

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.43:544.1:546.59

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2
В РЕАКЦИИ С КЛАСТЕРОМ $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$

© 2023 г. Н. Г. Никитенко^{a,*}, А. Ф. Шестаков^{a,b}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

*e-mail: ng_nikitenko@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 15.12.2022 г.

В рамках метода функционала плотности DFT изучены реакции нейтрального и анионного кластеров состава $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$ с одной молекулой H_2O_2 (механизм I) и с ее димером $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ (механизм II). Установлено, что все процессы протекают с невысокими барьерами активации и большим выигрышем энергии при образовании продуктов, а также что механизмы I и II взаимосвязаны. На основании расчетных данных предложена структура кластеров золота с наиболее вероятными активными центрами для дальнейшего взаимодействия с метаном, которые содержат один или два атома О. При этом кластеры, содержащие O_2 -фрагмент, могут образовываться не только в реакции исходного кластера $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$ с пероксидом водорода, но и с молекулярным кислородом, так как энергия адсорбции O_2 невелика и процесс близок к равновесному.

Ключевые слова: кластер золота, пероксид водорода, механизм реакции, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453723060213, **EDN:** KCPHXС

Соединения золота проявляют уникальные свойства и успешно используются в химическом катализе [1–5]. Особый интерес представляют наночастицы и кластеры золота, которые участвуют в реакциях функционализации метана при низкой температуре с применением экологически безопасных окислителей, таких как O_2 и H_2O_2 [6–10]. Изучение этих реакций имеет не только фундаментальное, но и большое практическое значение благодаря возможности получения из доступного сырья ценных химических продуктов в мягких условиях. Недостатком безлигандных наночастиц золота является их склонность агрегировать с потерей активности и уменьшением селективности, а в случае присутствия подложки, на которую нанесен катализатор, необходимо учитывать ее влияние на процесс. В этой связи для изучения механизма реакций представляют интерес наночастицы золота, которые проявляют каталитическую активность без твердого носителя и имеют стабилизирующую лигандную оболочку [11, 12]. К такому типу нанокатализаторов относятся водорастворимые кластеры золота, стабилизированные тиолатными SR-лигандами [13–18]. В работе [9] экспериментально и теоретически изучен каталитический процесс окис-

ления метана до метанола при 50°C пероксидом водорода в присутствии кластеров состава $\text{Au}_n(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2$ ($n = 24, 25$). К хорошо изученным тиолатным кластерам золота относится кластер состава $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ [17–24], который синтезируется достаточно просто и имеет высокую структурную стабильность. В результате исследований [19, 21] найдено, что на строение кластеров состава $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ не влияет тип тиолатного лиганда. В недавней экспериментальной работе [25] показано, что в присутствии водорастворимых кластеров золота такого типа с глутатионовой лигандной оболочкой происходит окисление метана водород-воздушной смесью при 70°C до метанола и других продуктов. Эти же кластеры золота катализируют окисление метана пероксидом водорода и молекулярным кислородом в водной среде с образованием CH_3OH и CH_3OOH [8]. Очевидно, что в этих каталитических процессах функционализации метана стадия образования активных кислородсодержащих центров играет ключевую роль. Цель данной теоретической работы – выявить с помощью квантово-химических расчетов химическую природу активных центров, формирующихся при взаимодействии глутатионового

кластера золота с пероксидом водорода и детально изучить механизмы их образования. Понимание таких реакций является первым и необходимым этапом для последующего изучения механизма каталитического окисления метана с помощью H_2O_2 .

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптимизация геометрической структуры соединений проведена с использованием метода функционала плотности PBE [26] с расширенным базисным набором для валентных электронов и псевдопотенциалом SBK [27, 28] с помощью программы “Природа” [29]. В рамках нерелятивистского подхода использование псевдопотенциала позволяет эффективно учесть не прямые релятивистские эффекты, влиянию которых подвержены внешние электронные оболочки атома Au. Проведенное нами ранее тестирование [30] показало, что подход PBE/SBK/“Природа” позволяет достаточно точно воспроизвести структуру и ИК-спектр комплексов Au со связями Au–O, Au–C и Au–Au. Также этот подход успешно использовался для теоретического изучения каталитических реакций активации O_2 и окисления CO в присутствии тиолатных кластеров Au и их фрагментов [31, 32].

Соответствие переходных состояний и найденных минимумов на поверхности потенциальной энергии подтверждалось сканированием энергии системы вдоль внутренней координаты реакции методом IRC. Изменения энергии во всех реакциях рассчитывались с учетом поправок на нулевые колебания ΔE_0 . Для оптимизированных структур выполнен расчет стандартной энергии Гиббса гидратации с использованием модели поляризационного континуума (PCM) [33] и программного пакета “Gaussian” [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор модельного кластера золота

Ранее в работе [8] при экспериментальном изучении каталитической активности глутатионового кластера золота в реакции окисления CH_4 пероксидом водорода было найдено, что среднее количество атомов золота в исходном кластере соответствует известному кластеру состава $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ (где SG – глутатионат). Структура кластера $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ подробно изучена экспериментально [21, 35]: икосаэдрическое ядро Au_{13} окружено оболочкой из шести “скрепочных” фрагментов (SG)–Au–(SG)*–Au–(SG), содержащих по два атома Au, связанных между собой одной мостиковой (SG)*-группой и присоединенных к металлоостову двумя другими (SG)-группами. При исследовании его стойкости к окислению и

термической стабильности [35] показано, что шесть глутатионовых лигандов (SG)*, находящихся в середине каждого “скрепочного” фрагмента, наиболее лабильны и удаляются при действии окислителя или нагревании, что приводит к образованию метастабильной формы кластера состава $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{12}$. Каталитическая активность кластера, вероятно, при этом увеличивается за счет образования координационно-ненасыщенных центров.

