

**ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ORGANIC MATTER TECHNOLOGY**

Научная статья

УДК 544.43:547-31

DOI: 10.26730/1999-4125-2026-1-56-64

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ «КРЕСЛО»-«ВАННА»
ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА****Пучков Сергей Вениаминович*,
Непомнящих Юлия Викторовна**

Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева

* для корреспонденции: psv.toos@kuzstu.ru

**Информация о статье**

Поступила:

03 июля 2025 г.

Одобрена после

рецензирования:

15 января 2026 г.

Принята к публикации:

12 февраля 2026 г.

Опубликована:

19 марта 2026 г.

Ключевые слова:окисление циклогексана,
циклогексанол, квантово-
химические расчеты,
конформации, «кресло»,
«ванна»**Аннотация.**

Промышленный процесс жидкофазного окисления циклогексана является важнейшей стадией в крупнотоннажных производствах мономеров для получения полиамидных волокон. Низкая селективность этого процесса обуславливает поддержание низкой степени превращения, что приводит к увеличению затрат на выделение непрореагировавшего циклогексана и его рециркуляцию. Увеличение объемов сырья для поддержания производительности при низкой степени превращения приводит к увеличению габаритов оборудования, и как следствие, капитальных затрат, амортизационных отчислений и себестоимости готовой продукции. Селективность процесса окисления циклогексана зависит от многих факторов, в том числе от скоростей превращения реагента и целевых продуктов реакции – циклогексанола и циклогексанона по последовательным и параллельным реакциям. Связь селективности процесса окисления циклогексана с реакциями конформационных переходов «кресло»-«ванна» циклогексанола, а также влияние состава конформеров на параметры процесса не изучены. Целью работы явилось изучение кинетических параметров конформационных переходов «кресло»-«ванна» циклогексанола и влияние состава конформеров спирта на селективность процесса окисления циклогексана. С применением квантово-химических методов были рассчитаны энергии активации, энтальпии и энтропии конформационных переходов «кресло»-«ванна» циклогексанола. Определены энергии Гиббса и температурные зависимости констант равновесия конформационных переходов циклогексанола. Показано, что состав конформеров циклогексанола оказывает влияние на селективность процесса окисления циклогексана. Увеличение содержания более реакционноспособных конформаций приводит к снижению селективности. Установлено, что с увеличением температуры равновесие конформационных переходов сдвигается в сторону образования более реакционноспособных конформеров, скорость превращения которых выше, что приводит к снижению селективности процесса, из чего сделан вывод о необходимости проведения процесса окисления циклогексана при возможно более низкой температуре.

Для цитирования: Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. Конформационные переходы «кресло»-«ванна» циклогексанола в процессе окисления циклогексана // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2026. № 1 (173). С. 56-64. DOI: 10.26730/1999-4125-2026-1-56-64, EDN: ZAAIFQ

Введение

Полиамидные полимеры, такие как нейлон-6 и нейлон-66, важнейшие полимерные материалы, применяющиеся в производствах тканей, нитей, канатов, кордной ткани, в производстве автомобильных покрышек, деталей машин, формованных изделий и многого другого [1, 2].

Мономером для получения нейлона-6 является капролактam, а для получения нейлона-66 – адипиновая кислота и гексаметилендиамин. Для производства этих мономеров наиболее широко используется так называемая «бензольно-окислительная» схема. Эта технология производства включает стадию жидкофазного окисления циклогексана, одним из целевых продуктов которой является циклогексанол [3-6].

Наряду с целевыми продуктами окисления циклогексана образуется большое количество побочных, таких как: моно- и дикарбоновые кислоты и их циклогексильные эфиры, ангидриды карбоновых кислот, лактоны, кетоспирты, diketоны, изомерные циклогександиолы и многие другие [7, 8]. Протекающие реакции образования побочных продуктов окисления циклогексана снижают селективность процесса. Дифференциальная и интегральная селективности по целевому продукту (C) определяется по формулам соответственно:

$$\varphi_C = \frac{\frac{1}{\nu_C} dN_C}{-\frac{1}{\nu_A} dN_A}, \quad (1)$$

$$\Phi_C = \frac{\frac{1}{\nu_C} \Delta N_C}{-\frac{1}{\nu_A} \Delta N_A}, \quad (2)$$

где ν_A и ν_C – стехиометрические коэффициенты при исходном веществе и продукте, соответственно; N_A и N_C – количество вещества реагента и целевого продукта, моль, соответственно.

Селективность сложных процессов, включающих последовательные и параллельные реакции, определяет производительность.

