



UDC 678:543.42+544.183.25

## THEORETICAL STUDY OF THERMAL CURTIUS REARRANGEMENT MECHANISM FOR SOME ARYL- AS WELL AS HETARYLACYL AZIDES WITH PREDICTION OF THE FOLLOWING CYCLOTRIMERIZATION PROGRESS

Andrey V. Tokar\*, Olga P. Chigvintseva

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

Received 19 August 2024; accepted 22 October 2024; available online 25 January 2025

### Abstract

With the aid of *ab initio* density functional method in the non-empirical generalized gradient approximation on the example of *syn*-conformers of aryl- as well as hetarylacyl azides, which turned out to be thermodynamically more stable than the corresponding *anti*-analogues, some areas of the potential energy surfaces have been investigated for the thermal Curtius rearrangement, which occurs according to a concerted mechanism and includes the cleavage of a nitrogen molecule under the simultaneous migration of an aromatic fragment with the corresponding isocyanate formation *in vacuo* as well as in bulk of benzene solution. The analysis of the calculated values of activation barriers showed that the introduction of a pyridine-type Nitrogen atom into the *meta*- and *para*-positions of the benzene ring practically does not affect on the  $E_{act}$  absolute values, while in the *ortho*-position such a modification of the substrate leads to only a slight decrease of it, especially in comparison with unsubstituted prototype. As for the non-catalytic cyclotrimerization processes, that can take place with the participation of obtained in the previous stage isocyanates, the only transition state corresponding to the concerted mechanism of this transformation has not been localized at all on the potential energy surface. Instead of the process takes place as stepwise and includes the sequential addition of an aryl isocyanate molecule to the dimer formed at the previous stage with the expansion of a *four*-membered ring to a *six*-membered one. The results of calculations are in good agreement with theoretical data, which have been obtained for such type modeling previously and indicating the low sensitivity of the reaction to the solvation effects of medium.

**Keywords:** *ab initio* calculations; thermal Curtius rearrangement; activation energy; polarizable continuum method; cyclotrimerization mechanism.

## ТЕОРЕТИЧНЕ ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ТЕРМІЧНОГО ПЕРЕГРУПУВАННЯ КУРЦІУСА ДЕЯКИХ АРИЛ- ТА ГЕТАРИЛАЦИЛАЗИДІВ ІЗ ПРОГНОЗУВАННЯМ ПЕРЕБІГУ ПОДАЛЬШОЇ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦІЇ

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 неемпірично узагальненому градієнтному наближенні на прикладі *син*-конформерів арил- та гетарил-ацилазидів, що виявилися термодинамічно більш стабільними за відповідні *анти*-аналоги, досліджено окремі ділянки поверхонь потенційної енергії термічного перегрупування Курціуса, що перебігає за синхронним механізмом й включає відщеплення молекули азоту із одночасною міграцією ароматичного фрагменту з утворенням відповідного ізоціанату в газовій фазі та розчині бензену. Аналіз розрахованих значень активаційних бар'єрів показав, що введення атома Нітрогену піридинового типу у *meta*- та *para*-положення бензенового кільця практично не впливає на абсолютні значення  $E_{act}$ , тоді як в *ortho*-положенні така модифікація субстрату призводить лише до невеликого їх зменшення у порівнянні з незаміщеним прототипом. Що стосується саме некаталітичних циклотримеризаційних процесів, які можуть перебігати за участю одержаних на попередній стадії ізоціанатів, то єдиний перехідний стан, що відповідає синхронному механізму цього перетворення, на поверхні потенційної енергії локалізований не був. Натомість процес перебігає стадійно й включає послідовне приєднання молекули арилізоціанату до утвореного на попередній стадії димеру із розширенням чотиричленного циклу до шестичленного. Результати розрахунків добре узгоджуються з теоретичними даними такого типу, одержаними раніше, та свідчать про низьку чутливість реакції до проявів сольватаційних ефектів середовища.

**Ключові слова:** *ab initio* розрахунки; термічне перегрупування Курціуса; енергія активації; метод поляризованого континууму; механізм циклотримеризації.

