

**Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики первичных реакций термоллиза нитроалкенов**

Бийбосунов А.

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Новосибирский государственный университет

Простые алифатические нитросоединения представляют значительный интерес как прототипы практически используемых высокоэнергетических соединений. Одна из важных задач исследования энергетических соединений состоит в определении взаимосвязи их структуры и термической стабильности, а также чувствительности к внешним воздействиям. Для решения поставленных задач необходимо знать кинетику и механизм первичных реакций термоллиза этих соединений. В свою очередь, для расчета констант скорости элементарных реакций необходимы геометрии реагентов, продуктов и переходных состояний и их термодинамические потенциалы. По причине трудности проведения экспериментов с энергетическими соединениями, высокоточные квантовохимические расчеты представляют собой прекрасную альтернативу эксперименту.

В данной работе велось исследование первичных реакций термического разложения трех изомеров нитропропена (НП) в газовой фазе. Работа преследовала две основные цели: (1) провести детальное тестирование методов теории функционала плотности, широко применяемых для изучения термохимии энергетических соединений, с помощью результатов высокоточных CCSD(T)-F12 расчетов. (2) Детально изучить канал разложения НП, протекающий через внутримолекулярное присоединение нитрогруппы, на возможность реализации которого указывает экспериментально определенное распределение продуктов термоллиза.

Были исследованы типичные для нитросоединений первичные реакции разложения: разрыв C-NO<sub>2</sub> связи, нитро-нитритная перегруппировка, изомеризация в аци-форму с последующим разложением. Было установлено, что с помощью функционала M06-2X можно наиболее точно (среднее расхождение с CCSD(T)-F12 ~ 2 ккал/моль) рассчитать геометрию и термодинамические потенциалы НП. Для одного из изомеров (1-нитропропен) реакция внутримолекулярного присоединения нитрогруппы с активационным барьером ~ 48 ккал/моль конкурирует в качестве первичного канала термоллиза с изомеризацией в аци-форму, а для другого (2-нитропропен) - с реакцией отщепления HONO.

---

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Киселев В. Г