С учетом всех данных в качестве модели глутатионового кластера золота в каталитической системе функционализации метана в присутствии H_2O_2 был рассмотрен простейший кластер $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$, который получен удалением 6-ти внешних лабильных (SG)*-групп и заменой оставшихся 12-ти SG-лигандов на более простые – SCH_3 -лиганды (рис. 1).

Все атомы Au внутреннего металлоостова Au_{13} экранируются от молекул реагента лигандной оболочкой. Все внешние атомы Au дефектных “скрепок” $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}-\text{Au}-\text{SCH}_3$ являются координационно-ненасыщенными. Удаление мостиковых тиолатных лигандов приводит к увеличению формального количества атомов Au(0) в системе и способствует процессам окислительного присоединения по связи Au–Au. Таким образом, в качестве активного центра естественно рассматривать два атома Au связанных между собой за счет ауорофильного взаимодействия в одной из шести “скрепок” $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}-\text{Au}-\text{SCH}_3$ в кластере $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$. Подобные активные центры рассмотрены в работе [36], где сообщается, что биядерные комплексы золота со связью Au–Au проявляют более высокую каталитическую активность в различных реакциях по сравнению с моноядерными как в следствии ауорофильных взаимодействий, так и других эффектов. Ранее в наших теоретических работах [37, 38] также показана высокая активность биядерных комплексов Au(I) в реакциях активации алифатической C–H-связи. В работе [9] результаты расчетов методом функционала плотности прямо указывают, что каталитическое превращение метана в метанол с участием H_2O_2 в присутствии кластера $\text{Au}_n(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2$ ($n = 24, 25$) протекает на центрах, содержащих два связанных атома Au.

Взаимодействие кластера золота с H_2O_2

Изучение разложения H_2O_2 до O_2 и H_2O на кластерах золота в работе [39] показало, что скорость реакции значительно увеличивается с уменьшением размера наночастиц Au, что можно связать с увеличением числа поверхностных атомов Au с меньшими координационными числами. С помощью спектральных методов были зафиксированы два промежуточных продукта

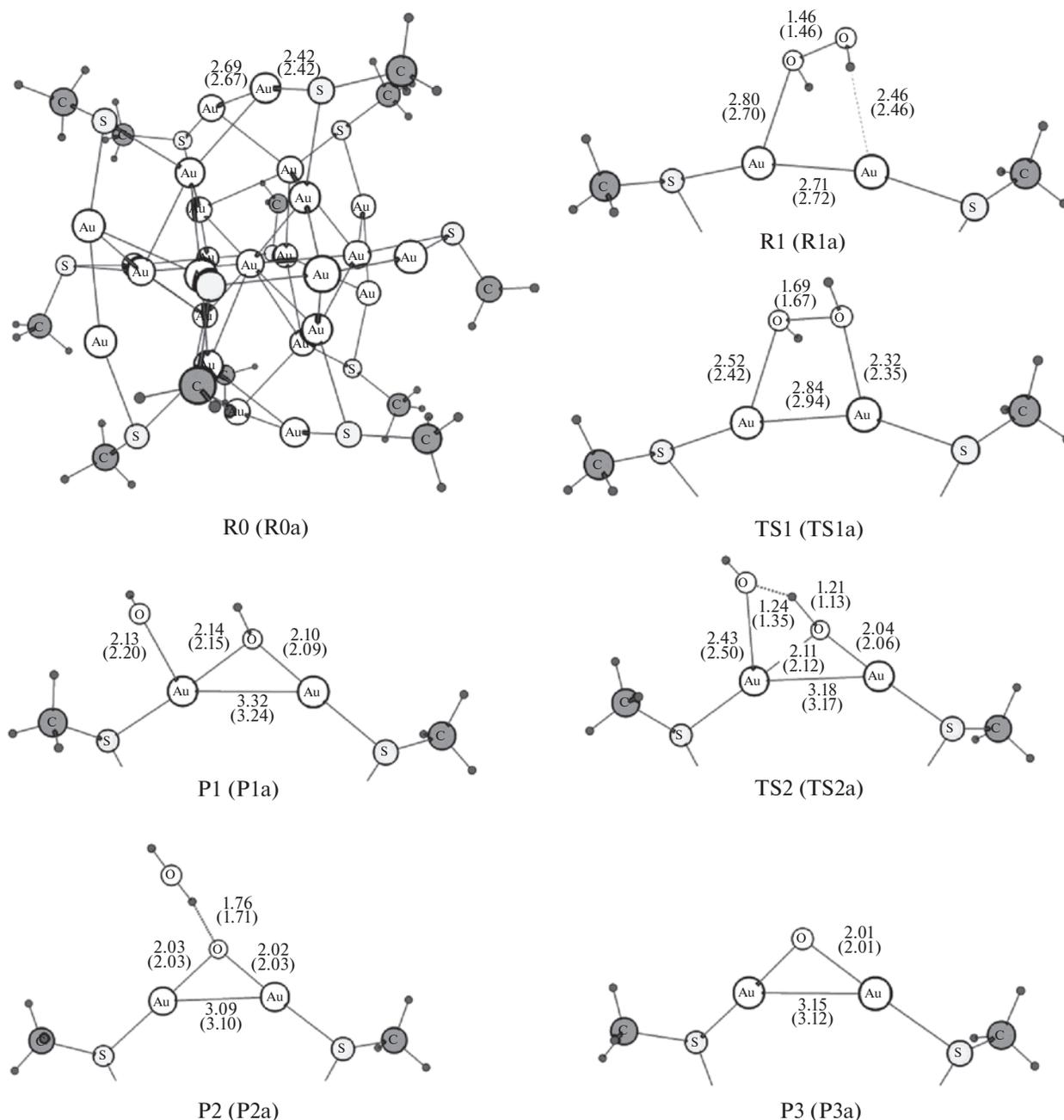


Рис. 1. Оптимизированная структура исходного нейтрального кластера $R0$ и фрагменты структуры участников реакции $R0 + H_2O_2$ по механизму (I) (в скобках указаны межъядерные расстояния для структурных аналогов в анионной системе): $R1$ и $R1a$ – нейтральный и анионный предреакционные кластеры; $TS1$, $TS1a$ и $TS2$, $TS2a$ – переходные состояния в 1-й и 2-й стадии реакций; $P1$, $P1a$ и $P2$, $P2a$ – продукты 1-й и 2-й стадии реакций.