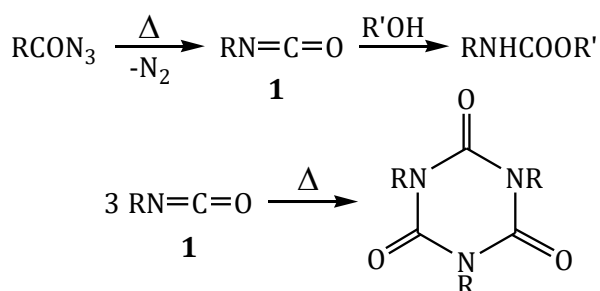
\*Corresponding author: tel: +380677243352; e-mail: [atokar\\_2004@ukr.net](mailto:atokar_2004@ukr.net)

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i4.310213

## Вступ

Термічне перегрупування Курціуса [1–3] є одним із небагатьох безфосгенних методів синтезу ізоціанатів (**1**) – основних мономерів хімії поліуретанів (схема 1). Їх структура в цілому нагадує структуру поліамідів [4; 5], оскільки обидва класи полімерів містять місткові групи CONH, хоча у поліуретанах основна мономерна ланка містить фрагмент NHCOO. Присутність додаткового атома Оксигену у основному ланцюзі збільшує його гнучкість, що призводить до зниження температур плавлення поліуретанів порівняно з відповідними поліамідами.



**Scheme 1. Thermal Curtius rearrangement to isocyanates with the following formation of urethanes or cyclotrimerization products**

**Схема 1. Термічне перегрупування Курціуса до ізоціанатів з подальшим утворенням уретанів або продуктів циклотримізації**

Серед численних реакцій ізоціанатів (**1**) чільне місце посідає їх циклотримізація [6–8], що знайшла в наш час широке практичне застосування. Інтерес щодо перетворень такого типу легко пояснюється рядом факторів, зокрема високою термо- та вогнетривкістю ізоціануратвмісних полімерних матеріалів, а також їх стійкістю до дії органічних розчинників та агресивних середовищ. Беручи до уваги все вище зазначене, метою даної роботи є детальне теоретичне обґрунтування механізму термічного перегрупування Курціуса, що перебігає у газовій фазі та середовищі неполярних органічних розчинників, зокрема бензену, з утворенням відповідних арил- та гетарилізоціанатів, здатних до подальшої циклотримізації на заключних етапах процесу, із застосуванням надійних *ab initio* методів квантової хімії [9].

## Методологія обчислень

Квантово-хімічні розрахунки здійснювали у наближенні PBE1PBE/6-31G(d,p) за допомогою пакету програм Gaussian 03, Revision E.01 [10]. Відповідні набори коливальних частот

розраховували для всіх стаціонарних точок [11]. До того ж структури перехідних станів характеризувалися наявністю однієї уявної частоти коливань, тоді як інші стаціонарні точки, зокрема передреакційні та постреакційні комплекси, інтермедіати, а також окремі ізольовані молекули у основному енергетичному стані, мали набір позитивних коливальних частот та відповідали мінімумам на поверхні потенційної енергії. Базові енергетичні характеристики реакцій встановлювали для газової фази та розчину бензену, зокрема із застосуванням сольватаційної моделі поляризуючого континууму PCM [12]. Атомні заряди розраховували у межах теорії натуральних зв'язуючих орбіталей NBO [13].

## Результати та їх обговорення

На початкових етапах дослідження за допомогою неемпірично узагальненого градієнтного наближення (функціонал PBE) розглянуто особливості конформаційних переходів базової модельної сполуки – незаміщеного фенілацилазиду, що здатний до існування у вигляді двох нециклічних форм, а саме *син*- (**2a**) та *анти*- (**2b**) із найбільш імовірним перехідним станом (**2a,b-trans**) між ними [14]. Одержані результати представлено на рис. 1. Порівняльний аналіз розрахованих значень відносних енергій цих структур свідчить про більшу стабільність відкритої *син*-форми (**2a**), переважно за рахунок планарної геометрії молекули, що забезпечує ефективно внутрішньомолекулярне спряження ацилазидної групи із розташованим у безпосередній близькості арильним фрагментом. У випадку спорідненої *анти*-форми (**2b**), яка характеризується непланарним розташуванням бічного угруповання по відношенню до бензенового кільця, відносна енергія помітно зростає й за умов відсутності замісників в арилі становить не менше 31.2 кДж/моль.

