

DFT исследование реакции дегидрирования пропиленгликоля на максимально малом кластере координационно насыщенного гидроксильной α -формы гематита, соответствующего данным РСА

© Курдюков^{1,2,*} Александр Иванович, Гумеров^{1*} Фарид Мухамедович, Зарипов^{1*} Зуфар Ибрагимович, Габитова¹ Асия Рашифовна, Мазанов¹ Сергей Валерьевич, Аетов¹ Алмаз Уралович и Урядов² Владимир Георгиевич
¹Кафедра теоретических основ теплотехники. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 231-42-11. E-mail: butlerov@mail.ru
² Научный фонд им. А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: метод DFT, функционал плотности PBE, гематит, кластер $\text{Fe}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{38}$, реакция дегидрирования, пропиленгликоль, механизм реакции, сверхкритическое водное окисление.

Аннотация

Квантово-химически в приближении метода DFT и функционала плотности PBE оптимизирован минимальной по размерам кластер гидроксильной α -формы гематита ($\text{Fe}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}$, более общая брутто-формула: $\text{Fe}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{38}$), соответствующий данным рентгеноструктурного анализа объёмного кристалла гематита, который наиболее полно в малом объёме содержит все возможные циклические подструктуры, важные с химической точки зрения. Кластер $\text{Fe}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}$ является наиболее малой, но структурно точной кластерной моделью гематита, удобной для квантово-химических исследований.

При хемосорбции пропиленгликоля на гидроксильной синглетной поверхности гематита возможно образование водородосвязанных предреакционных комплексов. Одна водородная связь образуется между атомом водорода у вторичного углеродного атома пропиленгликоля и гидроксильной группой при атоме железа (длина водородной связи – 2.03 Å). Вторая водородная связь формируется между гидроксильной группой при вторичном атоме углерода пропиленгликоля и мостиковым кислородом гематита (длина водородной связи – 1.82 Å). Не смотря на более короткую водородную связь в данном случае следует говорить о стадии цепной инициации, в которой первичным центром инициации реакции являются реакционные центры “водород у вторичного углеродного атома пропиленгликоля – гидроксильная группа при атоме железа”, так как в переходном состоянии только данная структурная связка претерпевает значительное изменение, увеличивая длину третичной связи C–H на 1.08 Å и сокращая соответствующую водородную связь на 0.48 Å. Энтальпия активации прямого направления данного элементарного акта составила символические $\Delta H^\ddagger = 1.49$ ккал/моль, а энтальпия активации обратного направления $\Delta H^\ddagger_{-} = 52.08$ ккал/моль. При такой энергетической специфике, данная реакция является крайне экзотермичной и термодинамически неравновесной, то есть необратимой.

На примере реакции дегидрирования пропиленгликоля на гидроксильной поверхности гематита (кластер с брутто-формулой: $\text{Fe}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}$), было показано, что в случае реакций, попадающих под определение стадии цепной инициации (данное понятие было введено авторами в научную практику ранее), мультиплетное состояние реакционной системы не оказывает значительного влияния на энергетическую специфику процессов. Данная реакция, протекающая с участием паровой водной фазы в СКФ условиях и описывает реальные элементарные акты сверхкритического водного окисления (СКВО). Первичным продуктом реакции дегидрирования пропиленгликоля на гидроксильном гематите является хемосорбированный 1-гидроксипропан-2-он. Можно утверждать, что в данных условиях поверхность гематита будет представлена полностью гидроксильной формой и возможные реакции с органическими агентами необходимо рассматривать как их взаимодействие с Fe–O–Fe–O–H структурными подгруппами гематита, которые содержатся в составе поверхностного оксидного слоя нержавеющей стали змеевика СКФ реакционной зоны, а также в оксиде железа, заполняющего данный змеевик со временем в результате коррозионного процесса.