разложения H_2O_2 на наночастицах Au [39]: содержащие OOH -группы и отдельно связанные атомы O. Продукт первого типа обнаружен также при изучении разложения H_2O_2 на кластерах золота в экспериментальной работе [40]. Приведенные экспериментальные данные являются прямым доказательством того, что разложение H_2O_2 сопровождается расщеплением всех связей.

Авторы работы [8] склоняются к молекулярно-механизму разложения пероксида водорода в присутствии кластера золота на основании стабильности глутатионовой оболочки кластера и 100%-го сохранения его каталитической активности при длительной выдержке без метана, но в присутствии пероксида водорода, а также в повторных каталитических циклах, приводящих к удвоению содержания продукта, что было бы не-

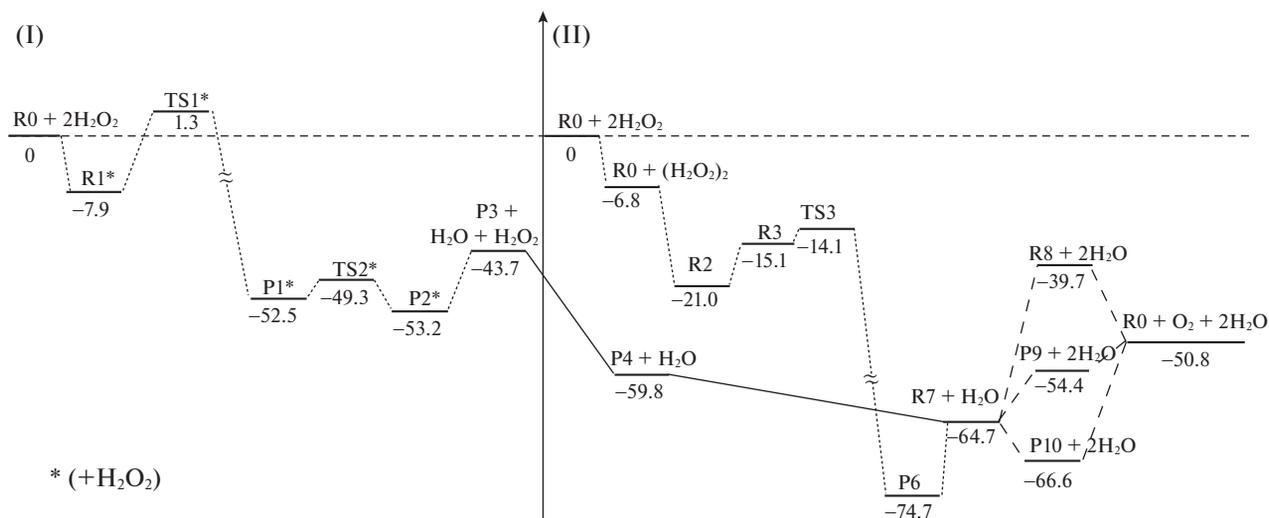
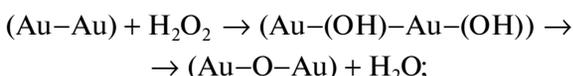


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции нейтрального кластера R0 с двумя молекулами H₂O₂ по механизмам (I) и (II), ΔE₀ в ккал/моль.

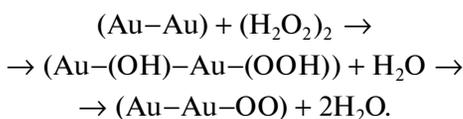
возможно в присутствии радикалов в системе. Таким образом, молекулярный механизм реакции обоснован экспериментальными данными.

Для изучения механизма образования первичных продуктов взаимодействия H₂O₂ с кластером Au₂₅(SCH₃)₁₂ и последующих реакций с образованием конечных продуктов нами рассмотрены два механизма (здесь указаны только два атома Au одной из “скрепок” CH₃S–Au–Au–SCH₃):

механизм (I) – взаимодействие кластера с одной молекулой H₂O₂:



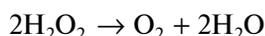
механизм (II) – взаимодействие кластера с димером (H₂O₂)₂:



Это позволяет явно разделить процессы, приводящие к активным центрам с одним и двумя атомами O.

В случае механизма (I) в реакцию вступает только одна молекула H₂O₂. Так как по механизму (II) реакция кластера протекает с двумя молекулами H₂O₂ в форме димера (H₂O₂)₂, то для сопоставления механизмов необходимо учесть энергию связи в изолированном димере (H₂O₂)₂, которая составляет 6.8 ккал/моль.

Выбранный расчетный метод РВЕ/SBK дает значение стандартной энтальпии для реакции:



в газовой фазе равно 49.2 ккал/моль (для вычислений использовались рассчитанные значения энтальпии участников реакции при стандартных условиях, то есть давлении одна атмосфера и температуре 298.15 К, как разница соответствующих величин продуктов и реагентов), что хорошо согласуется с величиной экспериментальной энтальпии, равной 50.6 ккал/моль [41]. Так же эта величина мало отличается от изменения энергии системы при 0 К, равной 50.8 ккал/моль (рис. 2).