Окремої уваги заслуговує також спроба стабілізації цих систем за рахунок введення атома Нітрогену піридинового типу. Зокрема, у випадку *орто*-ізомеру додаткові взаємодії, що виникають на відстані близько 2.600 Å, можуть бути охарактеризовані переважно як електростатичні й значною мірою сприяють зростанню рівня планарності відповідної *анти*-форми (**3b**) порівняно зі структурними аналогами (**4b**, **5b**), геометрія молекул яких залишається непланарною (рис. 2).

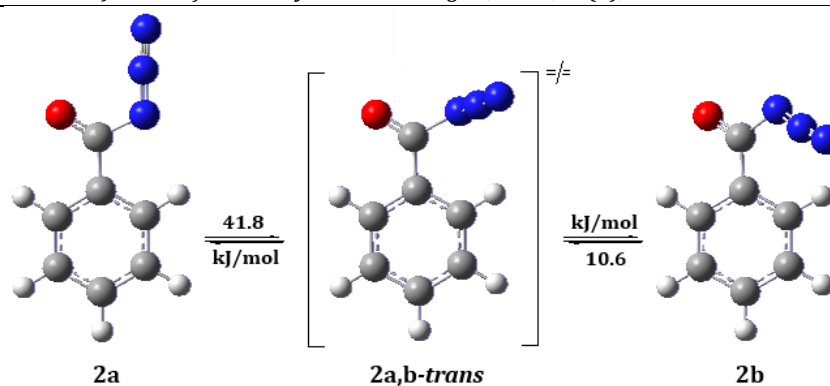


Fig. 1. Conformational transitions of the basic model compound phenylacetyl azide  
Рис. 1. Конформаційні переходи базової модельної сполуки фенілацетилазиду

Одержані результати цілком узгоджуються із закономірними змінами активаційних бар'єрів конформаційних переходів (табл. 1) та підтверджують загальноприйняті уявлення про особливості просторової будови представників цього класу сполук.

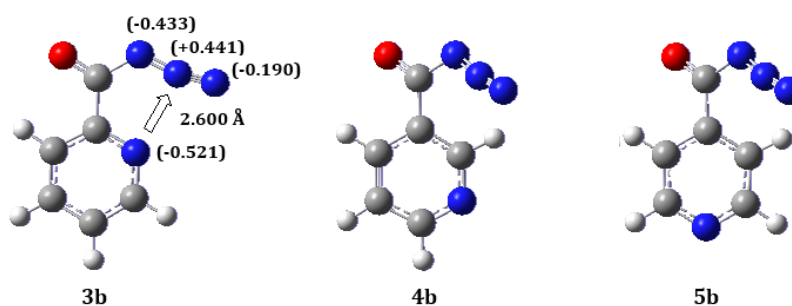


Fig. 2. Geometry of *anti*-forms for pyridylacetyl azides with the calculated NBO-charges on Nitrogen atoms for *ortho*-isomer  
Рис. 2. Геометрія *анти*-форм піридилацетилазидів із розрахованими NBO-зарядами на атомах Нітрогену *орто*-ізомеру

Activation parameters (kJ/mol) for the conformational transitions of isomeric pyridylacetyl azides

Table 1

Активаційні параметри (кДж/моль) для конформаційних переходів ізомерних піридилацетилазидів

Таблиця 1

R	PBE1PBE/6-31G(d,p)	
	<i>syn</i> → <i>anti</i>	<i>anti</i> → <i>syn</i>
<i>ortho</i> -Py	37.4	29.7
<i>meta</i> -Py	43.3	11.4
<i>para</i> -Py	44.3	13.0

З точки зору попереднього конформаційного відбору структур арилацетилазидів, у тому числі й тих, що містять гетероциклічні фрагменти, подальше дослідження термічного перегрупування Курціуса представляє значний інтерес, адже усе розмаїття вихідних конформерів створює належні умови для реалізації альтернативних механізмів здійснення цих перетворень. Пошук та деталізація особливостей реакційних шляхів внутрішньомолекулярного перегрупування неодмінно будуть пов'язані з питанням синхронного чи асинхронного (стадійного) характеру цього перетворення [15–17], що супроводжується міграцією

