

Препаративная спиновая химия. Часть 2. DFT исследование элементарных актов каскадного триплетного окисления уксусной кислоты и конкретизация механизма генерации гидроксильного и алкоксильного радикалов

© Курдюков^{1,4**} Александр Иванович, Гумеров^{1**+} Фарид Мухамедович, Зарипов^{1*} Зуфар Ибрагимович, Габитова¹ Асия Радифовна, Гарифзянова³ Гюзель Габдульбаровна, Чистов² Юрий Сергеевич

¹ Кафедра теоретических основ теплотехники; ² Кафедра системотехники;

³ Кафедра интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами.

Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: ¹⁾ +7 (843) 231-42-11.

⁴ Научный фонд имени А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия. Тел.: ⁴⁾ +7 917 891 2622. E-mail: butlerov@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: молекулярный триплетный кислород, уксусная кислота, 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) – уксусная кислота”. Исследования проводились в рамках разработанной авторами ассоциатной парадигмы и новых методологических решений препаративной спиновой химии в отношении ранее неописанной роли спиновой специфики окислительных процессов и, в частности, триплетных водородных комплексов в большинстве окислительных процессов.

Показано, что взаимодействие ³O₂ с уксусной кислотой первоначально начинается с завязывания водородной связи CH₃C(O)OH...³O₂. После этого происходит уже внутримолекулярная атака кислородом атома водорода метильной группы ассоциата. В найденном переходном состоянии водородная связь OH...OO уже отсутствует. В связи с тем, что уксусная кислота является сильным акцептором, абсолютная величина энтальпии активации прямого направления триплетной реакции оказалась довольно значительной (46.14 ккал/моль), а активационная энергия Гиббса – ещё выше (49.83 ккал/моль), при этом соответствующие активационные характеристики обратного направления реакции оказались почти в 9 раз меньше по абсолютной величине. Промежуточным продуктом такого окислительного дегидрирования является триплетный комплекс, состоящий из карбоксиметильного и гидропероксильного радикалов, связанных между собой водородной связью. Дальнейшая трансформация данного триплетного комплекса возможна по описанному элементарному акту только в условиях высоких температур, так как начиная только с ~400 °C (673 K) наблюдается селективный SUTR эффект и константа скорости для прямого направления реакции первого порядка принимает значимые величины 0.016 с⁻¹ и выше. В последующем образуется другой триплетный комплекс, который по своей структуре представляет собой триплетную форму гидропероксильной группы 2-гидропероксиуксусной кислоты или другими словами – триплетную форму кислородосвязанных карбоксиметиленоксильного и гидроксильного радикалов. Данный триплетный комплекс трансформируется в водородосвязанный гидроксильный радикал и метиленоксильной группы в котором имеет место внутримолекулярная атака ассоциированной гидроксильной группы на карбоксильный водород, сопровождаемая разрывом C–C связи и образованием воды, диоксида углерода и триплетной формы формальдегида. Последняя реакция протекает крайне легко (активационная энергия Гиббса 8.59

Полная исследовательская публикация _____ Курдюков А.И., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Габитова А.Р., Гарифзянова Г.Г., Чистов Ю.С. ккал/моль) с сильным экзотермическим эффектом (свободная энергия реакции -41.03 ккал/моль) и является необратимой.

Таким образом, описанная последовательность триплетных трансформаций полностью соответствует определению каскадного триплетного окисления. Важным результатом нашего исследования является то, что мы впервые даём описание механизма участия ассоциированного гидроксильного радикала в окислительных процессах. Также нами впервые был изучен механизм газофазного образования обособленных гидроксильного и алкоксильного радикалов.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Курдюков А.И., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Габитова А.Р., Гарифзянова Г.Г., Чистов Ю.С. Препаративная спиновая химия. Часть 2. DFT исследование элементарных актов каскадного триплетного окисления уксусной кислоты и конкретизация механизма генерации гидроксильного и алкоксильного радикалов. *Бутлеровские сообщения*. **2023**. Т.75. №9. С.105-115. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-9-105

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Курдюков А.И., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Габитова А.Р., Гарифзянова Г.Г., Чистов Ю.С. Препаративная спиновая химия. Часть 2. DFT исследование элементарных актов каскадного триплетного окисления уксусной кислоты и конкретизация механизма генерации гидроксильного и алкоксильного радикалов. *Бутлеровские сообщения В*. **2023**. Т.6. №3. Id.15. DOI: 10.37952/ROI-jbc-RB/23-6-3-15