Расчет энергетического профиля реакций

Нейтральный (*q* = 0) – R0, анионный (*q* = –1) – R0a, катионный (*q* = 1) – R0c кластеры имеют минимальный спин в основном состоянии, а соответствующие квадруплетное и триплетные состояния находятся выше по энергии на 10.1, 6.2 и 4.5 ккал/моль соответственно. Межъядерные расстояния Au–Au в “скрепке” CH₃S–Au–Au–SCH₃ сокращаются по мере увеличения отрицательного заряда и равны 2.71, 2.69, 2.67 Å для R0c, R0, R0a соответственно, что согласуется с данными работы [22], где наблюдается аналогичная закономерность изменения длин связей в кластерах типа [Au₂₅(SR)₁₈]^{*q*} (*q* = +1, 0, –1). За счет выраженного ауофильного взаимодействия межъядерные расстояния Au–Au в “скрепке” короче, чем между другими типами атомов Au и находятся в пределах 2.80–3.10 Å.

Рассчитанные стандартные восстановительные потенциалы в воде E₁⁰ (переход R0 → R0a) и E₂⁰ (переход R0c → R0) равны 0.27 и 0.44 В соответственно. Схема расчета аналогична описанной в работе [42]. Близкие небольшие значения E₁⁰ и

Таблица 1. Относительная энергия с учетом поправок на нулевые колебания ΔE_0 , относительная энергия Гиббса в газовой фазе ΔG_{298}^0 и в водном растворе $\Delta G_{298}^0(s)$ для реакции кластеров R0 и R0a с молекулой H_2O_2 по механизму I. Энергия рассчитана относительно $R0 + H_2O_2$ и $R0a + H_2O_2$ для нейтральной и анионной систем соответственно, ккал/моль

Параметр	Нейтральная система					Анионная система				
	R1	TS1	P1	TS2	P2	R1a	TS1a	P1a	TS2	P2a
ΔE_0	-7.9	1.3 (9.2)	-52.5	-49.3	-53.2	-9.6	3.5 (13.1)	-51.3	-51.1	-58.4
ΔH_{298}^0	-8.6	1.8 (10.4)	-54.5	-	-	-11.1	2.7 (13.8)	-54.4	-	-
ΔG_{298}^0	5.4	11.1 (5.7)	-37.2	-	-	4.1	16.5 (12.4)	-33.2	-	-
$\Delta G_{298}^0(s)$	8.2	14.0 (5.8)	-31.0	-	-	7.2	19.4 (12.2)	-32.2	-	-

Примечание. В скобках указана величина энергии активации относительно предреакционного кластера R1 или R1a.

E_2^0 указывают на возможность сосуществования разнозарядных форм кластера. С учетом полученных и литературных данных [21] наиболее вероятны нейтральная и моноанионная формы. Далее рассмотрены различные варианты взаимодействия кластеров R0 и R0a в основных спиновых состояниях с пероксидом водорода.

Энергетическая диаграмма реакций по механизму (I) для нейтральной системы приведена на рис. 2, энергетические параметры всех процессов — в табл. 1.

Структура предреакционных кластеров, переходных состояний, промежуточных и конечных продуктов для нейтральной и анионной систем аналогична. Она проиллюстрирована на рис. 1 (для анионных участников-аналогов межъядерные расстояния приведены в скобках): R1, R1a — предреакционные кластеры; TS1, TS1a и TS2, TS2a — переходные состояния в первой и второй стадии реакций соответственно; P1, P1a и P2, P2a — продукты первой и второй стадии реакций соответственно. В начальной фазе происходит координация молекулы H_2O_2 на атоме Au активного центра кластеров R0 и R0a с образованием прочной связи Au—O, равной 2.80 и 2.70 Å в R1 и R1a соответственно. Межъядерное расстояние Au—Au незначительно увеличивается на 0.02–0.03 Å. Энергии связи молекулы H_2O_2 в R1a, равная 9.6 ккал/моль, на 1.7 ккал/моль больше, чем в R1. Дальнейший разрыв O—O-связи в координированной молекуле H_2O_2 протекает через четырехцентровое переходное состояние с активационным барьером для нейтральной системы 9.2 ккал/моль (относительно R1), для анионной — 13.1 ккал/моль (относительно R1a). При этом образуются продукты P1 и P1a с терминальной OH-группой на одном из атомов Au и мостиковой OH-группой между атомами Au с понижением энергии относительно молекулы H_2O_2 и класте-

ров R0 и R0a до 52.5 и 51.3 ккал/моль соответственно. Дальнейший перенос протона от мостиковой на терминальную группу OH приводит к образованию монооксигенированных кластеров P2 (P2a) с прочно связанной молекулой H_2O . Энергия активации для этой стадии мала: 3.2 и 0.2 ккал/моль для нейтральной и анионной систем соответственно. При отрыве молекулы H_2O образуются μ -оксокластеры P3 и P3a с затратой энергии 9.5 и 12.4 ккал/моль соответственно. Энергия связывания атома O с атомами Au в P3 составляет 84.0 ккал/моль, в P3a — 87.0 ккал/моль, что сопоставимо с выигрышем энергии при внедрении атома O в C—H-связь метана (89.8 ккал/моль). Поэтому кластер с фрагментом Au—O—Au может рассматриваться в качестве вероятного активного O-центра для окисления метана. Из экспериментальных данных следует присутствие атомарного O на наночастицах/поверхности Au при разложении H_2O_2 [39]. μ -Оксокластеры $Au_{55}O$ [10] и $Au_{38}O$ [7], образованные при хемосорбции молекулярного кислорода, также рассматривались в качестве активных центров реакции окисления метана в метанол.