арильного або гетарильного фрагменту та відщепленням молекули азоту в якості побічного продукту реакції. Як свідчать одержані нами розрахункові дані, цілком синхронного механізму перегрупування варто очікувати у випадку вихідної *син*-форми (2a) модельної сполуки, причому із достатньо високими активаційними бар'єрами, що становлять не менше 156.5 кДж/моль для реакції у газовій фазі (рис. 3) та 150.7 кДж/моль у розчині бензену [ $\epsilon = 2.247$ , розрахункове наближення РСМ-PBE1PBE/6-31G(d,p)//PBE1PBE/6-31G(d,p)]. Їх різниця фактично відповідає енергії сольватації субстратів [18] та є порівняно невеликою, що

добре узгоджується із низькою сольватаційною здатністю цього розчинника. Що стосується структурних особливостей локалізованого перехідного стану (**2a,c-trans**), то тут варто відзначити, що на момент його

утворення молекула азоту вже є цілком сформованою та легко відщеплюється на завершальному етапі процесу, формуючи відповідний ізоціанат (**2c**) в якості кінцевого продукту.

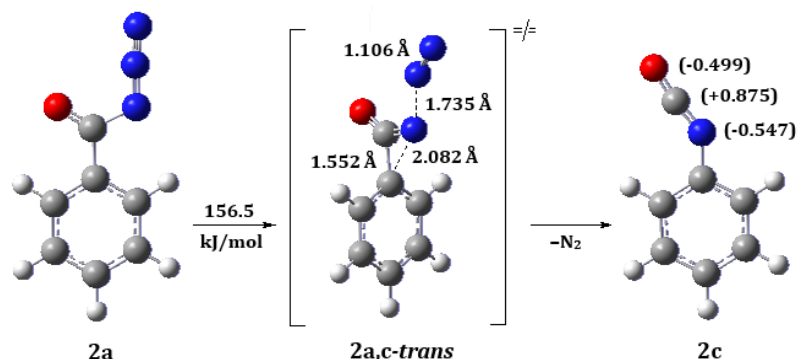


Fig. 3. Concerted mechanism of thermal Curtius rearrangement for phenylacetyl azide with the calculated NBO-charges on atoms of isocyanate group

Рис. 3. Синхронний механізм термічного перегрупування Курціуса фенілацилазиду з розрахованими NBO-зарядами на атомах ізоціанатної групи

З метою безпосереднього співставлення одержаних результатів, той самий реакційний процес було досліджено й для *анти*-конформеру (**2b**) та показано його двостадійний характер, коли відщеплення молекули азоту завершується утворенням синглетного нітрену (**2d-int**) в якості відповідного інтермедіату. Дійсно, частки такого типу можуть виникати в умовах фото- або термохімічної деструкції з подальшою можливістю переходу у збуджені стани, які часто характеризують як триплетні [19; 20].

Активаційні бар'єри відщеплення молекулярного азоту від структури незаміщеного фенілацилазиду в нашому випадку становили 149.3 кДж/моль для газової фази (рис. 4) та 147.8 кДж/моль для розчину бензену. Цю стадію з упевненістю можна вважати лімітуючою по відношенню до загальної швидкості досліджуваного перетворення, адже подальша міграція арилу вимагатиме додаткової енергії у 72.0 або навіть 69.0 кДж/моль за тих самих умов, відповідно.