Связь производительности и селективности непрерывных процессов, проводимых в реакторах интегрального типа, определяется выражением:

$$G_C = \frac{\nu_C}{\nu_A} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot \Phi_C \cdot x_A}{V}, \quad (3)$$

где $F_{A,0}$ – мольный поток исходного вещества, моль·с⁻¹; x_A – степень превращения реагента; V – реакционный объем, м³.

С целью поддержания селективности процесса на уровне 80-85% окисление циклогексана проводят с низкой степенью превращения (около 5%), что приводит к снижению производительности, дополнительным затратам на выделение целевых продуктов, рециркуляции непрореагировавшего циклогексана, увеличению объемов реакционного оборудования и, как следствие, увеличению себестоимости готового продукта. Основной причиной низкой селективности процесса окисления циклогексана является окисление целевых продуктов, в том числе и циклогексанола, по последовательным реакциям со скоростями, значительно превышающими скорость окисления циклогексана [9]. Скорость химических реакций определяется как концентрациями реагирующих веществ, так и константами скоростей химических реакций. Константа скорости включает энергию активации химической реакции [10, 11]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4)$$

где k , k_0 – константа скорости химической реакции и предэкспонента, соответственно; E_a – энергия активации, кДж·моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и T – температура, К.

Так как величина энергии активации определяется энергией активированного комплекса (TS) и энергией реагентов (A) $E_a = E_{TS} - E_A$, то увеличение энергии последних приводит к снижению энергии активации и, следовательно, росту реакционной способности реагента, константы скорости химической реакции, что приводит к увеличению скорости химической реакции.

Как циклогексан, так и целевые кислородсодержащие продукты его окисления – циклогексанон и циклогексанол, могут существовать в конформациях «кресло» и «ванна» [12-15]. Энергии этих конформаций различаются и, следовательно, должны различаться их реакционные способности.

Известно, что энергия конформации «ванна» циклогексанона выше энергии конформации «кресло» на 11.3 кДж·моль⁻¹, при этом в реакциях с трет-бутилпероксильным радикалом реакционная способность конформации «ванна» более чем в 130 раз выше реакционной способности конформации «кресло» [9].

Каждая из конформаций циклогексанола, как «кресло», так и «ванна», имеют по два изомера – с аксиальным и экваториальным положением гидроксильной группы [12]. В реакциях окисления эти конформации обладают разной реакционной способностью, в соответствии с их

энергией. Поскольку возможны переходы между конформациями и, следовательно, их одновременное участие в реакциях окисления, разница в их реакционных способностях может оказывать влияние на селективность процесса окисления циклогексана. Влияние протекания реакций конформационных переходов и состава конформеров циклогексанола на селективность процесса окисления циклогексана не изучено.

Целью настоящей работы является сравнение устойчивости и реакционной способности конформаций циклогексанола, определение вероятных путей их взаимных переходов с применением квантово-химических расчетов, а также выявление влияния доли конформаций циклогексанола на селективность процесса окисления циклогексана. Актуальность темы исследования обусловлена актуальностью изучения механизмов окисления циклогексана и его кислородсодержащих производных, с целью определения путей повышения селективности промышленного процесса окисления циклогексана.

Методика расчета

При расчете энергий активации, энтальпий и энтропий реакций, оптимизацию геометрии всех структур и переходных состояний проводили методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311g++(d,p) [16-20].

Изменение энтальпий реакций рассчитывали,

как разность полных энергий продуктов и исходных веществ [18]:

$$\Delta H^\circ = E_{\text{прод}} - E_{\text{исх}} \quad (5)$$

Изменение энтропий реакции рассчитывали, как разность энтропий продуктов и исходных веществ:

$$\Delta S^\circ = S_{\text{прод}}^\circ - S_{\text{исх}}^\circ \quad (6)$$

Изменение свободной энергии реакции рассчитывали, по формуле:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

Термодинамическую константу равновесия конформационного перехода рассчитывали по формуле:

$$K^\circ = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (8)$$

Для поиска переходных состояний конформационных переходов использовали метод квадратичного синхронного транзита – QST2 Gaussian. Решением колебательной задачи подтверждено, что структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии [18]. Проведены расчеты (IRC) путей химических реакций. Энергию активации конформационного перехода рассчитывали как разность полных энергий переходного состояния E_{TS} и исходных веществ $E_{исх}$ [18]:

