



UDC 678:543.42+544.183.25

## THE QUANTUM-CHEMICAL ASPECTS OF STRUCTURING IN THERMAL CURTIUS REARRANGEMENT MECHANISM FOR SOME ARYL- AS WELL AS HETARYLACYL AZIDES: INFLUENCE OF ACID-CATALYTIC AND SOLVATION EFFECTS OF MEDIUM

Andrey V. Tokar\*, Olga P. Chigvintseva

Dnipro State Agrarian and Economic University, S. Yefremova St., 25, Dnipro, 49009, Ukraine

Received 3 August 2025; accepted 6 January 2025; available online 23 March 2026

### Abstract

Using *ab initio* density functional method at the PBE1PBE/6-31G(d,p) level of theory, the features of the tautomeric equilibrium of open *syn*-forms for some aryl- as well as hetarylacyl azides have been investigated, which turned out to be more stable than the corresponding cyclic forms containing an oxatriazole fragment. Further analysis of individual sections for the thermal Curtius rearrangement potential energy surfaces using the model compound 2,6-dimethylpyridine-3,5-diacyl diazide as an example demonstrated the presence of a reaction pathway corresponding to the stepwise transformation of the *syn,syn*-form for the starting compound into the corresponding diisocyanate as the final reaction product. In this case, the sequential transformation of both acyl azide groups has been accompanied by intramolecular migration of the hetaryl fragment with simultaneous cleavage of the nitrogen molecule at each of the reaction stages. The results of calculations are in good agreement with data of this type obtained earlier and indicate a low sensitivity of the reaction to structural modifications of the substrate, among which the greatest contribution is made by the manifestations of the "ortho-effect" of methyl substituents in the aromatic fragment of the molecules. The overall increase in the reactivity of the studied systems is also shown under the acid catalysis conditions with simultaneous consideration of nonspecific solvation effects of the benzene solution. This approach allows for the detailed conditions of the target transformation and can be actively used to predict the behavior of related systems within the selected computational approximation.

**Keywords:** *ab initio* calculations; thermal Curtius rearrangement; activation barrier; «ortho-effect» of a substituent; acid catalysis; solvation effect.

## КВАНТОВО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ СТРУКТУРУВАННЯ У МЕХАНІЗМІ ТЕРМІЧНОГО ПЕРЕГРУПУВАННЯ КУРЦІУСА ДЕЯКИХ АРИЛ- ТА ГЕТАРИЛАЦИЛАЗИДІВ: ВПЛИВ КИСЛОТНО-КАТАЛІТИЧНИХ ТА СОЛЬВАТАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ СЕРЕДОВИЩА

Андрій В. Токар\*, Ольга П. Чигвінцева

Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49009, Україна

### Анотація

За допомогою *ab initio* методу функціоналу густини в розрахунковому наближенні PBE1PBE/6-31G(d,p) досліджені особливості таутомерної рівноваги відкритих *син*-форм деяких арил- та гетарилацилазидів, які виявилися більш стійкими за відповідні циклічні форми, які містять у своєму складі оксатриазольний фрагмент. Подальший аналіз окремих ділянок поверхонь потенційної енергії термічного перегрупування Курціуса на прикладі модельної сполуки 2,6-диметилпіридин-3,5-діацилдіазиду продемонстрував наявність реакційного шляху, що відповідає стадійному перетворенню *син,син*-форми вихідної сполуки у відповідний діізоціанат в якості кінцевого продукту реакції. Водночас послідовне перетворення обох ацилазидних груп супроводжувалося внутрішньомолекулярною міграцією гетарильного фрагменту із одночасним відщепленням молекули азоту на кожній із реакційних стадій. Результати розрахунків добре узгоджуються з даними такого типу, одержаними раніше, й свідчать про низьку чутливість реакції до структурних модифікацій субстрату, серед яких найбільший внесок становлять прояви «орто-ефекту» метильних замісників в ароматичному фрагменті молекул. Загальне зростання реакційної здатності досліджуваних систем показано також й за умов кислотного каталізу із одночасним урахуванням неспецифічних сольватаційних ефектів розчину бензену. Такий підхід дозволяє деталізувати умови перебігу цільового перетворення та може активно застосовуватись з метою прогнозування поведінки споріднених систем у межах обраного розрахункового наближення.

**Ключові слова:** *ab initio* розрахунки; термічне перегрупування Курціуса; активаційний бар'єр; «орто-ефект» замісника; кислотний каталіз; сольватаційний ефект.

