

**РАСЧЕТ МЕТОДАМИ MP2 И MP4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И
АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ РАСПАДА ЗАКИСИ
АЗОТА В ЦЕОЛИТЕ Al-ZSM-5**

В. Н. Солкан

*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва*

В последнее время проф. Алексом Беллом [1,2] широко исследуется как теоретически, так и экспериментально реакция разложения закиси азота на цеолитах Co/ZSM-5 и Fe/ZSM-5. В настоящей работе представлены термодинамические и активационные параметры для реакции распада закиси азота в цеолите Al/ZSM-5, полученные в результате моделирования указанной реакции неэмпирическим методом MP2/6-31+G(d). Для ускорения расчетов из большого канала цеолита ZSM-5 был вырезан кластер 3T, содержащий 3 тетраэдрических атомов кремния и один из них был замещен на атом алюминия с целью стабилизации каталитических центров Al(+), AlO(+), AlO2(+). Рассчитанные энергии активации распада закиси азота при температуре 298 К на кластерах 3T-Al, 3T-AlO, 3T-AlO2 равны 13.90, 26.87 и 38.25 ккал/моль, соответственно. Обнаружено, что учет электронной корреляции по теории возмущений MP4 с использованием оптимизированных геометрических параметров в рамках метода MP2 приводит к значительному уменьшению активационных барьеров до 13.63, 14.53 и 31.57 ккал/моль, соответственно. Установлено, что последовательное разложение трех молекул закиси азота с выделением трех молекул азота и образованием циклического озонида AlO3(+) протекает экзотермично вследствие его стабилизации кластером 3T [3]. Отмечено, что метод MP2/6-31+G(d) существенно повышает активационные барьеры рассмотренных реакций по сравнению с расчетами методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-31+G(d) (9.86, 15.07 и 18.24 ккал/моль, соответственно). Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-03-33103).

1. Ryder, J. A.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, pp. 7059-7064.
2. Heyden, A.; Bell, A.T.; Keil, J. F. *J. Catal.* **2005**, *233*, p. 26.
3. Solkan V. N., Zhidomirov G. M. *Int. J. Quant. Chem.* **2010** (in press).