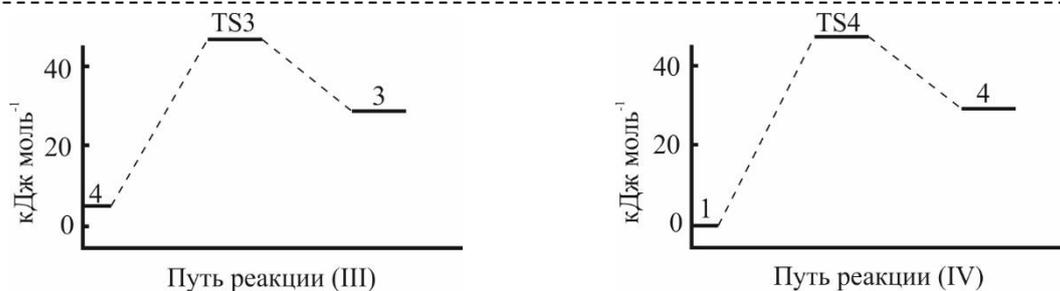


Рис. 1. Энергетические профили конформационных переходов «кресло»-«ванна» циклогексанола, рассчитанные методом 6-311g++(d,p). Энергии всех локализованных основных и переходных состояний приведены в кДж·моль⁻¹, относительно полной энергии циклогексанола в конформации «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы. Условные обозначения: 1 – циклогексанол в конформации «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы; 2 – циклогексанол в конформации «ванна» с экваториальным расположением гидроксильной группы; 3 – циклогексанол в конформации «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной группы; 4 – циклогексанол в конформации «ванна» с аксиальным расположением гидроксильной группы; TS1, TS2, TS3, TS4 – переходные состояния реакции I, II, III, IV соответственно.

Fig. 1. Energy profiles of the conformational transitions between 'chair' and 'boat' of cyclohexanol calculated using the 6-311g++(d,p) method. The energies of all localized ground and transition states are given in kJ·mol⁻¹, relative to the total energy of cyclohexanol in the 'chair' conformation with the equatorial position of the hydroxyl group. Notation: 1 – cyclohexanol in the 'chair' conformation with the equatorial position of the hydroxyl group; 2 – cyclohexanol in the 'boat' conformation with the equatorial position of the hydroxyl group; 3 – cyclohexanol in the 'chair' conformation with the axial position of the hydroxyl group; 4 – cyclohexanol in the 'boat' conformation with the axial position of the hydroxyl group; TS1, TS2, TS3, TS4 – transition states of reactions I, II, III, IV respectively.

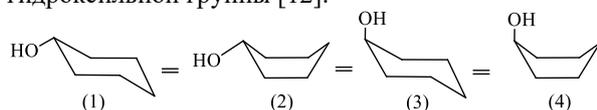
$$E_a = E_{TS} - E_{исх} \quad (9)$$

Таблица 1. Температурные зависимости констант равновесия реакций (I)-(IV)
Table 1. Temperature dependences of reactions equilibrium constant

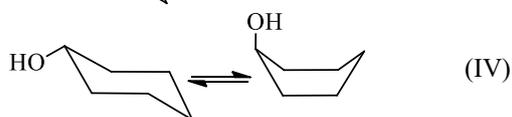
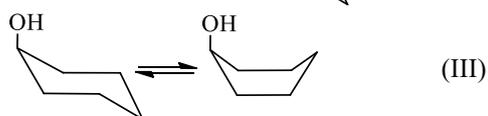
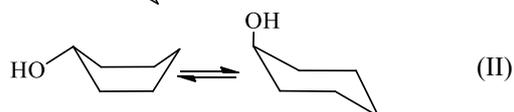
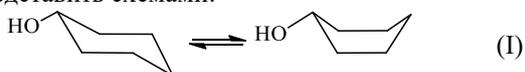
Т, К	Константы равновесия реакций			
	$K_I \cdot 10^{-3}$	$K_{II} \cdot 10^3$	$K_{III} \cdot 10^{-3}$	$K_{IV} \cdot 10^{-3}$
298	0.034	1.468	0.324	0.016
323	0.081	0.733	0.673	0.040
348	0.169	0.404	1.261	0.086
373	0.321	0.242	2.170	0.168
398	0.561	0.154	3.489	0.302
423	0.919	0.104	5.303	0.505
448	1.423	0.073	7.692	0.797

Результаты и их обсуждение

Простейшая модель, по которой циклогексанол может существовать в двух конформациях – «кресло» и «ванна», и каждая из них может существовать в виде двух изомеров с аксиальным и экваториальным положением гидроксильной группы [12].



