

СТАБИЛИЗАЦИЯ И АКТИВАЦИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ КАТИОН-ОБМЕННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Ларин А.В., Трубников Д.Н. Жидомиров Г.М., Веркаутерен Д.П.^В

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра физической химии
Институт Катализа, Новосибирск; ^ВУниверситет Нотр-Дам де ла Пэ, г. Намюр, Бельгия*

Рассматривается вопрос о стабилизации молекулярного кислорода в катион-замещенных цеолитах. Найдено, что одним из приоритетных мест такой стабилизации в цеолитах могут быть биядерные комплексы катионов металлов Me^{2+} , локализованные в катионных позициях цеолита, $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$. В настоящей работе рассматриваются биядерные комплексы $(Me-O_X-Me)^{2+}$, $X=1-4$, в Me -обменных формах фожазита (FAU) и морденита (MOR). Расчёты проводились методом DFT в рамках кластерного подхода. Принятые кластеры моделировали 8-членное кольцо (8R) в мордените и два 6- и 4-членных кольца (6R+4R) с общей стороной в фожазите. Показано, что указанные кластеры могут экзотермически захватывать молекулярный кислород с формированием синглетных структур $Me_2O_X(8R)$ и $Me_2O_X(6R+4R)$, где $X = 2-4$. Эндо- или экзотермичность образования комплекса с $X = 3$ и 4 зависит от типов катиона и цеолита. Предложенные структуры позволяют интерпретировать экспериментальные данные по выделению синглетного кислорода при нагревании катион-обменных форм фожазита и морденита [1-2]. Естественно предположить, что обсуждаемые поликислородные структуры будут проявлять активность в реакциях окисления различных субстратов. В качестве примера была рассмотрена реакция окисления CO на структурах $Me_2O_2(8R)$ [3, 4] и $Me_2O_3(8R)$ [4] в связи с имеющимися данными по окислению CO в фожазитах [5]. Оценки барьеров активации и теплот реакций окисления подтверждены расчётами с расширенными кластерами [3-4]. Для Mg-формы филипсита показана возможность стабилизации структур $(Mg-O-Mg)^{2+}$ и $(Mg-O_2-Mg)^{2+}$ в рамках периодического расчёта пакетом CRYSTAL06 [6].

[1] О.В. Удалова и др., Жур. Физ. Хим., 2003, 77, 1018.

[2] О.В. Удалова и др., Жур. Физ. Хим., 2007, 81, 1697.

[3] G.M. Zhidomirov, *et al.*, J. Phys. Chem. C, jp-2008-08449w, accepted.

[4] A.V. Larin, *et al.*, J. Comp. Chem., JCC-08-0478, accepted.

[5] J. Xu, *et al.*, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 18361.

[6] R. Dovesi, *et al.*, CRYSTAL06 User's Manual, University of Torino, Torino, 2006.