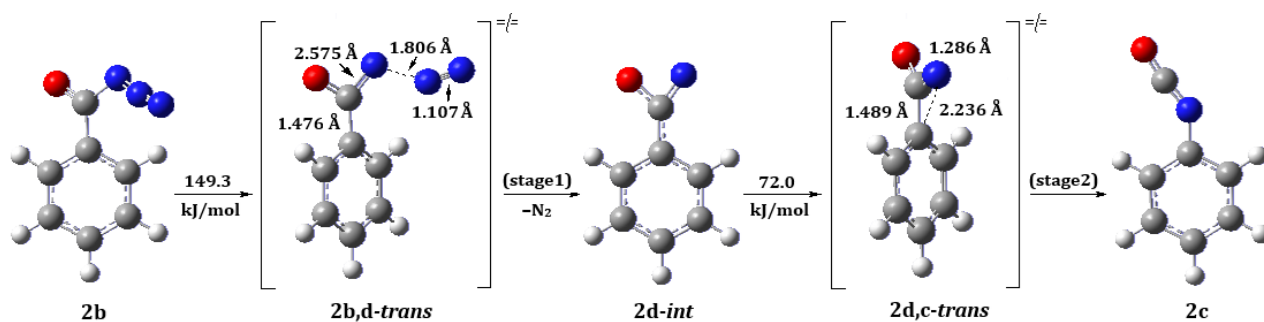


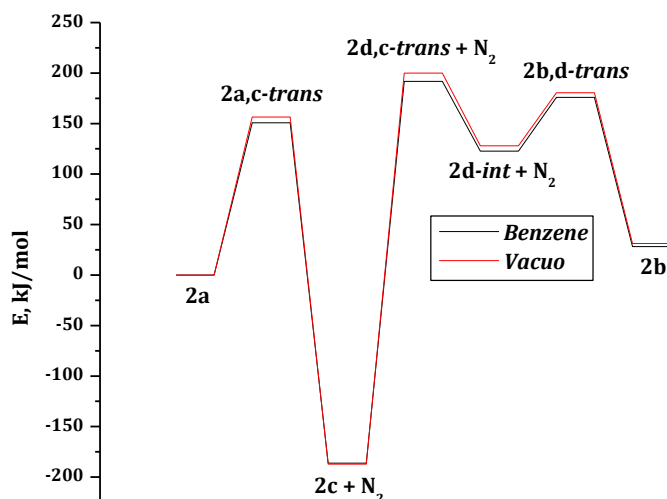
Fig. 4. Stepwise mechanism of thermal Curtius rearrangement for phenylacetyl azide as a model compound  
Рис. 4. Стадійний механізм термічного перегрупування Курціуса фенілацилазиду як модельної сполуки

Подальше варіювання структури субстратів під час визначення впливу базових структурних фрагментів на енергетичні параметри досліджуваного процесу здійснювалося за синхронним механізмом [21; 22]. Перевагою останнього над стадійним перетворенням є різниця відповідних активаційних бар'єрів, що становить від 64.8 до 66.1 кДж/моль в залежності від оточуючого середовища [23; 24]. Одержані результати представлено у вигляді профілів поверхні

потенційної енергії системи (схема 2). Водночас варто зазначити, що заміна фенільного фрагменту на піридиновий призводить до невеликого зменшення енергії активації, проте лише у випадку *орто*-ізомеру – 153.2 та 148.8 кДж/моль (табл. 2). Для *мета*- та *пара*-аналогів ці параметри мало відрізняються один від одного та наближаються за своїми абсолютними значеннями до аналогічних величин, одержаних для незаміщеного фенілацилазиду.

Деякий інтерес з цієї точки зору може становити також явище кватернізації за атомом Нітрогену піридинового типу, що неодмінно сприятиме перерозподілу електронної густини у гетарильному фрагменті молекул. Дійсно, за таких умов посилення електрооакцепторного характеру арилу в цілому викликати збільшення

енергії активації, особливо для *орто*-ізомеру. У той самий час можливість протонування за атомами Нітрогену ацилазидної групи, на нашу думку, не спричинить будь-яких суттєвих змін у реакційній здатності субстратів, адже відщеплювана молекула азоту є термодинамічно стійкою та не потребує додаткової стабілізації (рис. 5).



Scheme 2. The potential energy surface profiles for thermal Curtius rearrangement of phenylacetyl azide *in vacuo* as well as benzene solution

Схема 2. Профілі поверхні потенційної енергії термічного перегрупування Курціуса фенілацилазиду в газовій фазі та розчині бензену

Activation parameters (kJ/mol) of thermal Curtius rearrangement for isomeric pyridylacetyl azides

Table 2

Активаци́йні параметри (кДж/моль) термічного перегрупування Курціуса ізомерних піридилацилазидів

Таблиця 2

R	PBE1PBE/ 6-31G(d,p)		R	PBE1PBE/ 6-31G(d,p)	
	<i>in vacuo</i>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		<i>in vacuo</i>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<i>ortho</i> -Py	153.2	148.8	<i>ortho</i> -PyH <sup>+</sup>	166.9	160.7
<i>meta</i> -Py	156.2	151.1	<i>meta</i> -PyH <sup>+</sup>	161.5	157.4
<i>para</i> -Py	156.3	151.4	<i>para</i> -PyH <sup>+</sup>	158.5	155.6

