

DFT исследование элементарных актов сверхкритического водного окисления на примере каталитической реакции радикальной диссоциации воды с участием модельного кластера Fe_4O_6

© Курдюков^{1,2,*+} Александр Иванович, Гумеров^{1*} Фарид Мухамедович, Габитова¹ Асия Радифовна, Зарипов¹ Зуфар Ибрагимович, Аетов¹ Алмаз Уралович, Урядов² Владимир Георгиевич, Офицеров³ Евгений Николаевич и Мингалиев² Айнур Фанилович

¹ Кафедра теоретических основ теплотехники. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-42-11. E-mail: butlerov@mail.ru

² Научный фонд имени А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-42-30. E-mail: vgiuryadov@mail.ru

³ 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

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: кластер Fe_4O_6 , радикальная диссоциация воды, сверхкритическое водное окисление, молекулярный кислород 3O_2 , пропиленгликоль, механизмы реакций, элементарные акты, метод DFT.

Аннотация

В данном сообщении детализируются аспекты реакционной способности продуктов каталитической диссоциации воды применительно к описанию природы сверхкритического водного окисления и других окислительных СКФ процессов в целом. Квантово-химически показано, что продукты, в той или иной степени, термодинамически неравновесной диссоциации воды на поверхности модельного кластера Fe_4O_6 разной мультиплетной природы могут выступать в качестве эффективных агентов взаимодействия с кислородом воздуха и органическими соединениями. На примере модельного кластера Fe_4O_6 показано, что антиферромагнитные формы оксидов железа могут активно участвовать в радикальных реакциях. Они способны легко менять мультиплетное состояние при простой хемосорбции 3O_2 на их поверхности. В сочетании со способностью воды диссоциировать на модельном кластере Fe_4O_6 , последний может легко трансформироваться в триплетную систему, что соответственно приводит к возникновению равновесной бирадикальной диссоциации воды формально даже при комнатной температуре. Гидратно-кислородные взаимодействия на поверхности кластера Fe_4O_6 приводят к генерации либо чрезвычайно реакционно-способного железо-гидропероксидного комплекса, либо гидропероксильного радикала, способного вести окислительные процессы в условиях СКФ в объёме соответствующего флюида.

Показано, что диссоциативная хемосорбция молекулы воды на кластере Fe_4O_6 , находящемся в триплетном состоянии (иницированном, например, хемосорбцией 3O_2), в отличие от гетеролитической диссоциации воды (термодинамическое равновесие которой сдвинуто в сторону молекулярной формы воды), является практически термодинамически равновесным процессом. Именно этот факт позволил нам рассматривать гидрид-гидроксильную форму триплетного кластера Fe_4O_6 в качестве одного из реальных агентов окисления пропиленгликоля на примере его первой стадии каталитического дегидрирования.