

# Селективное/полное окисление — функция радикального характера кислорода?

*Малыхин Сергей Евгеньевич*

[malykhin@catalysis.ru](mailto:malykhin@catalysis.ru)

Молекулярный фрагмент  $[\text{FeO}]^{2+}$  входит в состав различных активных центров, например, катализатора селективного окисления закисью азота  $\text{N}_2\text{O}/\text{FeZSM-5}$ , реактива Фентона, цитохрома P450 и многих других [1]. Ранее нами показана возможность формирования двух типов отдельных состояний  $[\text{FeO}]^{2+}$  центра: феррильного  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  и анион-радикального  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}^-$ , в зависимости от локальной геометрии [2].

Цель представленной работы состоит в том, чтобы с помощью простой параметрической модели, на основе кластера  $(\text{OH})_2\text{FeO}$ , исследовать зависимость механизма реакции окисления метана от соотношения  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}^-/\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  валентных структур в волновой функции  $[\text{FeO}]^{2+}$ . Плавная смена спиновой поляризации (от  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}^-$ ) позволит изучить все возможности АЦ без перебора модельных кластеров различной структуры и состава, неявно реализующих тот же самый эффект конкуренции  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}^-/\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ .

Управление параметром — степенью спиновой поляризации связи  $\text{FeO}$  — осуществимо орбитальным сдвигом, локализуя электроны (в расчете периодических соединений, кристаллов и поверхностей, LDA+U) или примешиванием точной обменной энергии в обменно-корреляционный функционал (метод более пригодный для кластеров). Изменение спиновой поляризации определяется по предложенному нами критерию  $\langle S^2 \rangle$  [3, 4].

На первом этапе работы будет 1) рассчитан механизм реакции окисления метана в метанол  $(\text{OH})_2\text{FeO}$  комплексом 2) варьирована степень радикальности  $[\text{FeO}]^{2+}$  и определено её влияние на механизм реакции 3) получены спектроскопические характеристики для соотнесения теоретических моделей к опубликованным ранее экспериментальным данным.

## **Литература**

- 1 Panov G.I., Dubkov K.A., Starokon E.V. Active Oxygen in Selective Oxidation Catalysis // *Catalysis Today*, 2006 — Т. 117 — С. 148–155.
- 2 Malykhin S., Zilberberg I., Zhidomirov G.M. Electron structure of oxygen complexes of ferrous ion center // *Chem. Phys. Lett.*, 2005 — Т. 414 — С. 434–437.
- 3 Zilberberg I., Ruzankin S. Ph. Expansion of the unrestricted determinant in the basis of paired orbitals // *Chem. Phys. Lett.*, 2004 — Т. 394 — С. 165–170.
- 4 Zilberberg I., Ruzankin S. Ph., Malykhin S., Zhidomirov G.M. Unrestricted density functional theory of the bonding between NO radical and ferrous ion

