

## Триpletные кислород-водные ассоциаты, как основные агенты автокаталитических redox-процессов. Квантово-химическое описание первичных элементарных актов горения

© Курдюков<sup>1\*+</sup> Александр Иванович, Хайрутдинов<sup>2</sup> Венер Фаилевич,  
Гумеров<sup>2\*</sup> Фарид Мухамедович, Габитова<sup>2</sup> Асия Радифовна,  
Урядов<sup>1</sup> Владимир Георгиевич, Мингалиев<sup>1</sup> Айнура Фанилович  
и Офицеров<sup>4</sup> Евгений Николаевич

<sup>1</sup> Центр новых информационных технологий; <sup>2</sup> Кафедра теоретических основ теплотехники;  
<sup>3</sup> Кафедра органической химии. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: <sup>1)</sup> (843) 231-42-30; <sup>2)</sup> (843) 231-42-11; <sup>3)</sup> (843) 231-43-81. E-mail: <sup>1)</sup> [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru); <sup>2)</sup> [gum@kstu.ru](mailto:gum@kstu.ru); <sup>3)</sup> [vguryadov@mail.ru](mailto:vguryadov@mail.ru)  
<sup>4</sup> Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия.  
Тел.: (495) 978-32-61. E-mail: [ofitser@mail.ru](mailto:ofitser@mail.ru)

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** окислительное дегидрирование, tripletный кислород-водный ассоциат, алканы, 2,3-дигидронафталин, радикальные процессы, первичные акты горения, tripletные бирадикальные ассоциаты, правило Вудворда-Гоффмана, квантово-химическое моделирование, метод DFT.

### Аннотация

Описана с использованием правила Вудворда-Гоффмана орбитальная специфика и квантово-химически промоделированы в DFT приближении взаимодействия  $^3\text{O}_2$  и  $^1\text{O}_2$ , а также tripletных кислород-водных ассоциатов с водородом, углеводородами и 2,3-дигидронафталином.

Показано, что в случае ортогонального расположения связи tripletного кислорода и простой углерод-водородной связи, взаимодействие орбиталей удовлетворяет правилам Вудворда-Гоффмана, что делает реальным прямое участие  $^3\text{O}_2$  в окислительном дегидрировании. В отношении молекулярного водорода данная логика не срабатывает в виду малого размера протона и длины Н–Н связи, по этой причине для прямого взаимодействия  $^3\text{O}_2$  с  $\text{H}_2$  переходное состояние не локализуется. Однако для прямого воздействия  $^3\text{O}_2$  на первичную С–Н связь пропана было локализовано переходное состояние соответствующее процессу радикального отрыва атома водорода от углеводорода. Также переходное состояние было локализовано для окислительного дегидрирования 2,3-дигидронафталина. В первом случае термодинамическое равновесие сдвинуто практически полностью в сторону исходного состояния с очень большим активационным барьером прямого направления реакции, во втором – наблюдается практически равновесная реакция с активационными барьерами, преодолемыми при комнатной температуре. Чрезвычайно важным является тот факт, что в обоих изученных случаях продуктами окислительного дегидрирования являются не свободные радикалы, а tripletные бирадикальные ассоциаты. Таким образом, авторами впервые были описаны элементарные акты каталитически необусловленного окислительного дегидрирования.

Также квантово-химически были изучены начальные стадии окисления в реакционных системах “кислород – вода – водород или углеводород”. Энтальпия активации прямого направления реакции в этом случае в сравнении с прямым кислородным окислением оказались на 13.88 ккал/моль больше для пропановой реакционной системы, а для обратного направления реакции – на 16.36 ккал/моль больше. Первое означает то, что прямое окислительное дегидрирование является энергетически более предпочтительным в сравнении с его гидратным направлением. Второе – то, что имеет место гидратная стабилизация гидропероксильного радикала, что может иметь большие следствия для последующих реакционных направлений с его участием.