

Компьютерное моделирование реакции образования гидроксиацетона из пропиленгликоля с участием малого кластера гидроксированной α -формы гематита, допированного хромом ($\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$)

© Гарифзянова^{1*+} Гюзель Габдульбаровна, Давлетшин² Адель Альбертович, Курдюков³ Александр Иванович

¹ Кафедра Интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами;

² Кафедра Информационная безопасность Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

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

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: кластер $\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$, функционал плотности РВЕ, α -форма гематита допированная хромом, пропиленгликоль, реакция дегидрирования, гидроксиацетон, механизм реакции.

Аннотация

В квантово-химическом приближении метода DFT и функционала плотности РВЕ в реализации программы “Priroda 15” оптимизирован минимальный по размерам кластер с брутто-формулой $\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$, который по своему строению является гидроксированной α -формой гематита, содержащей допированный атом хрома. Данный кластер с одной стороны является изоэлектронным аналогом кластерной модели гематита, с другой стороны, из-за малого размера удобен для проведения компьютерного моделирования.

Изучена реакция образования гидроксиацетона из пропиленгликоля с участием кластера с брутто-формулой $\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$, моделирующего гидроксированную допированной атомом хрома α -форму гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Надо отметить, что гидроксиацетон образуется в результате метаболизма глюкозы и является промежуточным продуктом в некоторых метаболических путях организма, что подчёркивает важность исследований в этой области. Показано, что на гидроксированной синглетной поверхности гематита возможно образование водородосвязанных предреакционных комплексов как с участием подструктур Fe–O–Fe–O–H, так и Fe–O–Cr–O–H, которые способны катализировать дегидрирование (окисление) пропиленгликоля. Данный тип реакции является экзотермическим процессом и он термодинамически практически полностью сдвинут в сторону образования продукта реакции – гидроксиацетона. Тем не менее, если в случае реакционной системы недопированной атомом хрома энтальпия активации прямого направления реакции имеет символически малую величину (1.49 ккал/моль), то в случае реакционной системы, допированной атомом хрома она увеличивается на 29.08 ккал/моль, что свидетельствует о том, что допирование хромом дезактивирует окислительные свойства гидроксированной α -формы гематита, если реакция идёт по гидроксированной хромовой подструктуре гематита. Однако, каталитическая активность соседних железосодержащих гидроксированных подструктур гематита, при этом будет сопоставима с таковыми в недопированном хромом гематите. Показано, что изменение мультиплетности (с синглетного состояния на триплетное) в исследованной реакционной системе “гидроксированный $\alpha\text{-Cr,Fe}_2\text{O}_3$ – пропиленгликоль”, которое может спонтанно возникать, например, под действием кристаллического или внешнего электромагнитного поля, а также термоиндукции, не оказывает значимого влияния на реакционную способность исследованных систем и их специфику.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Гарифзянова Г.Г., Давлетшин А.А., Курдюков А.И. Компьютерное моделирование реакции образования гидроксиацетона из пропиленгликоля с участием малого кластера гидроксированной α -формы гематита, допированного хромом ($\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$). *Бутлеровские сообщения*. 2025. Т.84. №12. С.166-178. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-166

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Гарифзянова Г.Г., Давлетшин А.А., Курдюков А.И. Компьютерное моделирование реакции образования гидроксиацетона из пропиленгликоля с участием малого кластера гидроксильированной α -формы гематита, допированного хромом ($\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$). *Бутлеровские сообщения А.* **2025**. Т.11. №4. Id.18.

DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-166/ROI-jbc-RA/25-11-4-18

The output for citing the English online version of the article:

Guzel G. Garifzyanova, Adel A. Davletshin, Alexandre I. Kourdioukov. Computer simulation of the reaction of hydroxyacetone formation from propylene glycol with the participation of a small cluster of hydroxylated α -form of hematite doped with chromium ($\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$). *Butlerov Communications A.* **2025**. Vol.11. No.4. Id.18. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-166/ROI-jbc-A/25-11-4-18

Литература

- [1] Курдюков А.И., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Габитова А.Р., Мазанов С.В., Аетов А.У., Урядов В.Г. DFT исследование реакции дегидрирования пропиленгликоля на максимально малом кластере координационно насыщенном гидроксильированной α -формы гематита, соответствующего данным РСА. *Бутлеровские сообщения.* **2021**. Т.67. №8. С.129-139. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-8-129. [Alexandre I. Kourdioukov, Farid M. Gumerov, Zufar I. Zaripov, Asia R. Gabitova, Almaz U. Aetov, Vladimir G. Uryadov. DFT study of propylene glycol dehydrogenation reaction on the smallest cluster of coordination saturated hydroxylated α -form of hematite, corresponding to X-ray diffraction data. *Butlerov Communications B.* **2021**. Vol.2. No.3. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/21-2-3-2]
- [2] Tomáš Grygar, Petr Bezdička, Jiří Dědeček, Eduard Petrovský, Oldřich Schneeweiss. Fe_2O_3 - Cr_2O_3 system revised. *Ceramics – Silikáty.* **2003**. 47(1). P.32-39. https://www.researchgate.net/publication/279548456_Fe2O3-Cr2O3_system_revised
- [3] Иванов Б.А. Спиновая динамика антиферромагнетиков и сверхбыстрая спинтроника. *ЖЭТФ.* **2020**. Т.158. Вып.1(7). С.103-123. https://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/r_158_0103.pdf [B.A. Ivanov. Spin dynamics of antiferromagnets and ultrafast spintronics. *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* **2020**. Vol.158. Iss.1(7). P.103-123. https://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/r_158_0103.pdf (Russian)]
- [4] Ученые IBM создали элемент магнитной памяти из 12 атомов. *Новостное сообщение.* Архивировано 4 марта **2016** года. <https://www.ixbt.com/news/hard/index.shtml?15/42/70> [IBM scientists have created a magnetic memory element made of 12 atoms. *News Report.* Archived March 4, **2016**. <https://www.ixbt.com/news/hard/index.shtml?15/42/70>]
- [5] Антиферромагнетизм. *Большая Российская энциклопедия.* Дата обращения 15 декабря **2015** г. <https://bigenc.ru/c/antiferromagnetizm-23c7f6> [Antiferromagnetism. *Great Russian Encyclopedia.* Accessed December 15, **2015**. <https://bigenc.ru/c/antiferromagnetizm-23c7f6> (Russian)]
- [6] Борлаков Х.Ш. Об одном следствии из гипотезы о существовании спин-орбитальных фазовых переходов. *Физика металлов и металловедение.* **1999**. Т.88. №1. С.19-27. [H.Sh. Borlakov. On a consequence of the hypothesis of the existence of spin-orbit phase transitions. *Physics of Metals and Metal Science.* **1999**. Vol.88. No.1. P.19-27. (Russian)]
- [7] Борлаков Х.Ш., Борлакова А.Х., Биджиев А.А., Китова К.С. Теория спин-орбитального фазового перехода в ферромагнитных кристаллах, содержащих T2g-ионы. *Фундаментальные исследования.* **2015**. №7 (часть 4) С.664-668. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=38797> (дата обращения: 01.02.2026). [H.Sh. Borlakov, A.Kh. Borlakova, A.A. Bidzhiev, K.S. Kitova. Theory of spin-orbit phase transition in ferromagnetic crystals containing T2g ions. *Fundamental Research.* **2015**. No.7 (part 4) P.664-668. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=38797> (date accessed: 01.02.2026) (Russian).]
- [8] Мищенко И.Н. Развитие многоуровневых моделей магнитной динамики однодоменных частиц для описания кривых намагничивания и мёссбауэровских спектров магнитных наноматериалов. Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах. *Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Физико-технологический институт Российской академии наук. Москва.* **2016**. 125с. [I.N. Mishchenko. Development of multiscale models of magnetic dynamics of single-domain particles for describing magnetization curves and mössbauer spectra of magnetic nanomaterials. solid-state electronics, electronic components, micro- and nanoelectronics, quantum-effect devices. *PhD Thesis in Physical and Mathematical Sciences. Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences. Moscow.* **2016**. 125p. (Russian)]
- [9] Стругацкий М.Б., Скибинский К.М. Гидростатическое давление и гексагональная магнитная анизотропия гематита. *Физика твердого тела.* **2009**. Т.51. Вып.6. С.1108-1110. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2259> [M.B. Strugatsky, K.M. Skibinsky. Hydrostatic pressure and hexagonal magnetic anisotropy of hematite. *Solid State Physics.* **2009**. Vol.51. Iss.6. P.1108-1110. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2259> (Russian)]
- [10] Сафин А.Р., Никитова С.А., Кирилюка А.И., Калябин Д.В., Садовников А.В. Стремоухова П.А., Логунова М.В., Попов П.А. Возбуждение терагерцевых магнонов в антиферромагнитных

