

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение кинетики и механизма термического разложения является важным элементом исследований реакционной способности алканов и нитроалканов. Процессы термодеструкции лежат в основе ряда промышленных методов переработки углеводородов нефти и газа. Для нитроалканов, способных к самопроизвольному разложению при сравнительно невысоких температурах, изучение термического распада обеспечивает безопасные режимы их получения, а также изготовления, переработки и хранения различных композиций на основе нитроалканов. В настоящее время имеется большой массив экспериментальных данных по кинетике газофазного распада алканов и нитроалканов, который является одним из наиболее важных источников сведений об энергиях диссоциации связей в органических молекулах и энтальпиях образования органических радикалов.

Важная дополнительная информация о механизмах реакций термического разложения может быть получена с использованием современных квантово-химических методов. Для алканов и нитроалканов результаты квантово-химических исследований позволили существенно расширить число обсуждаемых механизмов, получить новые интересные сведения о влиянии молекулярной структуры на изменение в ряду аррениусовских параметров первичного акта реакции и конкуренцию различных механизмов. Вместе с тем, число теоретически изученных реакций алканов и нитроалканов ограничивается в основном небольшим числом простейших соединений. Явно недостаточно исследованы, например, процессы газофазного распада полинитроалканов. Практически неизученным остается вопрос о роли конформационных превращений в этих реакциях. Не проводилось систематическое изучение катионов и катион-радикалов нитроалканов, что затрудняет интерпретацию результатов масс-спектроскопии, которые широко используются для обсуждения механизма термического распада нитросоединений.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей влияния строения молекул на конкуренцию различных механизмов первичного акта газофазного распада некоторых алканов и нитроалканов на основе использования результатов современных квантово-химических методов.

Выбор в качестве **объектов исследования** алканов и нитроалканов определяется тем, что для них имеются достаточно подробные сведения по кинетике термического разложения, геометрии и колебательным спектрам молекул. Наличие экспериментальных данных позволяет постоянно контролировать результаты расчетов, оценивать надежность полученных результатов и выводов.

Конкретные задачи включают в себя:

1. Определение точности расчета геометрических параметров, частот колебаний и барьеров химических реакций методом B3LYP с различными наборами базисных функций.
2. Изучение основных механизмов первичного акта реакций газофазного распада алканов и нитроалканов и роли конформационных превращений в этих процессах.
3. Исследование на примере нитрометана, динитрометана (ДНМ) и тринитрометана, а так же ряда других моно- и полинитроалканов реакций образования аци-форм (нитроновых кислот) в газообразном состоянии.
4. Рассмотрение на основе полученных в работе данных и результатов эксперимента конкуренции различных механизмов первичного акта термического распада некоторых молекул и катион-радикалов нитроалканов, изучение конформационных превращений в этих реакциях.