Взаимодействие предреакционного кластера R1 с димером $(H_2O_2)_2$ может осуществляться как с образованием одной координационной связи Au—O — структура R2, так и двух — структура R3 (рис. 3). В изомере R2 образуется только одна связь Au—O, равная 2.45 Å, и дальнейший процесс может протекать по механизму, аналогичному механизму (I), если вторая молекула H_2O_2 остается во внешней координационной сфере. Наиболее интересен изомер R3, где координируются по атомам Au обе молекулы H_2O_2 (длины связей Au—O равны 2.79 и 2.70 Å). При трансформации R2 в R3 энергия повышается на 5.9 ккал/моль, что сопровождается также удлинением связей Au—O и водородной связи в димере $(H_2O_2)_2$. В анионной системе вторая координационная связь Au—O

Таблица 2. Относительная энергия с учетом поправок на нулевые колебания ΔE_0 , относительная энергия Гиббса в газовой фазе ΔG_{298}^0 и в водном растворе ΔG_{298}^0 (s) для реакции кластеров R0 и R0a с двумя молекулами H_2O_2 по механизму II. Энергия рассчитана относительно $\text{R0} + 2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{R0a} + 2\text{H}_2\text{O}_2$ для нейтральной и анионной систем соответственно, ккал/моль

Параметр	Нейтральная система			Анионная система		
	R2	TS3	P6	R2a	TS3a	P6a
ΔE_0	-21.0	-14.1 (6.9)	-74.7	-24.8	-14.5 (10.3)	-49.6
ΔH_{298}^0	-23.1	-14.3 (8.8)	-75.8	-25.4	-15.5 (9.9)	-51.2
ΔG_{298}^0	4.9	8.9 (4.0)	-51.5	-2.7	8.6 (11.3)	-23.0
ΔG_{298}^0 (s)	11.6	19.0 (7.4)	-42.3	7.9	17.3 (9.4)	-21.4

Примечание. В скобках указана величина энергии активации относительно предреакционного кластера R2 (R2a).

при присоединении димера $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ не образуется, а связь $\text{O}-\text{Au}$ в R2a равна 2.57 Å. Образование R2, R3 и R2a происходит с понижением энергии на 21.0, 15.1 и 24.8 ккал/моль относительно исходных систем $[\text{R0} + 2\text{H}_2\text{O}_2]$ и $[\text{R0a} + 2\text{H}_2\text{O}_2]$ соответственно. Структура этих предреакционных кластеров, а также переходных состояний и продуктов их дальнейшего преобразования приведена на рис. 3. Энергетические параметры процессов приведены в табл. 2. Энергетическая диаграмма реакции в нейтральной системе – на рис. 2.

При реализации механизма (II) происходит выделение одной молекулы H_2O во внешнюю координационную сферу и образование продукта P6 (P6a), содержащего мостиковую (ОН)- и терминальную (ООН)-группы. Несмотря на близость структуры переходных состояний TS3 и TS3a образуются разные по структуре продукты реакции: в нейтральном продукте P6 образуется μ -ОН-группа, а в анионном продукте P6a ОН-группа связана только с одним атомом Au (рис. 3). В продукте P6a наблюдается более короткая длина связи $\text{Au}-\text{Au}$ (2.71 Å), по сравнению с продуктом P6 (3.21 Å). Активационные барьеры для нейтральной и анионной систем составили 6.9 и 10.3 ккал/моль относительно R2 и R2a соответственно, а продукты образуются с выигрышем энергии 74.7 и 49.6 ккал/моль относительно несвязанных реагентов R0, R0a и $2\text{H}_2\text{O}_2$ соответственно. Увеличение активационного барьера в случае анионной системы происходит за счет разницы в энергии присоединения молекул H_2O_2 , значение энергии TS3 и TS3a относительно исходных реагентов почти одинаковое – -14.1 и -14.5 ккал/моль соответственно.

При отрыве молекулы H_2O от P6 энергия повышается на 10.0 ккал/моль и образуется структура P7 с координированной ООН-группой (рис. 3). При отрыве молекулы H_2O от P6a, энергия понижается на 11.8 ккал/моль и образуется продукт

P7a, аналогичный структуре P7 с μ -ОН-группой. То есть образование μ -ОН-группы является стабилизирующим фактором. Продукт аналогичной структуры предлагался в качестве основного при изучении распада H_2O_2 в работе [8]. С помощью спектроскопических измерений наблюдали также промежуточное соединение реакции с группой ООН во время разложения H_2O_2 до кислорода и воды на наночастицах золота в работах [39, 40]. Интермедиат с фрагментом AuOОН также является главным промежуточным соединением в синтезе H_2O_2 с участием соединений золота, о чем свидетельствуют результаты исследования поверхности Au/TiO₂ методом неупругого рассеяния электронов [43] и квантово-химические расчеты [44–46]. Группы ОН, образованные при распаде H_2O_2 , на биядерном центре Au тоже рассматриваются в качестве активного центра окисления метана в работе [9]. Таким образом, кластер золота, содержащий группы ОН и ООН, также может быть одним из вероятных активных центров при окислении метана.

Вычисления дополнены расчетом свободной энергии Гиббса гидратации для участников первой (лимитирующей) стадии реакции по механизму (I) и для механизма (II). Данные приведены в табл. 1, 2. Заметные отличия на энергетических профилях реакций при учете энтропийного фактора (величина ΔH_{298}^0 почти совпадает с величиной ΔE_0) наблюдаются на стадиях образования предреакционных кластеров. Стадии координации H_2O_2 и $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ характеризуется положительными значениями величин ΔG_{298}^0 и ΔG_{298}^0 (s), в то время как ΔH_{298}^0 имеет отрицательное значение. При расчете ΔG_{298}^0 (s) в сравнении с величиной ΔH_{298}^0 заметно возрастают общие энергетические затраты на образование переходных состояний

