

## **DFT исследование гомолитического разрыва C–H связей алканов и реакции дегидрирования пропиленгликоля на кластерах Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NiFe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и их протонированных и гидроксильированных формах**

© Курдюков<sup>1,2,\*+</sup> Александр Иванович, Хайрутдинов<sup>1\*</sup> Венер Фаилевич, Гумеров<sup>1</sup> Фарид Мухамедович, Зарипов<sup>1</sup> Зуфар Ибрагимович, Габитова<sup>1</sup> Асия Радифовна и Аетов<sup>1</sup> Алмаз Уралович

<sup>1</sup>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

<sup>2</sup> Научный фонд им. А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NiFe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, вода, диссоциативная хемосорбция, метан, пропан, изобутан, пропиленгликоль, гомолитический разрыв C–H связей, реакции дегидрирования, сверхкритическое водное окисление, метанол, изопропанол, механизмы реакций, элементарные акты, метод DFT.

### **Аннотация**

Приводятся результаты квантово-химического DFT исследования элементарных актов, как гидратно обусловленных каталитических трансформаций алканов на гидрид-гидроксильных формах кластеров Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NiFe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, так и процессов трансформации углеводородов на железо- и никель-оксидных кластерах не имеющих изначально гидрид-гидроксильного наполнения.

Гомолитический разрыв C–H связей алканов на гидрид-гидроксильной форме кластера Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> сопровождается образованием алкильных радикалов, способных бирадикально рекомбинации по синглетному типу. Также имеется дополнительное реакционное направление, которое представлено синглетной внутриассоциатной перегруппировкой, генерирующей спирты, находящихся в хемосорбционной связи с атомом железа кластера Fe<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Данная реакция является необратимой, протекает с большим экзотермическим эффектом 45.90 ккал/моль, достаточным для того, чтобы преодолеть хемосорбционную связь и диффундировать в объём сверхкритического флюида.

Расчётные характеристики взаимодействия алканов с железо-позиционированной гидроксильной группой свидетельствуют о том, что энергии активации прямого направления элементарных актов в гомологическом ряду: первичная и вторичная C–H связи, лежат в пределах 30.91-32.74 ккал/моль, то есть данные реакции являются мало избирательными и сильно эндотермическими, так как энергии активации обратных направлений соответствующих элементарных актов лежат в пределах 1.40-3.27 ккал/моль. Переход в гомологическом ряду от первичной и вторичной C–H связи пропана к третичной C–H связи изобутана существенно меняет активационную специфику гомолитического разрыва C–H связей. Соотносительная энергия активации прямого направления реакции уменьшается при этом примерно на 8.00 ккал/моль.

Квантово-химически исследована реакционная система с участием никель-железо-оксидного кластера NiFe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и пропана. Результатом взаимодействия этих реагентов является образование изопропилового спирта (пропан-2-ола), находящегося в хемосорбционной связи с атомом никеля кластера NiFe<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Данная реакция является необратимой и протекает с большим экзотермическим эффектом 50.95 ккал/моль. Энергетика данного процесса качественно совпадает с активационными характеристиками второй стадии трансформации метана на кластере Fe<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, однако в данном случае реакция является одностадийной.

Отмечается, что при проведении различных экстракционных СКФ процедур, например, при очистке и регенерации никель- и железо-оксидных катализаторов, необходимо иметь в виду, что использование пропан-бутановой смеси в качестве сверхкритического флюида может сопровождаться насыщением его более тяжёлыми углеводородами линейного и разветвлённого строения и спиртами. Однако в реальных технологических СКФ процессах реально подобрать оптимальный температурный и проточный режим, минимизирующий этот эффект.

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Курдюков А.И., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М.,  
Зарипов З.И., Габитова А.Р. и Аетов А.У.

При наличии предреакционного комплекса с участием водородной связи гидроксильной группы исходного пропиленгликоля и междоузловатого атома кислорода (Fe–O–Fe) кластера Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, возможной становится одностадийная реакция с продуктом окисления – 1-гидроксипропан-2-ола.

Железо-оксидный кластер Fe<sub>4</sub>O<sub>6</sub> с четырёх координированными центрами железа, имеющими связанную гидроксильную группу с каждым из них взаимодействует с пропиленгликолем с образованием 1-гидроксипропан-2-ола, а окислительными центрами являются кластерные подструктуры Fe–OH и Fe–O–Fe. При этом продуктом реакции в кластерной части является хемосорбированная на железном центре молекула воды и хемосорбированный на подструктуре Fe–O–Fe атом водорода. Данная реакция является чрезвычайно экзотермичной (Q = 62.55 ккал/моль) и обладает весьма низким значением энергии активации для прямого направления реакции.

На примере описанных гетерогенных гидратно-диссоциативных эффектов с участием металл-оксидных поверхностей и простых или функционализированных алканов, можно видеть, что именно протонированные и гидроксильные формы металл-оксидных поверхностей ответственны за элементарные акты, относящиеся к сверхкритическому водному окислению.