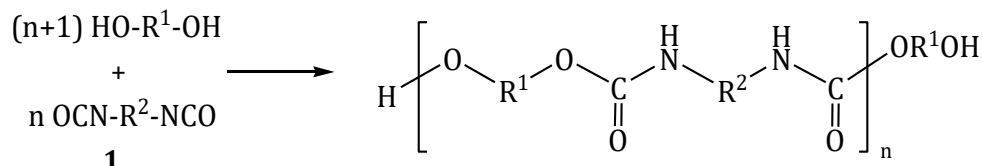
\*Corresponding author: +380677243352; e-mail: [atokar\\_2004@ukr.net](mailto:atokar_2004@ukr.net)

© 2026 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v34i1.336743

## Вступ

Перегрупування Курціуса ацилазидів є одним з ключових методів синтезу ізоціанатів, що лежать в основі промислового одержання поліуретанів [1]. Останнє базується на реакціях приєднання діізоціанатів (**1**) до ді- або триолів (схема 1):  $R^1 = \text{Alk}$ ,  $R^2 = \text{Alk}$ ,  $\text{Ar}$ .



**Scheme 1. The common synthesis of polyurethanes**  
**Схема 1. Загальний синтез поліуретанів**

Широке застосування цих реакцій у хімії поліуретанів також сприяє зацікавленості сучасних дослідників у вивченні механізму та особливостей їх перебігу. Зокрема, добре відомо, що перегрупування Курціуса, може здійснюватися як одностадійний, так й багатостадійний процес. У першому випадку розщеплення ацилазидної групи, утворення ізоціанату та звільнення молекули азоту відбувається цілком узгоджено [4–6], у другому – через карбонілнітреновий бірадикал, що в подальшому піддається мономолекулярному перегрупуванню в відповідний ізоціанат [7; 8]. Метою даної роботи є детальне теоретичне обґрунтування механізму термічного перегрупування Курціуса із деталізацією рівноважних таутомерних перетворень вихідних арил- та гетарилацилазидів, а також встановлення особливостей перебігу досліджуваного процесу в газовій фазі та середовищі бензену, в тому числі й за умов кислотного каталізу, із вивченням базових закономірностей впливу структури модельних субстратів на їх реакційну здатність за допомогою *ab initio* методів квантової хімії [9].

## Методологія обчислень

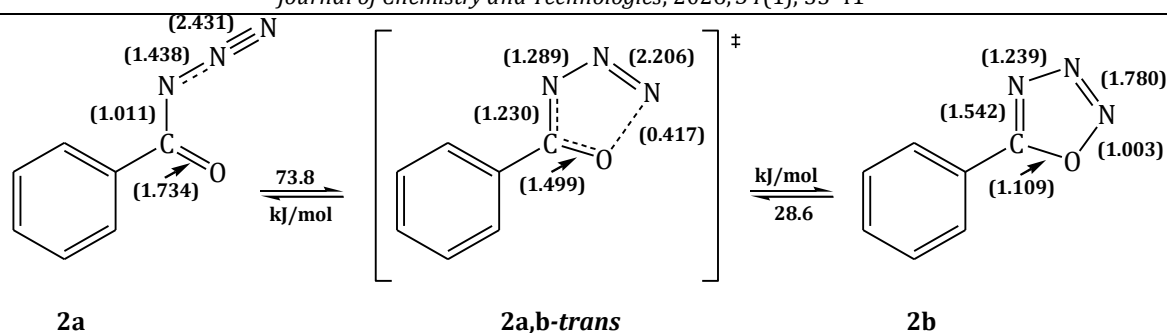
Квантово-хімічні обчислення здійснювали в розрахунковому наближенні PBE1PBE/6-31G(d,p) за допомогою програмного пакету Gaussian 09, Revision D.01 [10]. Коливальні частоти обраховували для кожної зі стаціонарних точок [11]. Водночас активаційні комплекси мали одну уявну частоту коливань, у той час як інші стаціонарні точки, зокрема реагенти, продукти та окремі інтермедіати в

поліуретани застосовують для виготовлення пінопластів, зокрема пінополіуретанів, а також покриттів, адгезивів та еластомерів. Варто зазначити, що нижчі температури плавлення поліуретанів, порівняно з найближчими структурними аналогами – поліамідами [2; 3], значною мірою спрощують їх переробку в виробі.

