

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Алифатические и ароматические С-нитросоединения широко используются при изготовлении бризантных взрывчатых веществ (ВВ), а также красителей и лекарственных препаратов. Способность разлагаться при сравнительно невысоких температурах вызывает необходимость изучения кинетики и механизма термического разложения С-нитросоединений, что позволяет определить безопасные режимы получения, эксплуатации и хранения индивидуальных ВВ и различных композиций на их основе. Результаты экспериментального изучения кинетики термического разложения являются важным источником сведений об энергиях диссоциации различных связей, а также способствуют развитию теорий мономолекулярных реакций.

В настоящее время для изучения кинетики и механизма термического распада нитросоединений достаточно широко используются квантово-химические методы, что позволило существенно расширить число обсуждаемых механизмов, уточнить и углубить трактовку результатов эксперимента. Однако на этом пути имеются достаточно серьезные нерешенные проблемы. В подавляющем большинстве теоретических работ изучение ограничивается определением энтальпии активации реакции. Однако в константу скорости мономолекулярного распада входит и предэкспоненциальный множитель (А-фактор реакции), величина которого во многом определяет конкуренцию различных альтернативных механизмов. Теоретическая оценка А-фактора реакций мономолекулярного распада нитросоединений систематически не проводилась.

Целью настоящей работы является установление основных закономерностей влияния молекулярной структуры на величину А-фактора ряда основных нерадикальных механизмов газофазного распада нитроалканов, нитроалкенов и нитроаренов, обсудить тенденции изменения и рассмотреть влияние величины $\lg A$ на конкуренцию различных механизмов первичного акта реакции..

Выбор в качестве **объектов исследования** С-нитросоединений определяется тем, что для них имеются достаточно подробные сведения по кинетике термического разложения, геометрии и колебательным спектрам молекул. Наличие экспериментальных данных позволяет постоянно корректировать результаты расчета, оценивать надежность полученных выводов.

Конкретные задачи включают в себя:

1. Разработку методов оценки предэкспоненциального множителя реакций мономолекулярного распада с учетом различных вариантов заторможенного вращения функциональных групп реакционного центра молекул.
2. Определение геометрических параметров молекул нитроалканов, нитроалкенов и нитроаренов, переходных состояний основных механизмов нерадикального распада: нитро-нитритной перегруппировки, элиминирования HNO_2 , образования нитроновых кислот и ряда других процессов; расчет барьеров вращения функциональных групп и колебательных спектров молекул и переходных состояний;
3. Расчет предэкспоненциальных множителей для указанных выше механизмов первичного акта мономолекулярного распада. Обсуждение на основе полученных в работе результатов, в также опубликованных теоретических и расчетных данных влияния величины предэкспоненциального множителя на конкуренцию различных механизмов первичного акта газофазного распада С-нитросоединений.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые разработаны алгоритмы и программы расчета асимметричного внутреннего вращения функциональных