- наноструктурах: теория и эксперимент. *ЖЭТФ*. **2020**. Т.158. Вып.1(7). С.85-99. https://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/r_158_0085.pdf [A.R. Safin, Nikitova S.A., A.I. Kirilyuka, D.V. Kalyabin, A.V. Sadovnikov, P.A. Stremoukhova, M.V. Logunova, P.A. Popov. Excitation of terahertz magnons in antiferromagnetic nanostructures: Theory and experiment. *J. Exp. Theor.* **2020**. Vol.158. Iss.1(7). P.85-99. https://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/r_158_0085.pdf (Russian)]
- [11] D. Gabrielyan, D. Volkov, E. Kozlova, A. Safin, D. Kalyabin, S. Nikitov. Room-temperature spin pumping from canted antiferromagnet α -Fe₂O₃. *J. Appl. Phys.* **2024**. Vol.136. Iss.8136. 083902. DOI: 10.1063/5.0219139 ; <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/136/8/083902/3309418>
- [12] Болотин Д.Д., Максимова Е.М., Наухацкий И.А., Стругацкий М.Б. Влияние кристаллической структуры поверхности на поверхностный магнетизм гематита. *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Физико-математические науки»*. **2012**. Т.25(64). №1. С.206-211. [D.D. Bolotin, E.M. Maksimova, I.A. Naukhatsky, M.B. Strugatsky. Influence of the crystalline structure of the surface on the surface magnetism of hematite. *Scientific Notes of the V.I. Vernadsky Tauride National University. Series "Physical and Mathematical Sciences"*. **2012**. Vol.25(64). No.1. P.206-211. (Russian)]
- [13] Бучаченко А.Л. Химическая поляризация ядер и электронов. *Москва: Наука*. **1974**. 246с; Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. *Новосибирск: Наука*. **1978**. 327с. [A.L. Buchachenko. Chemical polarization of nuclei and electrons. *Moscow: Nauka*. **1974**. 246p. A.L. Buchachenko, R.Z. Sagdeev, K.M. Salikhov. Magnetic and spin effects in chemical reactions. *Novosibirsk: Nauka*. **1978**. 327p. (Russian)]
- [14] K. Shimizu, K. Tschulik, R.G. Compton. Exploring the mineral–water interface: reduction and reaction kinetics of single hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. *Chem. Sci.* **2016**. 7. P.1408-1414. DOI: 10.1039/C5SC03678J ; <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/sc/c5sc03678j>
- [15] M. Zhu, I.E. Wachs. Iron-based catalysts for the high temperature water-gas shift (ht-wgs) reaction: A review. *ACS Catal.* **2016**. 6(2). P.722-732.
- [16] S. Wagloehner, D. Reichert, D. Leon-Sorzano, P. Balle, B. Geiger, S. Kureti. Kinetic modeling of the oxidation of CO on Fe₂O₃ catalyst in excess of O₂. *J. Catal.* **2008**. 260. P.305-314.
- [17] S. Wagloehner, S. Kureti. Study on the mechanism of the oxidation of soot on Fe₂O₃ catalyst. *Appl. Catal., B*. **2012**. 125. P.158-165.
- [18] M. Mishra, D.-M. Chun. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Appl. Catal., A*. **2015**. 498. P.126-141.