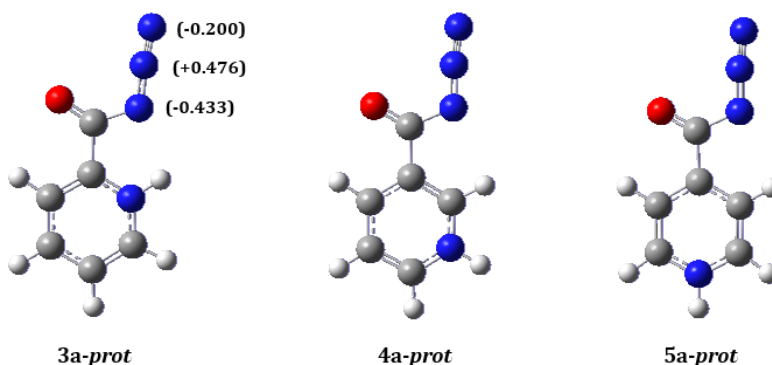


Fig. 5. Geometry of protonated *syn*-forms for pyridylacetyl azides with the calculated NBO-charges on Nitrogen atoms for *ortho*-isomer

Рис. 5. Геометрія протонуваних *син*-форм піридилацилазидів із розрахованими NBO-зарядами на атомах Нітрогену *орто*-ізомеру

Поряд із вивченням реакційного механізму термічного перегрупування Курціуса, значний інтерес становить також дослідження процесу циклотримеризації ізоціанатів, що виступають у ролі кінцевих продуктів цього перетворення. Добре відомо, що електронна густина у NCO-групі розподілена таким чином, що атоми Нітрогену та Оксигену мають електронодонорні, а Карбон – електроноакцепторні властивості. Дійсно, квантово-хімічні розрахунки розподілу атомних зарядів у молекулах ізоціанатів переконливо свідчать про те, що атом Нітрогену несе на собі навіть більший негативний заряд, ніж атом Оксигену (рис. 3), що у свою чергу визначає реакційну здатність цих молекул по відношенню одна до одної.

У межах даної роботи нами було досліджено ділянку поверхні потенційної енергії

некаталітичної циклотримеризації на прикладі незаміщеного фенілізоціанату. Такі перетворення можуть мати місце за температури близько 373 °K навіть за умов відсутності каталітичних систем, хоча й перебігають достатньо повільно. Аналіз структури локалізованих перехідних станів (рис. 6) показав, що циклодимеризація носить переважно синхронний характер, тоді як циклотримеризаційний процес здійснюється шляхом приєднання додаткової молекули ізоціанату до утвореного на попередній стадії димеру з розширенням чотиричленного циклу до шестичленного. Водночас перехідний стан, що відповідає синхронному механізму циклотримеризації, на поверхні потенційної енергії локалізований не був.

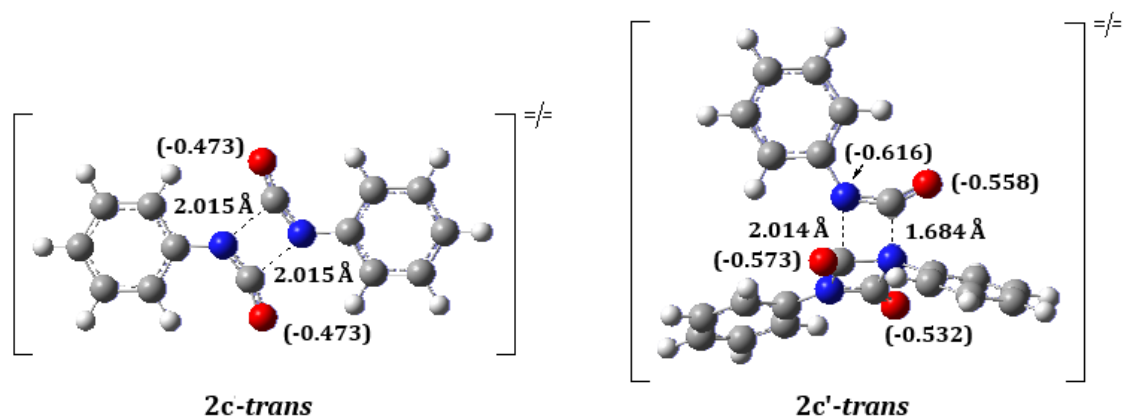


Fig. 6. Geometry of transition states for cycloaddition as well as cyclotrimerization of phenyl isocyanate with some NBO-charges on atoms

Рис. 6. Геометрія перехідних станів циклодимеризації та циклотримеризації фенілізоціанату із деякими NBO-зарядами на атомах