Очевидно, что изменение положения гидроксильной группы возможно через конформационный переход «кресло»-«ванна». Наиболее вероятные пути таких конформационных переходов можно представить схемами:



Были рассчитаны полные энергии этих четырех конформаций (I-IV) и энергии активации конформационных переходов (1-4). Результаты расчетов представлены на диаграммах:

Из Рис. 1 видно, что наименьшей энергией обладает конформация (1). Энергии остальных трех конформаций выше на, кДж·моль⁻¹: 27.57 – (2); 5.35 – (3); 28.78 – (4). Энергии активации реакций, кДж·моль⁻¹: I – 44.55; II – 18.61; III – 41.72; IV – 47.03. Энтальпии реакций, кДж·моль⁻¹: I – 27.57; II – -22.22; III – 23.43; IV – 28.78.

Таким образом, из четырех конформаций циклогексанола наиболее устойчивая, и наименее реакционноспособная – конформация (1), а наименее устойчивая и наиболее реакционноспособная – конформация (4).

Вероятно, переход из (1) в (2) происходит по реакции (I). Переход из (1) в (3), очевидно, происходит через конформацию (2), последовательно по реакциям (I), (II). А (4) уже образуется из (3) по реакции (III) с энергией активации 41.72 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, для образования конформации (2) достаточно одного перехода, а конформация (4) образуется в результате трех последовательных обратимых реакций. Можно ожидать, что вероятность существования циклогексанола в конформации (2) будет выше, чем вероятность его существования в конформации (4).

Известно, что конформация циклогексанона «ванна», менее устойчивая и обладающая большей энергией, чем конформация «кресло» этого циклического кетона, является вместе с тем более реакционноспособной в реакциях с пероксильными радикалами в процессах окисления [9].

Вероятно, конформации «ванна» (2) и (4) циклогексанола будут также обладать большей реакционной способностью, чем конформации спирта «кресло» (1) и (3). При этом учитывая более высокую вероятность образования конформации (2), можно предположить, что именно она преимущественно будет подвергаться атаке пероксильными радикалами в процессах окисления.

Реакции перехода из одной конформации в другую обратимы. В системе обратимых реакций устанавливается химическое равновесие, характеризующееся константами равновесия химических реакций. Были рассчитаны энтропии и константы равновесия реакций (I)-(IV) в интервале температур 298-448 К.

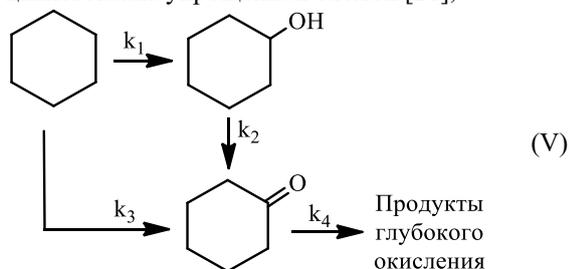
Энтропии реакций, Дж·моль⁻¹·К⁻¹: I – 7.07; II – -13.97; III – 11.85; IV – 4.95.

Значения констант равновесия реакций (I)-(IV), рассчитанных при температурах 298-448 К, приведены в Таблице 1.

Из Таблицы 1 видно, что только для реакции (II) величины констант равновесия в заданном интервале температур значительно больше единицы, следовательно, равновесие этой реакции будет смещено в сторону образования конформации (3). Константы равновесия реакций (I), (III) и (IV) в этом температурном интервале значительно меньше единицы, что указывает на смещение равновесия этих реакций в сторону образования исходных веществ, то есть в сторону образования конформаций (1) и (3). Если соотнести данные Таблицы 1 с величинами энергий активации реакций (I)-(IV), то оказывается, что циклогексанол преимущественно будет находиться в виде наименее реакционноспособной конформации (1), а также достаточно велика вероятность перехода циклогексанола в конформацию (3). Поскольку переход конформации (1) в конформацию (3), как показано выше, происходит через конформацию (2), можно ожидать наряду с конформациями (1) и (3) присутствия конформации (2), наиболее реакционноспособной из этих трех. Образование наиболее реакционноспособной конформации (4) маловероятно.

С ростом температуры константа равновесия реакции (I) увеличивается, а константа равновесия реакции (II) снижается, что должно приводить к снижению содержания конформации (3) и увеличению содержания конформации (2). Таким образом, можно ожидать, что окислительным превращениям будет подвергаться циклогексанол в конформациях (1) и (2), а при увеличении температуры будет увеличиваться содержание более реакционноспособной конформации (2), что будет приводить к увеличению скорости окисления циклогексанола и снижению селективности процесса окисления циклогексана.

Если представить процесс окисления циклогексана упрощенной схемой [21],



то зависимость селективности по циклогексанолу от степени превращения циклогексана будет иметь вид:

$$\Phi_C = \frac{k_1(1-x_A)}{(k_1+k_3)(1-x_A)+k_2x_A} \quad (10)$$

Функциональная зависимость k_2 от конформационного состава циклогексанона может быть выражена уравнением:

$$k_2 = k_{2(1)}(1-\omega) + k_{2(2)}\omega, \quad (11)$$

где $k_{2(1)}$ и $k_{2(2)}$ – константы скоростей реакций окисления конформаций (1) и (2) циклогексанола, соответственно; ω – доля конформации (2).