- [19] Z. Yu, Y. Yang, S. Yang, Q. Zhang, J. Zhao, Y. Fang, X. Hao, G. Guan. Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review. *Carbon Resour. Convers.* **2019**. 2. P.23-34.
- [20] Z. Cheng, L. Qin, M. Guo, M. Xu, J.A. Fan, L. Fan. Oxygen vacancy promoted methane partial oxidation over iron oxide oxygen carrier in chemical looping process. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**. 18. P.32418-32428.
- [21] L. Qin, Z. Cheng, M. Guo, M. Xu, J.A. Fan, L.-S. Fan. Impact of 1% lanthanum dopant on carbonaceous fuel redox reactions with an iron-based oxygen carrier in chemical looping processes. *ACS Energy Lett.* **2017**. 2(1). P.70-74.
- [22] X. Liu, H. Wang. Hydrogen production from water decomposition by redox of Fe₂O₃ modified with single-or double-metal additives. *J. Solid State Chem.* **2010**. 183. P.1075-1082.
- [23] Орлов В.Ю., Волков Е.М., Пухова Н.Ю., Смирнова Е.А. Влияние характеристик поверхности и генезиса гематита на его активность в процессах его микробиологического восстановления. *Башкирский химический журнал*. **2012**. Т.19. №2. С.44-47. <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-harakteristik-poverhnosti-i-genezisa-gematita-na-ego-aktivnost-v-protsessah-ego-mikrobiologicheskogo-vosstanovleniya/pdf>
- [24] Huu Chuong Nguyen, Felipe Andrés Garcés-Pineda, Mabel de Fez-Febré, José Ramón Galán-Mascarós, Núria López. Non-redox doping boosts oxygen evolution electrocatalysis on hematite. *Chem. Sci.* **2020**. 11. P.2464-2471. DOI: 10.1039/C9SC05669F ; <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/sc/c9sc05669f>
- [25] D.N. Laikov. A new parametrizable model of molecular electronic structure. *Journal of Chemical Physics*. **2011**. Vol.135. No.13. P.134120. DOI: 10.1063/1.3646498
- [26] Шамов А.Г., Егоров Д.Л., Храпковский Г.М. Оболочка P-AutoExtremum(G) для автоматизации итерационного алгоритма исследования ППЭ с помощью программы Gaussian. *Бутлеровские сообщения*. **2017**. Т.52. №12. С.28-38. ROI: jbc-01/17-52-12-28 [Alexander G. Shamov, Daniil L. Egorov, Grigory M. Khrapkovsky. Shell P-AutoExtremum(G) for automation of iterative algorithm for PES research with program Gaussian. *Butlerov Communications*. **2017**. Vol.52. No.12. P.28-38. ROI: jbc-01/17-52-12-28 (Russian)]
- [27] Егоров Д.Л., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. Обработка результатов квантово-химических расчетов с помощью программы P-Analysis. *Бутлеровские сообщения*. **2016**. Т.48. №11. С.1-6. ROI: jbc-01/16-48-11-1 [Daniil L. Egorov, Alexander G. Shamov, Grigory M. Khrapkovsky. Processing of the results of quantum chemical calculations using P-Analysis Program. *Butlerov Communications*. **2016**. Vol.48. No.11. P.1-6. ROI: jbc-01/16-48-11-1 (Russian)]

- КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИАЦЕТОНА... 166-178
- [28] Программа “Chemcraft” (<http://www.chemcraft-prog.com>) [Program “Chemcraft” (<http://www.chemcraft-prog.com>)]
- [29] GaussView 6.0.16. Roy D. Dennington, Todd A. Keith, John M. Millam. *Semichem, Inc.* **2016**.
- [30] Guzel G. Garifzyanova, Adel A. Davletshin, Alexandre I. Kourdioukov. Computer simulation of the reaction of hydroxyacetone formation from propylene glycol with the participation of a small cluster of hydroxylated α -form of hematite doped with chromium ($\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$). *Butlerov Communications A.* **2025**. Vol.11. No.4. Id.18. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-166/ROI-jbc-A/25-11-4-18
- [31] Гарифзянова Г.Г., Давлетшин А.А., Курдюков А.И. Компьютерное моделирование реакции образования гидроксиацетона из пропиленгликоля с участием малого кластера гидроксильированной α -формы гематита, допированного хромом ($\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$). *Бутлеровские сообщения А.* **2025**. Т.11. №4. Id.18. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-166/ROI-jbc-RA/25-11-4-18

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-A/25-11-4-18

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-166/ROI-jbc-A/25-11-4-18

Computer simulation of the reaction of hydroxyacetone formation from propylene glycol with the participation of a small cluster of hydroxylated α -form of hematite doped with chromium ($\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$)

Guzel G. Garifzyanova,^{*+} Adel A. Davletshin, Alexandre I. Kourdioukov

¹ *Department of Intelligent Systems and Information Resource Management;* ² *Department of Information Security.*
Kazan National Research Technological University. K. Marx St., 68. Kazan, 420015.

Republic of Tatarstan. Russia.

³ *Butlerov Scientific Foundation. Bondarenko St., 33-44. Kazan, 420066. Republic of Tatarstan. Russia.*

E-mail: butlerov@mail.ru

^{*}Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: $\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$, PBE density functional, chromium-doped α -hematite, propylene glycol, dehydrogenation reaction, hydroxyacetone, reaction mechanism.

Abstract

Using the quantum chemical level of the DFT method and the PBE density functional theory, a minimal-sized cluster with the empirical formula $\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$, which is structurally a hydroxylated α -form of hematite containing a doped chromium atom, was optimized in the “Priroda 15” program. This cluster is an isoelectronic analog of the hematite cluster model, and its small size makes it convenient for computer simulation.

The reaction of hydroxyacetone formation from propylene glycol was studied using a cluster with the empirical formula $\text{Fe}_{11}\text{CrO}_{20}(\text{OH})_{18}$, which models the hydroxylated chromium-doped α -form of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). It should be noted that hydroxyacetone is formed as a result of glucose metabolism and is an intermediate product in several metabolic pathways in the body, highlighting the importance of research in this area. It has been shown that hydrogen-bonded pre-reaction complexes involving both Fe–O–Fe–O–H and Fe–O–Cr–O–H substructures can form on the hydroxylated singlet surface of hematite. These complexes are capable of catalyzing the dehydrogenation (oxidation) of propylene glycol. This type of reaction is an exothermic process and is thermodynamically almost completely biased toward the formation of the reaction product, hydroxyacetone. However, while the activation enthalpy for the forward reaction is symbolically small (1.49 kcal/mol) in the chromium-doped system, it increases by 29.08 kcal/mol in the chromium-doped system, indicating that chromium doping deactivates the oxidative properties of the hydroxylated α -form of hematite if the reaction proceeds *via* the hydroxylated chromium substructure of hematite. However, the catalytic activity of the adjacent iron-containing hydroxylated hematite substructures will be comparable to that of undoped chromium-doped hematite. It has been shown that the change in multiplicity (from singlet to triplet state) in the studied reaction system “hydroxylated $\alpha\text{-Cr,Fe}_2\text{O}_3$ – propylene glycol”, which can spontaneously occur, for example, under the influence of a crystalline or external electromagnetic field, as well as thermal induction, does not have a significant effect on the reactivity of the studied systems and their specificity.