незбудженому енергетичному стані, мали позитивні коливальні частоти та відповідали мінімумам на досліджуваних ділянках поверхонь потенційної енергії. Активаційні параметри реакційних перетворень встановлювали для газової фази та бензенового розчину з використанням моделі поляризуючого континууму PCM [12]. Індeksi Вайберга для зв'язків розраховували за теорією натуральних зв'язуючих орбіталей NBO [13].

## Результати та їх обговорення

На початкових етапах дослідження за допомогою неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE/6-31G(d,p) нами було розглянуто особливості можливих таутомерних перетворень для базової модельної сполуки – незаміщеного фенілацилазиду. В основу такого розгляду було покладено результати попередніх квантово-хімічних визначень [14], що стосувалися в тому числі й конформаційних перетворень на базі ацилазидного угруповання та продемонстрували суттєву перевагу у відносній стійкості відкритої *син*-форми (**2a**). Однак за умов просторового зближення термінального атома Нітрогену із Оксигеном карбонільного типу, мабуть, варто очікувати на прояви додаткового зв'язування, яке на момент формування відповідного перехідного стану (**2a,b-trans**), на нашу думку, матиме найбільш вирішальне значення. Завершальним етапом цього процесу є утворення гіпотетичної структури (**2b**), що містить у своєму складі циклічний оксатриазольний фрагмент (схема 2).

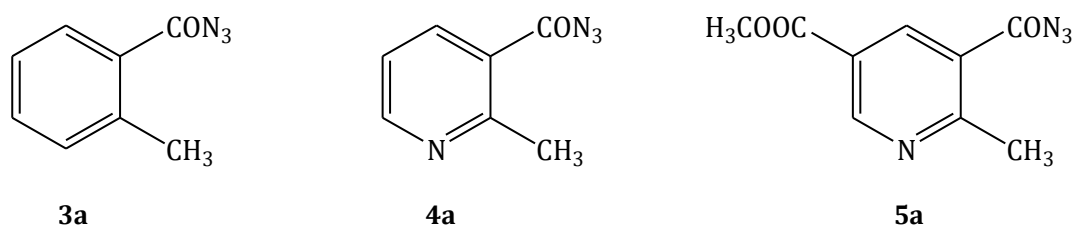


**Scheme 2. Tautomeric transformations of the model compound phenylacetyl azide with some calculated values of Wiberg bond indexes**

**Схема 2. Таутомерні перетворення модельної сполуки фенілацилазиду з деякими розрахунковими величинами індексів Вайберга для зв'язків**

Дійсно, порівняння активаційних бар'єрів взаємного перетворення форм (**2a**) та (**2b**) свідчить про більшу стабільність ациклічної структури порівняно з її циклічним антиподом, в середньому на 45.2 кДж/моль. Показовим також є порівняння розрахункових значень індексів Вайберга для окремих зв'язків у ацилазидному та оксатриазольному фрагментах досліджуваних молекул, що відтворюють порядок цих зв'язків та дозволяють встановити досягнутий рівень зв'язування між окремими атомами [15], в тому числі й на момент утворення відповідного перехідного стану (**2a,b-trans**). З цієї позиції можна з упевненістю стверджувати, що формування нового зв'язку  $-O-N<$  в умовах внутрішньомолекулярної циклізації досягається на рівні понад 40 % вже на стадії виникнення активаційного комплексу, хоча це й не сприяє додатковій

стабілізації утворюваної гетероциклічної системи переважно через невисоку міцність цього зв'язку, що характеризується одним з найменших розрахованих значень індексів Вайберга. Деякі схожих результатів вдалося досягнути також для споріднених систем (**3a-5a**), будова яких відрізняється від базового прототипу за рахунок присутності метильної групи в *орто*-положенні бензенового кільця, а також наявності атома Нітрогену піридинового типу та деяких інших замісників. До того ж варто відзначити цілковите збереження планарної геометрії для спряженого фрагменту всіх без винятку структур (схема 3), що є додатковим фактором їх стабільності. Деякі енергетичні характеристики для таутомерних перетворень, що перебігають за участю цих сполук, наведені в табл. 1.