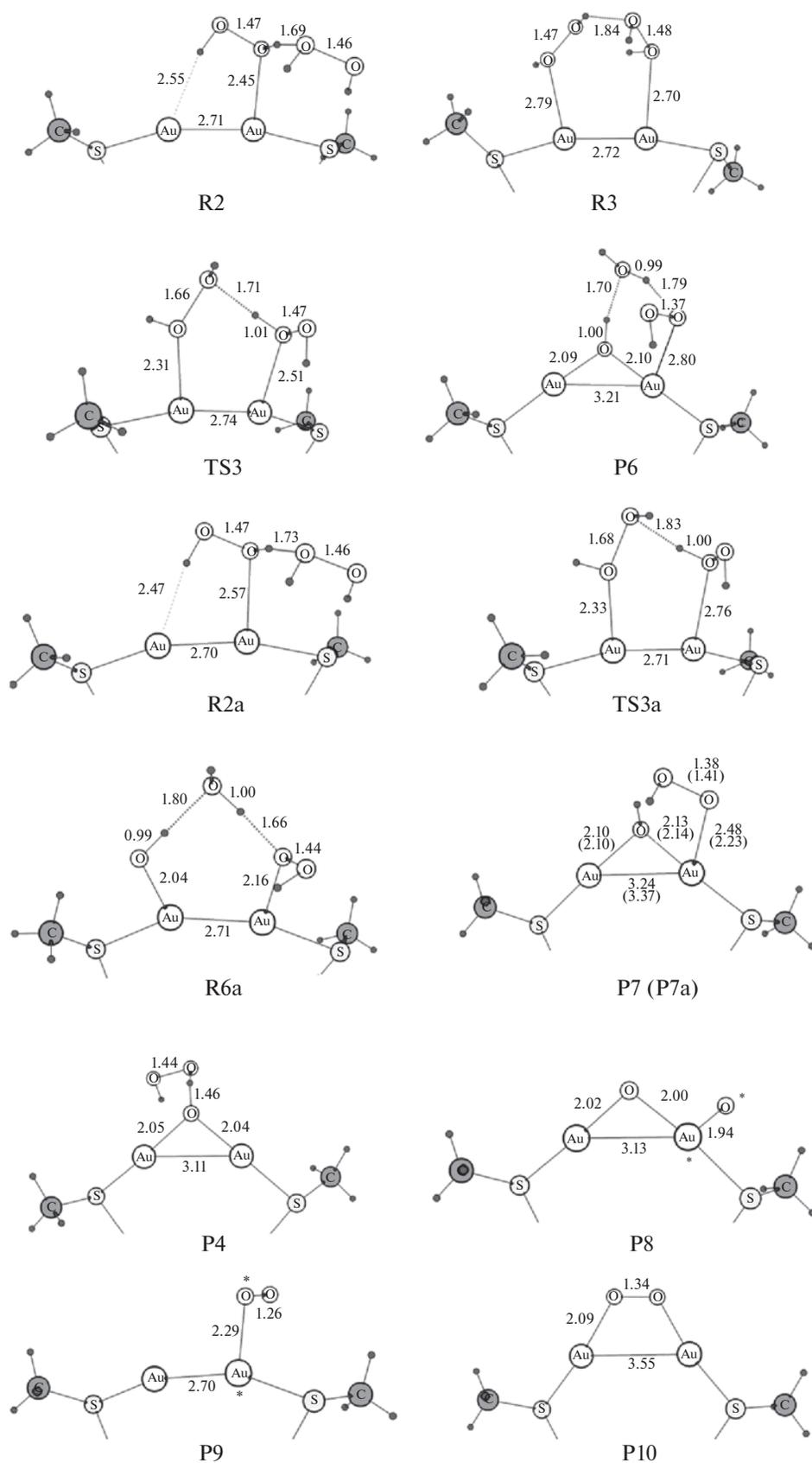


Рис. 3. Структурные фрагменты активного центра для участников реакции кластеров R0 и R0a с димером $(\text{H}_2\text{O})_2$ по механизму (II): R2, R3, R2a – предреакционные кластеры; TS3, TS3a – переходные состояния; P6, P6a, P7, P7a, P4, P8, P9, P10 – продукты.

относительно исходных реагентов, а энергетический выигрыш при образовании продуктов заметно уменьшается. В теоретической работе [47] также показано, что энтропийный вклад сильно влияет на величину энергии десорбции H_2O_2 с участием безлигандного кластера Au_{20} , но при этом мало меняет значения энергетических барьеров в реакции диссоциации адсорбированной молекулы H_2O_2 . Так, для реакции $\text{Au}_{20}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_{20} + \text{H}_2\text{O}_2$ на ребре кластера величины ΔE^0 и ΔG_{298}^0 равны 10.0 и -2.4 ккал/моль соответственно, а для реакции диссоциации $\text{Au}_{20}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_{20}(\text{OH})_2$ равны -29.0 и -27.0 ккал/моль соответственно (энергия активации при диссоциации H_2O_2 равна 35.0 ккал/моль, а свободная энергия активации -39.0 ккал/моль).

В ряде теоретических работ [46–53] рассмотрен процесс образования H_2O_2 из O_2 и H_2 , а также ее распад на OH -группы на различных наноразмерных Au -центрах. На поверхности Au энергия десорбции молекулы H_2O_2 составила 3.0–4.0 ккал/моль, в то время как активационный барьер диссоциации $\text{H}_2\text{O}_2 - 6.0$ – 12.0 ккал/моль [46, 50]. В теоретическом исследовании [47] энергия десорбции (ΔE) H_2O_2 на вершине, ребре и грани кластера Au_{20} составляет 10.0, 10.0 и 8.4 ккал/моль. Нами получены очень близкие значения энергии при адсорбции H_2O_2 на нейтральном R0 и моноанионном R0a кластерах -7.9 и 9.6 ккал/моль соответственно. Энергия активации (ΔE) при диссоциации на OH -группы адсорбированной на вершине и ребре кластера Au_{20} молекулы H_2O_2 равна 7.4 и 8.4 ккал/моль соответственно, при этом энергия продукта (ΔE) понижается на 19.0 и 29.0 ккал/моль соответственно [47]. В работе [9] по окислению метана пероксидом водорода первой стадией также рассматривалась экзотермическая реакция (изменение энергии составило 16.2 ккал/моль) диссоциации молекулы H_2O_2 с образованием OH -групп на соседних атомах Au кластера $\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2$. Полученные нами результаты по разложению H_2O_2 хорошо согласуются с литературными данными.