Анализ зависимостей (10) и (11) показал, что с ростом доли более реакционноспособной конформации (2) селективность процесса окисления циклогексана снижается. Так как с ростом температуры увеличивается доля конформации (2), селективность процесса будет снижаться. Таким образом, для увеличения селективности процесс окисления циклогексана нужно проводить при минимально возможной температуре.

Обсуждение результатов

Показано, что наименьшей энергией и большей устойчивостью из четырех конформаций циклогексанола обладает конформация «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы, а наибольшей энергией и наименьшей устойчивостью – конформация «ванна» с аксиальным расположением гидроксильной группы. Эти результаты хорошо согласуются с существующими представлениями об устойчивости конформаций циклогексана «кресло» и «ванна» [12-15], а также подтверждаются данными об устойчивости конформаций «кресло» и «ванна» циклогексанона [9]. Получен ряд устойчивости конформаций циклогексанола от более устойчивой к менее устойчивой: «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы, «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной группы, «ванна» с аксиальным расположением гидроксильной группы, «ванна» с экваториальным расположением гидроксильной группы.

Обнаружено, что обращение конформации циклогексанола «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы в конформацию «ванна» с экваториальным расположением происходит за один переход. Переход конформации циклогексанола «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной группы из конформации «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы происходит через две последовательных реакции, а для превращения конформации циклогексанола «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы в конформацию «ванна» с аксиальным расположением гидроксильной группы требуется три последовательных перехода.

Показано, что константы равновесия конформационных переходов из конформации «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы в конформацию «ванна» с экваториальным расположением гидроксильной группы, перехода из конформации «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной группы в конформацию «ванна» с аксиальным расположением гидроксильной группы и перехода конформации «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы в конформацию «ванна» аксиальным расположением гидроксильной группы увеличиваются с ростом температуры. А константа равновесия перехода из конформации «ванна» с экваториальным расположением гидроксильной группы в конформацию «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной группы с ростом температуры снижается.

Показано, что увеличение содержания конформаций циклогексанола, обладающих большей энергией, с ростом температуры приводит к снижению селективности процесса окисления циклогексана. Такое же снижение селективности процесса окисления циклогексана наблюдается при увеличении доли менее устойчивой и более реакционноспособной конформации «ванна» циклогексанола и снижении доли менее реакционноспособной и более устойчивой конформации «кресло» кетона [22].

Выводы

1. Рассчитаны полные энергии четырех конформаций циклогексанола, по величинам которых оценены устойчивость и реакционная способность этих конформаций. Устойчивость конформаций циклогексанола увеличивается, а реакционная способность снижается в ряду: «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы, «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной группы, «ванна» с аксиальным расположением гидроксильной группы, «ванна» с экваториальным расположением гидроксильной группы.

2. Рассчитаны энергии активации реакций взаимных переходов четырех конформаций циклогексанола, выявлены вероятные пути таких превращений. Переход конформации циклогексанола «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы в конформацию «ванна» с экваториальным расположением происходит за одну реакцию, превращение конформации «кресло» с экваториальным расположением гидроксильной группы в конформацию циклогексанола «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной включает две последовательные реакции с промежуточным образованием конформации «ванна» с экваториальным

расположением гидроксильной группы, а конформация «ванна» циклогексанола с аксиальным расположением гидроксильной группы образуется из конформации «кресло» с аксиальным расположением гидроксильной группы.

3. Определена функциональная зависимость селективности процесса окисления циклогексана от доли наиболее реакционноспособной конформации циклогексанола – «ванна» с экваториальным расположением гидроксильной группы. Селективность процесса окисления циклогексана снижается с ростом концентрации конформации циклогексанола «ванна» с экваториальным расположением гидроксильной группы.