**Scheme 3. Structure of some aryl- as well as hetarylacetyl azides**  
**Схема 3. Структура деяких арил- та гетарилацилазидів**

**Activation parameters (kJ/mol) for the tautomeric transformations of some aryl- as well as hetarylacetyl azides**

Table 1

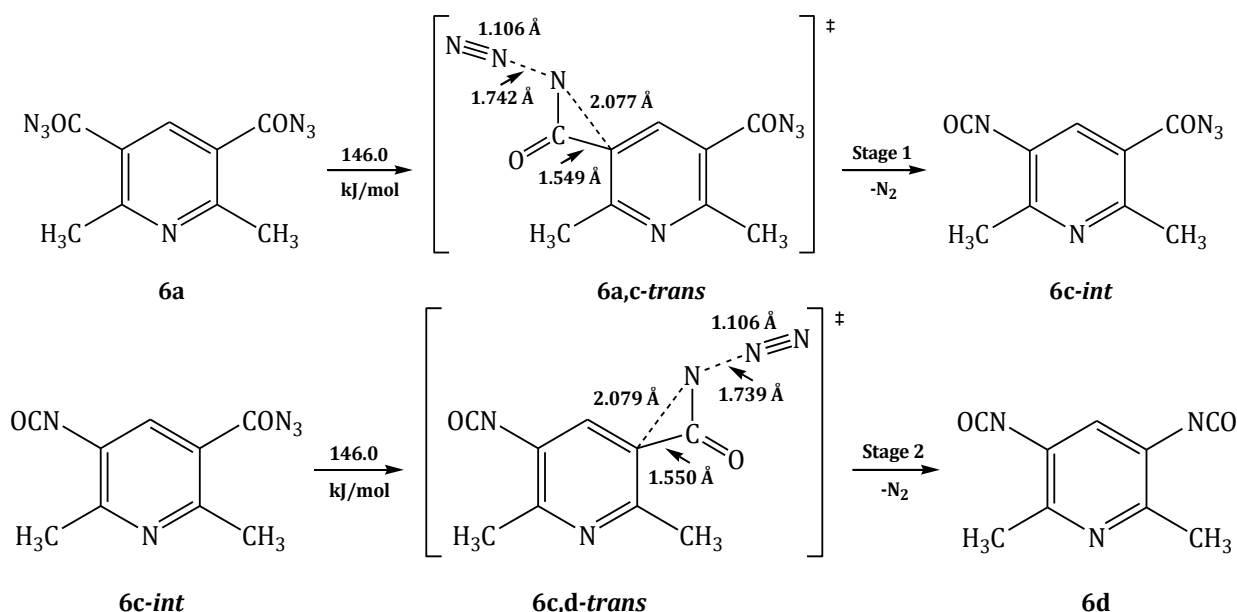
**Активаци́йні параметри (кДж/моль) для таутомерних перетворень деяких арил- та гетарилацилазидів**

Таблиця 1

No	PBE1PBE/6-31G(d,p)	
	forward	reverse
3a	72.1	28.2
4a	72.6	27.2
5a	73.7	26.5

I, хоча безпосереднє співставлення одержаних результатів між собою та отриманими раніше даними щодо таутомерної рівноваги незаміщеного фенілацилазиду (схема 2), не дозволяє зробити остаточний висновок про вплив окремих замісників в ароматичному фрагменті чи деталізувати внесок інших структурних факторів у положення досліджуваної рівноваги, останні можуть мати своє вирішальне значення вже під час обговорення механізму термічного перегрупування Курціуса, що здійснюється переважно як синхронний процес [16–20] та зазвичай завершується утворенням відповідного ізоціанату в якості кінцевого продукту реакції. З метою перевірки цього припущення нами був розглянутий вплив

структурних фрагментів на перебіг двостадійного перетворення модельної сполуки 2,6-диметилпіридин-3,5-діацилдіазиду. В якості вихідної структури було обрано відповідну *син,син*-форму (**6a**) [21], яка послідовно перетворювалася спочатку на інтермедіат (**6c-int**) із трансформацією однієї з двох наявних ацилазидних груп, а згодом й за другим аналогічним угрупованням, даючи кінцевий діізоціанат (**6d**) на заключному етапі процесу (схема 4). Варто зазначити, що підвищена увага дослідників до систем такого типу може бути пов'язана, перш за все, із їх активним застосуванням у виробництві полімерних матеріалів, а саме поліуретанів особливого призначення тощо [22].