У цілому варто зазначити, що активаційні бар'єри цих процесів виявилися значно меншими за описані раніше, незалежно від механізму їх здійснення, й склали 94.9 кДж/моль для циклодимеризації у газовій фазі та 130.7 кДж/моль для відповідного циклотримеризаційного перетворення. Споріднені величини для розчину бензену становлять 100.7 та 133.2 кДж/моль й свідчать про принципову можливість утворення продуктів гетероциклізації в умовах термічного перегрупування Курціуса. Результати розрахунків добре узгоджуються з даними попередніх досліджень [25–27], що стосуються циклізаційних процесів, які перебігають за участю епоксидних сполук, та вказують на низьку чутливість реакції до сольватаційних ефектів розчинника.

## Висновки

Таким чином, наведені у роботі результати квантово-хімічних досліджень переконливо свідчать про принципову можливість застосування методів і прийомів квантової хімії для вивчення особливостей реакційних механізмів термічного перегрупування Курціуса, а також некаталітичних циклотримеризаційних процесів. Одержані дані добре узгоджуються із результатами розрахунків, отриманими раніше, та вказують на низьку чутливість внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій до структурних модифікацій субстратів.

## Подяки

Автори висловлюють щире подяку Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут

монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу у здійсненні цієї роботи.

## References

- [1] 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)
- [2] 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)
- [3] 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)
- [4] 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](https://doi.org/10.1007/978-3-031-66271-3_63)
- [5] Tokar, A., Chigvintseva, O. (2021). The quantum-chemical and spectral criteria for hydrogen bonding efficiency in structural analysis of aramides. *Chem. Chem. Technol.*, 15(1), 9–15. doi: [10.23939/chcht15.01.009](https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009)
- [6] Guo, Y., Muuronen, M., Lucas, F., Sijbesma, R. P., Tomović, Ž. (2023). Catalysts for Isocyanate Cyclotrimerization. *ChemCatChem*, 15(10), e202201362. doi: [10.1002/cctc.202201362](https://doi.org/10.1002/cctc.202201362)
- [7] Li, Ch., Zhao, W., He, J., Zhang, Y. (2019). Highly efficient cyclotrimerization of isocyanates by *N*-Heterocyclic Olefins under bulk condition. *Chem. Commun.*, 55, 12563–12566. doi: [10.1039/C9CC06402H](https://doi.org/10.1039/C9CC06402H)
- [8] 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)
- [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., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., 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., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A. (2004). *Gaussian 03 (Revision E.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] Glendening, E. D., Hiatt, D. M., Weinhold, F. (2024). Natural Bond Orbital Analysis of Chemical Structure, Spectroscopy, and Reactivity: How it Works. *Comprehensive Comput. Chem.*, 2, 406–421. doi: [10.1016/B978-0-12-821978-2.00077-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821978-2.00077-5)
- [14] 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)
- [15] 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)
- [16] 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)
- [17] 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)
- [18] 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)
- [19] 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)
- [20] 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)
- [21] 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)
- [22] 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)
- [23] Williams, A., Williams, J. (2003). *Free Energy Relationships in Organic and Bio-Organic Chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- [24] Anslyn, E. V., Dougherty, D. A. (2005). *Modern Physical Organic Chemistry*. Sausalito, USA: University Science.
- [25] Wu, X., Mason, J., North, M. (2017). Isocyanurate Formation During Oxazolidinone Synthesis from

- Epoxides and Isocyanates Catalysed by a Chromium(Salphen) Complex. *Chem. Eur. J.*, 23(52), 12937–12943. doi: [10.1002/chem.201702948](https://doi.org/10.1002/chem.201702948)
- [26] Tokar, A. V. (2014). The quantum-chemical investigation of *N*-cyclization reaction mechanism for epichlorohydrin aminolysis products. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 22(2), 27–30. doi: [10.15421/081418](https://doi.org/10.15421/081418)
- [27] Tokar, A. V., Petrushyna, H. O. (2018). [The quantum-chemical investigation of heterocyclization mechanism for oligomeric product of epichlorohydrin aminolysis: epoxide or the dioxane?]. *J. Chem. Technol.*, 26(2), 12–19 (in Ukrainian). doi: [10.15421/0817260202](https://doi.org/10.15421/0817260202)