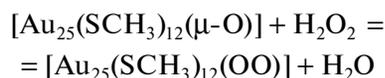
Бисоксо- и пероксокластеры золота

На примере нейтральной системы показана также возможная взаимосвязь механизмов. При взаимодействии конечного продукта по механизму (I) со второй молекулой H_2O_2 получается структура, которая также может непосредственно образоваться при реализации механизма (II). При этом энергия понижается на 21 ккал/моль (рис. 2). За счет высокой основности μ -O-атом в продукте P3 может образовать сначала прочную связь с мо-

лекулой H_2O_2 (P4 , рис. 3), энергия которой равна 16.1 ккал/моль. Отрыв протона от H_2O_2 и перенос его на μ -O-атом с последующей координацией OON^- -группы на атоме Au приводит к образованию кластера P7 (рис. 3).

При дальнейшем разложении продукта P7 с фрагментом $\text{Au}-(\mu\text{-OH})-\text{Au}-\text{OON}$ с отщеплением молекулы H_2O возможно образование изомерных кластеров, в состав которых входят два атома O : P8 , P9 , P10 (рис. 2, 3), с изменением энергии $\Delta E_0 +25.0$, $+10.3$ и -1.9 ккал/моль соответственно. Кластеры P9 и P10 содержат моногапто- и ди-гапто-координированную пероксогруппу, кластер P8 имеет мостиковый μ -O-атом и терминальную оксогруппу.

Изменение энергии в процессе превращения активного центра с μ -O-центром (кластер P3) в кластер с двумя атомами O по реакции



составило $+4.0$, -10.7 , -22.9 ккал/моль при образовании P8 , P9 , P10 соответственно (величина ΔG_{298}^0 равна $+6.7$, -11.8 и -19.4 ккал/моль соответственно), что говорит о высокой вероятности протекания процессов в мягких условиях.

Пероксокластеры P9 , P10 могут участвовать не только в процессе окисления субстрата, но и выделять молекулярный кислород с образованием исходного кластера R0 . Рассчитанное изменение энергии при отрыве триплетной молекулы O_2 от кластеров P9 , P10 составило $+3.6$ и $+15.8$ ккал/моль соответственно (величина ΔG_{298}^0 равна -3.2 и $+1.7$ ккал/моль для кластеров P9 , P10 соответственно). Небольшая величина энергии адсорбции O_2 также говорит о высокой вероятности обратимости этого процесса в системе, его близости к состоянию равновесия. И такие активные центры, как кластеры P9 и P10 , могут образовываться непосредственно в процессе взаимодействия молекулярного кислорода и исходного кластера, что также предполагается в экспериментальной работе [8] по изучению этой системы.

В табл. 3 приведены данные по распределению электронной (заряды по Хиршфельдту) и спиновой плотности в активных центрах кислородсодержащих кластеров P8 , P9 , P10 , P3 и в исходном кластере R0 .

Анализ полученной информации свидетельствует о том, что в кластерах электронная и спиновая плотность локализована в основном на атомах O . Можно полагать, что в кластерах со связью $\text{O}-\text{O}$ (P9 и P10) фактически присутствуют активные связанные частицы O_2^{2-} и O_2^- (суммарная спиновая плотность на атомах O 1.41 и 0.88 соответственно). Межъядерные расстояния $\text{O}-\text{O}$

Таблица 3. Заряды по Хиршфельдту/спиновая плотность на атомах Au и O активного центра в кластерах с кислородом и на атомах Au “скрепки” в нейтральном исходном кластере R0 (структура на рис. 1 и 3)

Кластер	Au	Au*	O	O*
R0	-0.02/0.05		—	—
P8	0.05/0.02	0.23/0.13	-0.28/0.10	-0.23/0.70
P9	-0.01/-0.04	0.04/-0.01	-0.03/0.77	-0.08/0.64
P10	0.05/0.05		-0.09/0.44	
P3	0.06/0.1		-0.28/0.32	—

* Для кластеров P8 и P9 с несимметричным активным центром связь Au*—O* соответствует монодентатному связыванию O- и O₂-лигандов соответственно.

в кластерах P9 и P10, равные 1.26 и 1.34 Å соответственно, длиннее, чем в изолированной молекуле O₂ (1.22 Å). В кластере P8 спиновая плотность в основном локализована на карбонильном атоме O (0.70) и связанным с ним атомом Au (0.13). В кластере P3 также наблюдается повышение спиновой плотности на атомах Au и O, и отрицательный заряд на атоме O. Во всех кластерах наблюдается почти нулевой заряд на атомах Au (за исключением кластера P8). Такое распределение зарядов и спиновой плотности в кластерах указывает на их возможную активность к метану.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены механизмы взаимодействия нейтрального и анионного модельных кластеров состава Au₂₅(SCH₃)₁₂ как с одной молекулой H₂O₂ (механизм I), так и с ее димером (H₂O₂)₂ (механизм II), показана взаимосвязь этих механизмов с возможностью образования продуктов аналогичной структуры. В анионной системе образование предреакционных кластеров энергетически более выгодно, но наблюдаются более высокие активационные барьеры, чем в нейтральной системе. Энергия образования продуктов по механизму I в анионной и нейтральной системах близка, а энергия образования продуктов по механизму II в нейтральной системе заметно больше, чем в анионной. Таким образом, заряд может оказывать влияние на энергетические параметры некоторых стадий реакций, но в целом энергетические профили аналогичны. При учете энтальпии и свободной энергии гидратации стадия образования предреакционных кластеров реагентов характеризуется положительной величиной изменения энергии, повышаются общие энергетические затраты на образование активированных комплексов относительно реагентов по сравнению с расчетами в

газовой фазе, но продукты образуются с достаточно большим понижением энергии системы.

