolesnikova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Senior Lecturer, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia). E-mail: i_n_kolesnikova@mail.ru. Scopus Author ID 35727242600, ResearcherID L-8003-2016, <https://orcid.org/0000-0003-3513-3770>

Nikolay V. Lobanov, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Junior Researcher, Thermophysical Databases Laboratory (V.P. Glushko Thermocenter), Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (13, Izhorskaya ul., Moscow, 125412); Engineer, Gas Electron Diffraction Scientific Laboratory, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia). E-mail: lnw94@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5172-746X>

Valery N. Lobanov, Leading Engineer, Thermophysical Databases Laboratory (V.P. Glushko Thermocenter), Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (13, Izhorskaya ul., Moscow, 125412). E-mail: lnwk@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9822-973X>

Igor F. Shishkov, Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Head of the Gas Electron Diffraction Scientific Laboratory, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia). E-mail: igormg@mail.ru. Scopus Author ID 6701850450, ResearcherID B-2528-2015, <https://orcid.org/0000-0002-1132-1905>

*Поступила: 22.12.2022; получена после доработки: 28.02.2023; принята к опубликованию: 23.03.2023.
The article was submitted: December 22, 2022; approved after reviewing: February 28, 2023; accepted for publication: March 23, 2023.*