

Препаративная спиновая химия. Часть 1. DFT исследование каскадных триплетных стадий окисления ацетона в условиях СКФ

© Курдюков^{1,3,*+} Александр Иванович, Гумеров^{1,*+} Фарид Мухамедович,
Зарипов^{1,*} Зуфар Ибрагимович, Габитова¹ Асия Радифовна,
Мазанов¹ Сергей Валерьевич, Чистов² Юрий Сергеевич,
Хоменко² Андрей Александрович, Офицеров³ Евгений Николаевич

¹ Кафедра теоретических основ теплотехники; ² Кафедра машин и аппаратов химических производств. Казанский национальный исследовательский технологический университет.
ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 231-42-11.

³ Научный фонд имени А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия. E-mail: butlerov@mail.ru

⁴ 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.: +7 (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: молекулярный триплетный кислород, ацетон, окислительное дегидрирование, кислород-обусловленный разрыв C–H связей, триплетные комплексы с водородной связью, сверхкритические флюиды, механизмы триплетных реакций, каскадное триплетное окисление, SUTR-эффект, элементарные акты, механизм реакции окисления, ассоциатная парадигма, метод DFT.

Аннотация

Квантово-химически в приближении DFT метода с функционалом плотности B3LYP/6-311++G(df,p) исследована реакционная система “молекулярный триплетный кислород (³O₂) – ацетон”. В связи с тем, что ацетон является достаточно сильным акцептором, абсолютная величина энтальпии активации прямого направления реакции отрыва водорода от метильной группы триплетным кислородом оказалась довольно значительной (42.81 ккал/моль), при этом соответствующие активационные характеристики обратного направления реакции оказались в 5.3 раза меньше по абсолютной величине.

Исследовано как изменяются константы скоростей от температуры для лимитирующего первичного элементарного акта СКФ окисления ацетона в водно-воздушной среде. Константы прямого направления реакции до температуры 623 К имеют крайне низкие и низкие абсолютные значения и только при температурах 723-773 К они приобретают значимые величины (SUTR-эффект), согласно которым данная реакция протекает практически мгновенно.

Последующие окислительные трансформации имеют разветвленную каскадную триплетную природу.

Продуктом первичного эндотермического окисления ацетона является не пара радикалов, как это принято изображать в рамках общепринятого химизма реакции, а триплетный комплекс, представляющий собой ассоциатно обобществлённую триплетную систему гидропероксильного и ацетилметиленового радикалов. Данный триплетный комплекс имеет несколько реакционных направлений, два из которых являются основными и представляют собой каскадные триплетные трансформации.

В первом случае, триплетный комплекс гидропероксильного и ацетилметиленового радикалов трансформируется в ассоциатно обобществлённую триплетную систему гидроксильного и алкоксильного радикалов, связанных водородной связью, с умеренным экзотермическим эффектом ($\Delta H = -15.31$ ккал/моль). Ассоциатно связанный гидроксильный радикал в данном триплетном комплексе может крайне легко атаковать внутреннюю C–H связь метильной группы, с очень большим экзотермическим эффектом ($\Delta H = -93.63$ ккал/моль), образуя комплекс, представляющий собой ассоциатную воду и триплетно связанные подструктуры формальдегида и кетена. Последующая трансформация триплетного комплекса представляет собой чрезвычайно лёгкую диссоциацию триплетно связанных подструктур формальдегида и кетена, приводящую к обособленным формальдегиду и триплетному кетену.

Во-втором случае, триплетный комплекс ацетилметиленового и гидропероксильного радикалов посредством атаки последнего на карбонильный углерод, формирует новый триплетный комплекс, представляющий собой слабо связанные триплетно обобществлённые подструктуры, близкие к уксусной кислоте и формальдегиду. Данный тип реакции является умеренно экзотермичным ($\Delta H = -9.81$ ккал/моль), а энтальпия активации прямого направления данной реакции составила 9.53 ккал/моль. Последующий

Полная исследовательская публикация _____ Курдюков А.И., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Габитова А.Р., Мазанов С.В., Чистов Ю.С., Хоменко А.А., Офицеров Е.Н. элементарный акт приводит к разрыву символической связи триплетно обобществлённых подструктур, близких к уксусной кислоте и формальдегиду и переходу их в обособленные триплетную форму формальдегида и в синглетную форму уксусной кислоты.

Фактически, по результатам данного исследования, мы представили новый, ранее не описанный реакционный путь окисления органических веществ, основанный не на цепных радикальных реакциях, лежащих в основе механизмов горения, а на триплетных трансформациях. Для такого нового каскада триплетных трансформаций правомерно дать индивидуальное научное наименование, мы назвали обнаруженный новый механизм окисления органических веществ – каскадным триплетным окислением.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Курдюков А.И., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Габитова А.Р., Мазанов С.В., Чистов Ю.С., Хоменко А.А., Офицеров Е.Н. Препаративная спиновая химия. Часть 1. DFT исследование каскадных триплетных направлений стадий окисления ацетона в условиях СКФ. *Бутлеровские сообщения*. **2022**. Т.72. №11. С.139-152. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-11-139.

или

Alexandre I. Kourdioukov, Farid M. Gumerov, Zufar I. Zaripov, Asia R. Gabitova, Sergey V. Mazanov, Yury S. Chistov, Andrey A. Khomenko, Evgeny N. Ofitserov. Preparative spin chemistry. Part 1. DFT study of the cascade triplet pathways of acetone oxidation in the conditions of supercritical fluids. *Butlerov Communications*. **2022**. Vol.72. No.11. P.139-152. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-11-139. (Russian)