4. Полученные результаты предполагается использовать при моделировании промышленного жидкофазного процесса окисления циклогексана для разработки мер по повышению селективности этого процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранников М. В. Свойства полимерных материалов на основе полиамида-6 // Промышленное производство и использование эластомеров. 2024. № 1. С. 12–14. DOI: 10.24412/2071-8268-2024-1-12-14.
2. Kohan M. [et al.] Comparison of mechanical properties polyamide materials produced by different additive technologies // International Scientific Journal about Technologies. 2024. Vol.10. Issue 2. Pp. 65–71. DOI: 10.22306/atec.v10i2.201.
3. Wu Y., Hollmann F., Musa M. M. Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol/Cyclohexanone Using Sol-Gel-Encapsulated Unspecific Peroxygenase from *Agrocyste aegerita* // ChemistryOpen. 2024. Vol. 13. e202400152. DOI: 10.1002/open.202400152.
4. Lisicki D. [et al.] Oxidation of Cyclohexane/ Cyclohexanone Mixture with Oxygen as Alternative Method of Adipic Acid Synthesis // Materials. 2023. Vol. 16. 298 (9 pages). DOI: 10.3390/ma16010298.
5. Фролов А. С. [и др.] Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексана // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 4. С. 50–57. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57.
6. Abutaleb A., Ali M. A. A comprehensive and updated review of studies on the oxidation of cyclohexane to produce ketone-alcohol (KA) oil // Reviews in Chemical Engineering. 2021. Vol. 38. issue 7. Pp. 769–797. DOI: 10.1515/revce-2020-0059.
7. Hareendran A. [et al.] Aerobic Oxidation of Cyclohexane over LaCoFe_{1-x}O₃ Perovskites in the Liquid Phase // Molecular Catalysis. 2024. Vol. 569. Issue 1. 114615. DOI: 10.1016/j.mcat.2024.114615.
8. Леванова С. В. [и др.] Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 3. С. 37–42.
9. Пучков С. В., Непомнящих Ю. В. Оценка реакционной способности СН-связей циклогексанола в

реакциях с трет-бутилпероксирадикалом квантово-химическими методами // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 426–436. DOI: 10.31857/S0453881121040122.

10. Vyazovkin S. Isoconversional methods: The many uses of variable activation energy // *Thermochemica Acta*. 2024. Vol. 733. 179701. DOI: 10.1016/j.tca.2024.179701.

11. Varhegyi G. Can varying activation energy be determined reliably from thermogravimetric experiments? // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2024. Vol. 149. P. 7367–7378. DOI: 10.1007/s10973-024-13261-x.

12. Bacon J. F. [et al.] Structural information from OH stretching frequencies conformations of cyclohexanol and cyclohexandiol // *Spectrochimica Acta*. 1989. Vol. 45A. Issue 12. P. 1313–1318. DOI: 10.1016/0584-8539(89)80245-4.

13. Zou J. [et al.] A comprehensive study on low-temperature oxidation chemistry of cyclohexane. I. Conformational analysis and theoretical study of first and second oxygen addition // *Combustion and Flame*. 2022. Vol. 235. 111658. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111658.

14. Dragojlovic V. Conformational analysis of cycloalkanes // *ChemTexts*. 2015. Vol. 1. 14. DOI: 10.1007/s40828-015-0014-0.

15. Zou J. [et al.] Conformation-dependent low-temperature oxidation chemistry of methylcyclohexane: First oxygen addition and chain-branching // *Combustion and Flame*. 2022. Vol. 243. 111963. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111963.

16. Kosnik W. [et al.] DFT calculations of the ano-

meric and exo-anomeric effect of the hydroperoxy and peroxy groups // *Carbohydrate Research*. 2008. V. 343. № 9. P. 1463–1472. DOI: 10.1016/j.carres.2008.03.032.

17. Marianski M., Asensio A., Dannenberg J. J. Comparison of some dispersion-corrected and traditional functionals as applied to peptides and conformations of cyclohexane derivatives // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. V. 137. № 4. 044109-1. DOI: 10.1063/1.4737517.

18. Самаркина А. Б., Хурсан С. Л. Влияние природы diazosоединений и олефинов на протекание реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения // *Вестник Башкирского университета*. 2008. Т. 13. № 3(1). С. 780–783.

19. Емельянова Н. С., Покидова Т. С. Квантово-химическое моделирование реакций согласованного распада циклов // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94. № 5. С. 747–753. DOI: 10.31857/S0044453720050052.

20. D. Bond Computational Methods in Organic Thermochemistry. 1. Hydrocarbon Enthalpies and Free Energies of Formation // *The Journal of Organic Chemistry*. 2007. Vol. 72. P. 5555–5566. DOI: 10.1021/jo070383k.

21. Bhattacharya A., Mungikar A. Kinetic Modeling of Liquid Phase Oxidation of Cyclohexane // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2003. Vol. 81. P. 220–229. DOI: 10.1002/cjce.5450810207.

22. Пучков С. В., Непомнящих Ю. В. О конформационном переходе «кресло»–«ванна» циклогексана в процессе окисления циклогексана // *Журнал физической химии*. 2023. Т. 97. №8. С. 1155–1160. DOI: 10.31857/S0044453723080198.