Scheme 4. Stepwise mechanism of thermal Curtius rearrangement for 2,6-dimethylpyridine-3,5-diacyl diazide as a model compound

Схема 4. Стадійний механізм термічного перегрупування Курціуса 2,6-диметилпіридин-3,5-діацилдіазиду в якості модельної сполуки

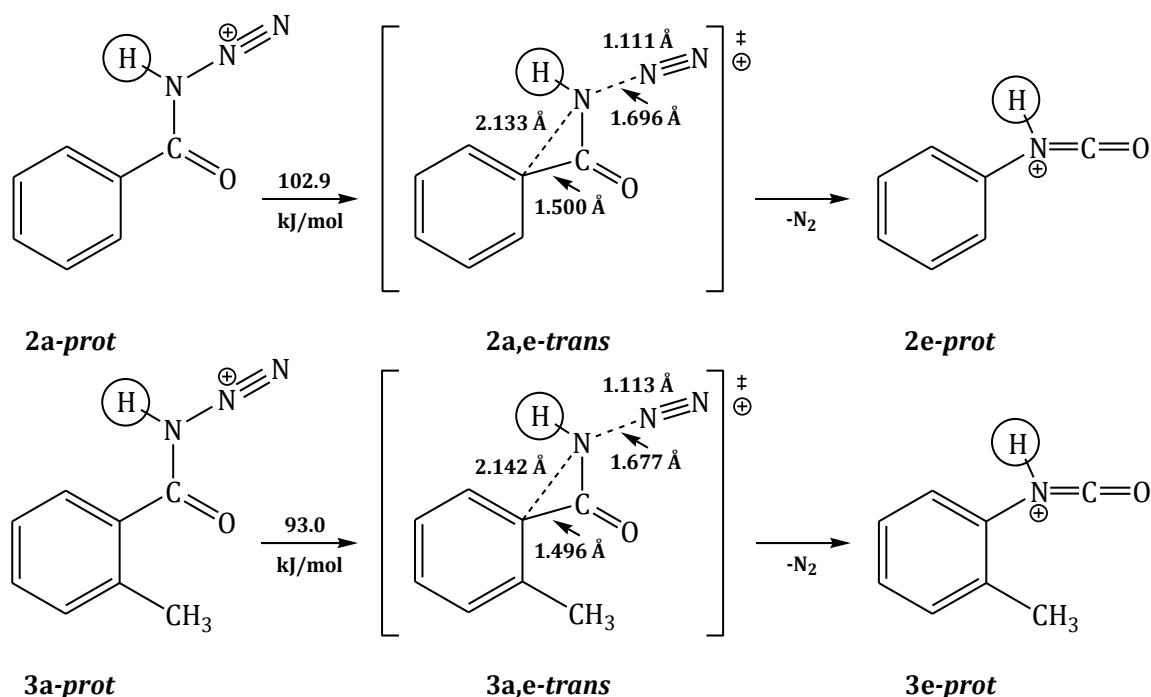
Теоретичне обґрунтування одержаних значень активаційних бар'єрів, які виявилися цілком ідентичними для обох реакційних стадій (схема 4), здійснювали шляхом вивчення споріднених перетворень на прикладі систем (**2a–5a**), що вже згадувалися раніше. Зокрема, після введення в незаміщений ароматичний фрагмент структури (**2a**) метильної групи в *орто*-положення бензенового кільця з її перетворенням на відповідну *син*-форму (**3a**) зазвичай мали справу із закономірним зменшенням енергії активації термічного перегрупування Курціуса зі 156.5 до 144.1 кДж/моль, в той час як додавання атома Нітрогену піридинового типу в *мета*-

положення арилу із переходом до структури (**4a**) навпаки, сприяло несуттєвому зростанню активаційного бар'єру досліджуваного процесу – зі 144.1 до 145.1 кДж/моль, відповідно. Поява додаткової метоксикарбонільної групи в *мета*-положенні бензенового кільця *син*-форми (**5a**) з цієї точки зору мала найменш суттєвий вплив, адже досягнутий рівень енергії активації залишався майже незмінним – 145.2 кДж/моль та водночас був найбільш близьким до цільових значень, одержаних для модельної структури (**6a**). Результати розрахунків добре узгоджуються з даними такого типу, одержаними раніше, та вказують на невисоку чутливість досліджуваного перетворення до

впливу структурних ефектів окремих замісників, за виключенням «*орто*-ефекту» метильної групи, що за цих умов становить не менше 12.4 кДж/моль.

