

## Механизм распада фенилциклогексилсульфида в процессе акватермолиза

© Шамов<sup>1\*</sup> Александр Георгиевич, Гарифзянова<sup>2+</sup> Гюзель Габдульбаровна,  
Аристов<sup>3</sup> Илья Владимирович и Храпковский<sup>2,3</sup> Григорий Михайлович

<sup>1</sup> Отделение информатизации; <sup>2</sup> Кафедра катализа; <sup>3</sup> Научно-исследовательский отдел компьютерной химии. Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

<sup>2)</sup> Тел.: +7 (843) 231-89-41. E-mail: garifz@kstu.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** квантово-химический расчет, фенилциклогексилсульфид, акватермолиз, метод QM\_N3.

### Аннотация

В работе приводятся результаты теоретического изучения механизма акватермолиза фенилциклогексилсульфида (**I**), для которого есть экспериментальные данные о продуктах акватермолиза как в чистой воде, так и с использованием различных добавок, которые по разному влияют на глубину конверсии исходного вещества. Расчеты проводились с использованием 15-й версии программы Prioda и разработанного Д.Н. Лайковым полуэмпирического метода функционала плотности QM\_N3. Для поиска экстремальных точек поверхности потенциальной энергии (переходных состояний и минимумов, соответствующих реагентов и продуктов) применялась оболочка P-AutoExtremum, позволяющая в одном запуске рассчитать одну элементарную стадию химической реакции. Были определены конформации соединения для вращения циклогексильного радикала относительно связи C-SPh. Полученные результаты были сопоставлены с полученными ранее Р.М. Аминовой, Ю.В. Лысогорским и Д.А. Таюрским, которые исследовали данное соединение методами функционала плотности GGA PBE, B3LYP, wB97XD в программе Gaussian 03, а также PBE в молекулярно-динамической программе VASP. Для двух конформеров в процессах акватермолиза с участием в переходном состоянии одной молекулы воды были получены результаты, аналогичные опубликованным в упомянутой статье, но для третьего наиболее выгодным оказался синхронный одностадийный процесс, в котором продуктами реакции являются циклогексен и тиофенол. Заметим, что энтальпия активации этого процесса заметно меньше, чем у любых его альтернатив. Еще более выгодным оказался автокаталитический процесс с участием двух молекул воды, который также приводит к образованию циклогексена. По данным Катрицкого и сотрудников, циклогексен и 1-метилциклопентен обнаруживаются среди продуктов акватермолиза **I**, то есть наши результаты согласуются с экспериментом. В статье Таюрского и сотрудников был сделан вывод, что наиболее выгодным механизмом акватермолиза **I** является разрыв связи C-S, катализируемый ионом гидроксония. Этот вывод является ошибочным, так как авторы упомянутой статьи не учли затраты энергии на образование иона гидроксония.