© 2026 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Пучков Сергей Вениаминович, доцент кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8699-5448>, e-mail: psv.toos@kuzstu.ru.

Непомнящих Юлия Викторовна, доцент кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4679-3897>, e-mail: nyuv.toos@kuzstu.ru

Заявленный вклад авторов:

Пучков Сергей Вениаминович – постановка исследовательской задачи, обзор соответствующей литературы, проведение квантово-химических расчетов, анализ данных, выводы, написание текста.

Непомнящих Юлия Викторовна – обзор соответствующей литературы, проведение квантово-химических расчетов, анализ данных, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

"CHAIR" - "BOAT" CONFORMATIONAL TRANSITION OF CYCLOHEXANOL DURING CYCLOHEXANE OXIDATIONSergey V. Puchkov*,
Yulia V. Nepomnyashchikh

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

* for correspondence: psv.toos@kuzstu.ru

**Article info**Received:
03 July 2025Accepted for publication:
15 January 2026Accepted:
12 February 2026Published:
19 March 2026**Keywords:** cyclohexane oxidation, cyclohexanol, quantum chemical calculation, conformation, "chair", "boat".**Abstract.**

The industrial process of liquid-phase cyclohexane oxidation is the most important step in large-scale production of monomers for the polyamide fibers manufacturing. The low selectivity of this process leads to the maintenance of a low conversion rate, which leads to an increase in the cost of separating unreacted cyclohexane and recycling it. An increase in the volume of raw materials to maintain productivity with a low conversion rate leads to an increase in the size of the equipment and, as a result, capital expenditures, depreciation and cost of finished products. The selectivity of the cyclohexane oxidation process depends on many factors, including the conversion rates of the reactant and the desired reaction products cyclohexanol and cyclohexanone in sequential and parallel reactions. The link between the selectivity of the cyclohexanol oxidation process and the reactions of the "chair" - "boat" conformational transitions of cyclohexanol, as well as the effect of the composition of conformers on the process parameters, have not been studied.

The purpose of the work was to study the kinetic parameters of the "chair" - "boat" conformational transition of cyclohexanol and the effect of the composition of alcohol conformers on the selectivity of the cyclohexane oxidation process.

Using quantum chemical methods, the activation energies, enthalpy and entropy of the "chair" - "boat" conformational transition of cyclohexanol were calculated. Gibbs energies and temperature dependencies of equilibrium constants of conformational transitions of cyclohexanol are determined. It has been shown that the composition of cyclohexanol conformers affects the selectivity of the cyclohexane oxidation process. An increase in the composition more reactive conformation leads to a decrease in selectivity. It was found that as the temperature increases, the equilibrium of conformational transitions shifts towards the formation of more reactive conformers, the conversion rate of which is higher, which leads to a decrease in the selectivity of the process, so it which concludes need to conduct the cyclohexane oxidation process at the lowest possible temperature.

For citation: Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Yu.V. "Chair" - "boat" conformational transition of cyclohexanol during cyclohexane oxidation. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2026; 1(173):56-64. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2026-1-56-64, EDN: ZAAIFQ

REFERENCES

1. Barannikov M.V. [Properties of polymeric materials based on polyamide-6]. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial production and use elastomers*. 2024; (1):12–14. (In Russ.) DOI: 10.24412/2071-8268-2024-1-12-14.

2. Kohan M., Rajtukova V., Balint T., Zivcak J., Hudak R. Comparison of mechanical properties poly-amide materials produced by different additive technologies. *International Scientific Journal about Technologies*. 2024; 10(2):65–71. (In Eng.) DOI: 10.22306/atec.v10i2.201.

3. Wu Y., Hollmann F., Musa M.M. Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol/Cyclohexanone Using Sol-Gel-Encapsulated Unspecific Peroxygenase from *Agroclybe aegerita*. *ChemistryOpen*. 2024; 13:e202400152. (In Eng.) DOI: 10.1002/open.202400152.

4. Lisicki D., Orlinska B., Marek A. A., Binczak J., Dziuba K., Martyniuk T. Oxidation of Cyclohexane/ Cyclohexanone Mixture with Oxygen as Alternative Method of Adipic Acid Synthesis. *Materials*. 2023; 16:298 (9 pages). (In Eng.) DOI: 10.3390/ma16010298.

5. Frolov A.S. [et al.] [Intensification of the liquid-phase oxidation process of cyclohexane] *Tonkie himicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4):50–57. (In Russ.) DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57.

6. Abutaleb A., Ali M.A. A comprehensive and up-dated review of studies on the oxidation of cyclohexane to produce ketone-alcohol (KA) oil. *Reviews in Chemical Engineering*. 2021; 38(7):769–797. (In Eng.) DOI: 10.1515/revce-2020-0059.