Беручи до уваги загалом достатньо високі абсолютні значення розрахованих бар'єрів активації термічного перегрупування Курціуса, що були показані для усіх без винятку досліджуваних структур, постає питання щодо можливості підвищення реакційної здатності субстратів, наприклад за рахунок застосування кислотних агентів ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) в якості активної каталітичної складової цих систем [23; 24]. Дійсно, прояви кватернізації за наявними атомами Нітрогену азидного угруповання можуть створювати сприятливі умови для

активації відповідних реакційних центрів та потребують більш глибокого теоретичного обґрунтування. З цієї точки зору, найбільш перспективним є протонування *син*-форм (**2a**) та (**3a**), для яких найбільш імовірним напрямком приєднання протону виступає атом Нітрогену, розташований у безпосередній близькості від карбонільної групи. Водночас, можливість протонування за термінальним атомом Нітрогену азидного угруповання, на нашу думку, не спричинить жодних суттєвих змін у реакційній здатності субстратів, адже відщеплювана молекула азоту є термодинамічно стійкою та не потребує додаткової стабілізації. Результати розрахунків наведено нижче (схема 5).



Scheme 5. Concerted mechanism of thermal Curtius rearrangement for some arylacyl azides under the action of acidic catalysis

Схема 5. Синхронний механізм термічного перегрупування Курціуса деяких арилацилазидів під дією кислотного каталізу

Як свідчать одержані нами розрахункові дані, перетворення протонованої форми незаміщеного фенілацилазиду (**2a-prot**) здійснюється за синхронним механізмом через єдиний перехідний стан та завершується утворенням протонованої форми відповідного ізоціанату (**2e-prot**) в якості кінцевого продукту реакції. Варто зазначити, що енергія активації такого перетворення становить не більше 102.9 проти 156.5 кДж/моль для некаталітичного перетворення та свідчить про зменшення активаційного бар'єру принаймні на 53.6 кДж/моль. Введення

метильної групи в *орто*-положення бензенового кільця з утворенням відповідної структури (**3a-prot**) сприятиме додатковому зниженню енергетичного бар'єру термічного перегрупування Курціуса зі 102.9 до 93.0 кДж/моль (схема 5), підтверджуючи тим самим важливість внеску проявів «*орто*-ефекту» в зростання загальної реакційної здатності досліджуваних субстратів. Що стосується ацилазидних похідних піридину, то, як було показано нами раніше [14], їх конкуруюче протонування за атомом Нітрогену піридинового типу навпаки, сприяє

зростанню відповідних бар'єрів активації та свідчить на користь сповільнення перебігу досліджуваних процесів.

У світлі попереднього обговорення важливого значення набувають також окремі спроби оцінювання сольватаційних ефектів реакційного середовища [25], представленого у нашому випадку неполярним органічним розчинником бенzenом (модель поляризуючого континууму PCM). Такий вибір можна легко пояснити з точки зору значної

спорідненості досліджуваних структур до сольватуючих молекул  $C_6H_6$ , що в свою чергу забезпечує повноту відповідної міжмолекулярної взаємодії. Зокрема, вдалося оцінити ефекти сольватації у термічному перегрупуванні Курціуса для протонуваних форм вихідних арилацилазидів (**2a-prot**) та (**3a-prot**), а також їх непротонуваних різновидів (**2a**) та (**3a**) з метою безпосереднього співставлення одержаних результатів між собою (табл. 2).

Table 2

Activation parameters (kJ/mol) of thermal Curtius rearrangement for some arylacyl azides in benzene solution

Таблиця 2

Активаци́йні параметри (кДж/моль) термічного перегрупування Курціуса деяких арилацилазидів у розчині бензену			
No	PBE1PBE/6-31G(d,p)	No	PBE1PBE/6-31G(d,p)
$C_6H_6$ ( $\epsilon = 2.247$ )		$C_6H_6$ ( $\epsilon = 2.247$ )	
<b>2a</b>	150.7	<b>2a-prot</b>	110.0
<b>3a</b>	139.2	<b>3a-prot</b>	101.1

Порівняльний аналіз розрахункових даних вказує на збереження встановлених раніше закономірностей, що стосуються проявів «орто-ефекту» метильної групи, а також впливу кислотного каталізу в «інертному» розчині бензену. Так, у першому випадку спостерігається загальне зменшення відповідних бар'єрів активації в середньому на 8.9–11.5 кДж/моль, а у другому – на 38.1–40.7 кДж/моль відповідно, що в цілому свідчить про адекватне відтворення одержаних результатів у межах обраного розрахункового наближення. Такий підхід дозволяє деталізувати умови перебігу цільового перетворення та може активно застосовуватись з метою прогнозування поведінки споріднених систем із подальшим обґрунтуванням їх реакційної здатності.

