

## **DFT исследование триплетных и синглетных элементарных актов окисления ациклических и циклических алканов, инициированных первичным взаимодействием с $^3\text{O}_2$**

© Курдюков<sup>1,3,\*+</sup> Александр Иванович, Хайрутдинов<sup>2,\*+</sup> Венер Фаилевич, Гумеров<sup>2\*</sup> Фарид Мухамедович, Габитова<sup>2</sup> Асия Раdifовна, Салихов<sup>2</sup> Ильфат Зилбиревич, Урядов<sup>3</sup> Владимир Георгиевич, Офицеров<sup>3,4</sup> Евгений Николаевич, Мингалиев<sup>1,3</sup> Айнур Фанилович и Трофимов<sup>5</sup> Алексей Владиславович

<sup>1</sup> Центр новых информационных технологий; <sup>2</sup> Кафедра теоретических основ теплотехники; 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> Научный фонд имени А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия. E-mail: [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru); [vgiryadov@mail.ru](mailto:vgiryadov@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)

<sup>5</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. ул. Косыгина, д.4. г. Москва, 119334. Россия.

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** алканы, циклоалканы, молекулярный кислород, кислород-обусловленный разрыв C–H связей, триплетные водородные комплексы, триплетные рекомбинации, триплетные трансформации, алкильные радикалы, гидропероксильный радикал, органические гидропероксиды, механизмы реакций, элементарные акты, метод DFT.

### **Аннотация**

Впервые методом DFT, с функционалом плотности B3LYP с базисным набором 6-311++g(df,p) изучены первичные стадии окисления триплетным молекулярным кислородом модельных ациклических и циклических алканов и их последующие превращения с участием триплетных и синглетных состояний.

По данным квантово-химических DFT расчётов в ходе радикального разрыва C–H связи ациклических и циклических алканов, при взаимодействии с триплетным молекулярным кислородом, равновесие практически полностью смещено в сторону исходного состояния реакционной системы. Такая энергетика первичных окислительных актов объясняет крайне низкую реакционную способность предельных алканов в сравнении с асфальтовыми структурными фрагментами, в условиях технологии СКФ экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов пропан-бутановой смесью.

Продемонстрировано, что для всех элементарных актов первичного окисления алканов, продуктом прямого направления реакции является не свободная пара радикалов, а триплетный водородный комплекс с ярко выраженной водородной связью между гидропероксильным радикалом и радикальной формой соответствующего углеводорода.

Описано новое, ранее не учитываемое экзотермическое ( $\Delta H = -29.25 - -30.77$  ккал/моль) направление реакции, соответствующее триплетной рекомбинации алкильных радикалов и гидропероксильного радикала по его кислородцентрированной части. Продуктами такой рекомбинации являются триплетные формы гидропероксидов алканов в которых имеет место достаточно разрыхлённая триплетная O---O связь с длиной 2.20-2.23 Å, что на ~0.72-0.77 Å, больше таковой в синглетном состоянии.