

## Сравнительное DFT исследование триплетных и синглетных элементарных актов окисления циклогексана и 1,3-циклогексадиена, инициированных первичным взаимодействием с $^3\text{O}_2$ в СКФ-условиях

© 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, Ганиев<sup>2</sup> Анвар Айнурович, Урядов<sup>3</sup> Владимир Георгиевич, Офицеров<sup>3,4</sup> Евгений Николаевич и Мингалиев<sup>1,3</sup> Айnur Фанилович

<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) ; [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:** алканы, циклоалканы, молекулярный кислород, кислород-обусловленный разрыв C–H связей, триплетные водородные комплексы, окислительное дегидрирование, 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 циклогексана и 1,3-циклогексадиена и последующие превращения с участием триплетных и синглетных состояний.

Показано, что при прочих равных условиях циклогексан и 1,3-циклогексадиен будут на порядки более реакционноспособными по сравнению с активностью ациклических насыщенных углеводородов в СКФ-условиях при инициировании окислительного процесса первичным взаимодействием с  $^3\text{O}_2$ , что, позволяет эффективно использовать пропан-бутановую смесь в качестве СКФ-экстрагента тяжёлых нефтей и использовать для активации этого процесса воздушную продувку.

Образующиеся в результате окислительного расщепления вторичной C–H связи циклогексана и 1,3-циклогексадиена триплетные ассоциатные комплексы, состоят из связанных водородной связью гидропероксильного радикала и циклогексильного радикала или радикала 1,3-циклогексадиена соответственно. Данные комплексы могут диссоциировать на несвязанные пары радикалов, в связи с чем, дальнейшие реакции могут протекать по триплетному или синглетному направлению.

Синглетное направление характеризуется гидратно обусловленной гидропероксид-карбонильной трансформацией, а также другими гидратно обусловленными перегруппировками.

Для триплетного направления характерно протекание триплетной перегруппировки, по своей сути являющейся триплетной рекомбинацией ассоциированных радикалов.

Ассоциатные триплетные комплексы могут являться агентами радикальной гидропероксильной и алкильной активности, а также агентами радикальной гидроксильной и алкоксильной активности.

Большинство реакций окислительного дегидрирования являются абсолютно реальными при соблюдении ряда условий, а именно, они должны проходить в СКФ-условиях, а также при наличии избытка СКФ-растворителя, необходимого для эффективного сдвига термодинамического равновесия в сторону целевых продуктов в соответствии с принципом Ле-Шателье.