## Висновки

Таким чином, наведені в роботі результати квантово-хімічних досліджень переконливо свідчать про принципову можливість застосування методів і прийомів квантової

хімії для вивчення особливостей перебігу термічного перегрупування Курціуса, в тому числі з урахуванням сольватаційних ефектів середовища, а також проявів кислотного каталізу. Одержані дані добре узгоджуються із результатами розрахунків, отриманими раніше, та вказують на невисоку чутливість реакції до структурних модифікацій субстратів, серед яких найбільший внесок належить проявам «орто-ефекту» метильних замісників у ароматичному фрагменті молекул.

## Подяки

Автори висловлюють щирі подяки Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу у здійсненні цієї роботи. При цьому одержані розрахункові дані належать виключно авторам статті, що вказує на відсутність конфлікту інтересів між установами в умовах співпраці.

## References

- [1] Maurya, A. K., de Souza, F. M., Gupta, R. K. (2023). Polyurethane and Its Composites: Synthesis to Application. In: Gupta, R. K. (ed). Polyurethanes: Preparation, Properties, and Applications. Vol. 1: Fundamentals. *ACS Symposium Series*, 1452, 1–20. Washington, DC. doi: 10.1021/bk-2023-1452.ch001
- [2] Tokar, A., Chihvintseva, O., Milosavljević, M. (2023). The Quantum-Chemical Prediction for Some NMR Spectral Parameters in Systems Based on Aromatic Polyamides. In: Karabegovic, I., Kovačević, A., Mandzuka, S. (eds). New Technologies, Development and Application VI. NT 2023. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 707, 236–241. Springer, Cham. doi: 10.1007/978-3-031-34721-4\_26
- [3] Tokar, A., Chihvintseva, O., Mirjanić, D. (2024). The Quantum-Chemical Aspects of Structuring for Some Aramide-Type Polymer Systems with Hetaryl Fragments. In: Karabegovic, I., Kovačević, A., Mandzuka, S. (eds). New Technologies, Development and Application VII. NT 2024. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 1070, 589–596. Springer, Cham. doi: 10.1007/978-3-031-66271-3\_63
- [4] Ghosh, A. K., Sarkar, A., Brindisi, M. (2018). The Curtius rearrangement: Mechanistic insight and recent