7. Hareendran A., Dreyer M., Sato T., Cosanne N., Leroy C. L., Peng B., Behrens M., Schnegg A., Muhler M. Aerobic Oxidation of Cyclohexane over

LaCoxFel-xO₃ Perovskites in the Liquid Phase. *Molecular Catalysis*. 2024; 569(1):114615. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.mcat.2024.114615.

8. Levanova S.V., Gerasimenko V.I., Glazko I.L., Sokolov A.B., Sumarchenkova I.A., Kanaev A.V. [Synthesis of esters from liquid wastes of caprolactam production]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*. 2006; L(3):37–42. (In Russ.)

9. Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Y.V. Evaluation of the reactivity of cyclohexanone CH-bonds in reactions with tert-butylperoxy radical by quantum chemical methods. *Kinetics and catalysis*. 2021; 62(4):479–487. (In Eng.) DOI: 10.1134/S0023158421040108.

10. Vyazovkin S. Isoconversional methods: The many uses of variable activation energy. *Thermo-chimica Acta*. 2024; 733:179701. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.tca.2024.179701.

11. Varhegyi G. Can varying activation energy be determined reliably from thermogravimetric experiments? *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2024; 149:7367–7378. (In Eng.) DOI: 10.1007/s10973-024-13261-x.

12. Bacon J.F., van der Maas J.H., Dixon J.R., George W. O. McIntyre P. S. Structural information from OH stretching frequencies conformations of cyclohexanol and cyclohexanediols. *Spectrochimica Acta*. 1989; 45A(12):1313–1318. (In Eng.) DOI: 10.1016/0584-8539(89)80245-4.

13. Zou J., Li Y., Ye L., Jin H. A comprehensive study on low-temperature oxidation chemistry of cyclohexane. I.

Conformational analysis and theoretical study of first and second oxygen addition. *Combustion and Flame*. 2022; 235:111658. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111658.

15. Dragojlovic V. Conformational analysis of cycloalkanes. *ChemTexts* 2015; 1:14. (In Eng.) DOI: 10.1007/s40828-015-0014-0.

16. Kosnik W., Bocian W., Chmielewski M., Tvaroska I. DFT calculations of the anomeric and exo-anomeric effect of the hydroperoxy and peroxy groups. *Carbohydrate Research*. 2008; 343(9):1463–1472. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.carres.2008.03.032.

17. Marianski M., Asensio A., Dannenberg J.J. Comparison of some dispersion-corrected and traditional functionals as applied to peptides and conformations of cyclohexane derivatives. *The Journal of Chemical Physics*. 2012; 137(4):044109-1. (In Eng.) DOI: 10.1063/1.4737517.

18. Samarkina A.B., Hursan S.L. [The influence of the nature of diazo compounds and olefins on the course of 1,3-dipolar cycloaddition reactions]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta = Bulletin of Bashkir University*. 2008; 13(3):780–783. (In Russ.)

19. Emel'yanova N.S., Pokidova T.S. Quantum-mechanical modeling of the concerted ring cleavage reactions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020; 94(5):972-978. (In Eng.) DOI: 10.31857/S0044453720050052.

20. D. Bond Computational Methods in Organic Thermochemistry. 1. Hydrocarbon Enthalpies and Free Energies of Formation. *The Journal of Organic Chemistry*. 2007; 72:5555–5566. (In Eng.) DOI: 10.1021/jo070383k.

21. Bhattacharya A., Mungikar A. Kinetic Modeling of Liquid Phase Oxidation of Cyclohexane. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2003; 81:220–229. (In Eng.) DOI: 10.1002/cjce.5450810207.

22. Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Y.V. “Chair”–“boat” conformational transition of cyclohexanone during the oxidation of cyclohexane. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2023; 97(8):1725–1730. (In Eng.) DOI: 10.1134/s0036024423080198.

© 2026 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Sergey V. Puchkov, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor, Department of Technology of plastic, organic and petrochemical, T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8699-5448>, e-mail: psv.toos@kuzstu.ru.

Yulia V. Nepomnyashchikh, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor, Department of Technology of plastic, organic and petrochemical, T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4679-3897>, e-mail: nyuv.toos@kuzstu.ru

Contribution of the authors:

Sergey V. Puchkov – research problem statement, reviewing the relevant literature, conducting quantum chemical calculations, data analysis, drawing the conclusions, writing a text.

Yulia V. Nepomnyashchikh – reviewing the relevant literature, conducting quantum chemical calculations, data analysis, drawing the conclusions, writing a text.

All authors have read and approved the final manuscript.