- applications in natural product syntheses. *Org. Biomol. Chem.*, 16, 2006–2027. doi: [10.1039/C8OB00138C](https://doi.org/10.1039/C8OB00138C)
- [5] Wu, Z., Zeng, X. (2022). Curtius-Type Rearrangement of Sulfinyl Azides: A Matrix Isolation and Computational Study. *J. Phys. Chem. A.*, 126(27), 4367–4375. doi: [10.1021/acs.jpca.2c02469](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02469)
- [6] McCulla, R. D., Gohar, G. A., Hadad, C. M., Platz, M. S. (2007). Computational Study of the Curtius-like Rearrangements of Phosphoryl, Phosphinyl, and Phosphinoyl Azides and Their Corresponding Nitrenes. *J. Org. Chem.*, 72(25), 9426–9438. doi: [10.1021/jo0711687](https://doi.org/10.1021/jo0711687)
- [7] Peng, X.-L., Ding, W.-L., Li, Q.-S., Li, Z.-S. (2017). Theoretical Insights into Photo-Induced Curtius Rearrangement of Chlorodifluoroacetyl Azide. *Org. Chem. Front.*, 4, 1153–1161. doi: [10.1039/C7QO00083A](https://doi.org/10.1039/C7QO00083A)
- [8] Xie, B.-B., Cui, Ch.-X., Fang, W.-H., Cui, G. (2018). Photoinduced Curtius rearrangements of fluorocarbonyl azide, FC(O)N<sub>3</sub>: a QM/MM nonadiabatic dynamics simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 19363–19372. doi: [10.1039/C8CP02651C](https://doi.org/10.1039/C8CP02651C)
- [9] Ruipérez, F. (2019). Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 38(3–4), 343–403. doi: [10.1080/0144235X.2019.1677062](https://doi.org/10.1080/0144235X.2019.1677062)
- [10] 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., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, 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., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. (2013). *Gaussian 09 (Revision D.01)*. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [11] Merrick, J. P., Moran, D., Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A.*, 111(45), 11683–11700. doi: [10.1021/jp073974n](https://doi.org/10.1021/jp073974n)
- [12] Tomasi, J. (2011). Selected features of the polarizable continuum model for the representation of solvation. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 1(5), 855–867. doi: [10.1002/wcms.54](https://doi.org/10.1002/wcms.54)
- [13] Ge, Y., Le, A., Marquino, G. J., Nguyen, P. Q., Trujillo, K., Schimelfenig, M., Noble, A. (2019). Tools for Prescreening the Most Active Sites on Ir and Rh Clusters toward C-H Bond Cleavage of Ethane: NBO Charges and Wiberg Bond Indexes. *ACS Omega*, 4(20), 18809–18819. doi: [10.1021/acsomega.9b02813](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02813)
- [14] Tokar, A. V., Chigvintseva, O. P. (2024). [Theoretical study of thermal Curtius rearrangement mechanism for some aryl- as well as hetarylacyl azides with prediction of the following cyclotrimerization progress]. *J. Chem. Technol.*, 32(4), 895–902 (in Ukrainian). doi: [10.15421/jchemtech.v32i4.310213](https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i4.310213)
- [15] Harper, L. K., Shoaf, A. L., Bayse, C. A. (2015). Predicting Trigger Bonds in Explosive Materials through Wiberg Bond Index Analysis. *ChemPhysChem*, 16(18), 3886–3892. doi: [10.1002/cphc.201500773](https://doi.org/10.1002/cphc.201500773)
- [16] Godara, S., Radhakrishnan, A., Paranjothy, M. (2020). Chemical Dynamics Simulations of Curtius Reaction of Acetyl- and Fluorocarbonyl Azides. *J. Phys. Chem. A.*, 124(32), 6438–6444. doi: [10.1021/acs.jpca.0c04366](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c04366)
- [17] Nouri, A., Zahedi, E., Ehsani, M., Nouri, A., Balali, E. (2018). Understanding the kinetics and molecular mechanism of the Curtius rearrangement of 3-oxocyclobutane-1-carbonyl azide. *Comput. Theor. Chem.*, 1130, 121–129. doi: [10.1016/j.comptc.2018.03.019](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.03.019)
- [18] Kakkar, R., Zaidi, S., Grover, R. (2009). The Curtius Rearrangement of Some Organic Azides: A DFT Mechanistic Study. *Int. J. Quantum Chem.*, 109(5), 1058–1069. doi: [10.1002/qua.21911](https://doi.org/10.1002/qua.21911)
- [19] Abu-Eittah, R. H., Hassan, W. M. I., Zordok, W. (2015). A theoretical study of the thermal Curtius rearrangement of some cinnamoyl azides using the DFT approach. *J. Struct. Chem.*, 56(4), 628–641. doi: [10.1134/S0022476615040046](https://doi.org/10.1134/S0022476615040046)
- [20] Tarwade, V., Dmitrenko, O., Bach, R. D., Fox, J. M. (2008). The Curtius Rearrangement of Cyclopropyl and Cyclopropenoyl Azides. A Combined Theoretical and Experimental Mechanistic Study. *J. Org. Chem.*, 73(21), 8189–8197. doi: [10.1021/jo801104t](https://doi.org/10.1021/jo801104t)
- [21] Taherian, R., Chahkandi, B., Zahedi, E. (2021). A comprehensive theoretical analysis of Curtius rearrangement of *syn-syn* and *syn-anti* conformers of oxalyl diazide. *J. Mol. Graphics Modell.*, 109, 108012. doi: [10.1016/j.jmgm.2021.108012](https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2021.108012)
- [22] Tokar, A. V. (2024). [Thesaurus in Polymer Chemistry]. Dnipro, Ukraine: LIRA (in Ukrainian).
- [23] Kakkar, R., Arora, R., Zaidi, S. (2017). DFT studies on the acid-catalyzed Curtius reaction: the Schmidt reaction. *Struct. Chem.*, 28(6), 1743–1756. doi: [10.1007/s11224-017-0952-9](https://doi.org/10.1007/s11224-017-0952-9)
- [24] Wolf, M. E., Vandezande, J. E., Schaefer, H. F. (2021). Catalyzed Reaction of Isocyanates (RNCO) with Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 18535–18546. doi: [10.1039/D1CP03302F](https://doi.org/10.1039/D1CP03302F)
- [25] Kishi, V., Chahkandi, B., Zahedi, E., Allameh, S. (2024). A theoretical assessment of Curtius rearrangement of malonyl azide: Molecular mechanism insight and solvent effects. *J. Mol. Liq.*, 396, 124078. doi: [10.1016/j.molliq.2024.124078](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124078)