В ходе моделирования реакций пероксида водорода с кластером Au₂₅(SCH₃)₁₂ получены структуры промежуточных и конечных продуктов, содержащие фрагменты: (μ-OH)—Au—Au—(OH); (μ-O)—Au—Au, (μ-OH)—Au—Au—(OOH), (Au—O)(μ-O)Au, (Au—Au—O—O), (Au—O—O—Au). Наши расчетные данные согласуются с литературными экспериментальными и теоретическими данными по изучению разложения и синтеза H₂O₂, а также адсорбции молекулярного кислорода, с участием различных соединений золота, где описана структура аналогичных кислородсодержащих центров на их поверхности, образованных в ходе соответствующих реакций.

Можно сделать общий вывод о присутствии в системе всех рассмотренных кислородсодержащих форм, так как наблюдается большое понижение энергии при их образовании относительно исходных реагентов, энергетические затраты на образование активированных комплексов невелики, а образование продуктов по разным механизмам взаимосвязано. Все рассмотренные продукты постоянно образуются и расходуются при разложении H₂O₂. Кластеры, содержащие фрагмент из двух связанных атомов O, могут образовываться при взаимодействии кластера как с пероксида водорода, так и с молекулой O₂, так как энергия адсорбции O₂ невелика и процесс близок к равновесному. Анализ распределения спиновой плотности в кластерах с одним и двумя атомами O указывает на их высокую реакционную активность. Аргументированно, что именно они и могут быть наиболее вероятными активными центрами для последующего окисления метана, изучению которого будут посвящены наши дальнейшие исследования.

Расчеты проведены с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ.

Работа выполнена по госзаданию, № госрегистрации АААА-А19-119071190045-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaseen M., Humayun M., Khan A. et al. // *Energies*. 2021. V. 14. № 5. P. 1278. <https://doi.org/10.3390/en14051278>
2. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A. et al. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 2. P. 464. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>
3. Li Z., Brouwer C., He C. // *Ibid.* 2008. V. 108. № 8. P. 3239. <https://doi.org/10.1021/cr0684341>

4. *Stratakis M., Garcia H.* // *Ibid.* 2012. V. 112. № 8. P. 4469.
<https://doi.org/10.1021/cr3000785>
5. *Sankar M., He Q., Engel R.V. et al.* // *Ibid.* 2020. V. 120. № 8. P. 3890.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00662>
6. *Carabineiro S.A.C.* // *Front. Chem.* 2019. V. 7:702.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00702>
7. *Qi G., Davies T.E., Nasrallah A. et al.* // *Nature Catalysis.* 2022. V. 5. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1038/s41929-021-00725-8>
8. *Golovanova S.A., Sadkov A.P., Shestakov A.F.* // *Kinetics and Catalysis.* 2020. V. 61. № 5. P. 740.
<https://doi.org/10.1134/s0023158420040060>
9. *Cai X., Saranya G., Shen K.Q. et al.* // *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2019. V. 58. № 29. P. 9964.
<https://doi.org/10.1002/anie.201903853>
10. *Staykov A., Miwa T., Yoshizawa K.* // *J. of Catalysis.* 2018. V. 364. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.05.017>
11. *Mikami Y., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1039/c2cy20068f>
12. *Wani I.A., Jain S.K., Khan H. et al.* // *Curr. Pharm. Biotechnol.* 2021. V. 22. № 6. P. 714.
<https://doi.org/10.2174/1389201022666210218195205>
13. *Nasaruddin R.R., Chen T.K., Yan N. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 368. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.016>
14. *Liu L., Li H.Y., Tan Y. et al.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 1. P. 107.
<https://doi.org/10.3390/catal10010107>
15. *Asao N., Hatakeyama N., Menggenbatee et al.* // *Chem. Comm.* 2012. V. 48. № 38. P. 4540.
<https://doi.org/10.1039/c2cc17245c>
16. *Zhu Y., Qian H.F., Drake B.A. et al.* // *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2010. V. 49. № 7. P. 1295.
<https://doi.org/10.1002/anie.200906249>
17. *Tian S.B., Cao Y.T., Chen T.K. et al.* // *Chem. Comm.* 2020. V. 56. № 8. P. 1163.
<https://doi.org/10.1039/c9cc08215h>
18. *Yao Q.F., Wu Z.N., Liu Z.H. et al.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. № 1. P. 99.
<https://doi.org/10.1039/d0sc04620e>
19. *Heaven M.W., Dass A., White P.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 12. P. 3754.
<https://doi.org/10.1021/ja800561b>
20. *Zhu M., Aikens C.M., Hollander F.J. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 130. № 18. P. 5883.
<https://doi.org/10.1021/ja801173r>
21. *Wu Z.W., Gayathri C., Gil R.R. et al.* // *Ibid.* 2009. V. 131. № 18. P. 6535.
<https://doi.org/10.1021/ja900386s>
22. *Juarez-Mosqueda R., Mpourmpakis G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 40. P. 22272.
<https://doi.org/10.1039/c9cp03982a>
23. *Zhu K.X., Liang S.X., Cui X.J. et al.* // *Nano Energy.* 2021. V. 82. 105718
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105718>
24. *Kang X., Chong H.B., Zhu M.Z.* // *Nanoscale.* 2018. V. 10. № 23. P. 10758.
<https://doi.org/10.1039/c8nr02973c>
25. *Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2022. № 4. С. 665.
26. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
27. *Stevens W.J., Bash H., Krauss M.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
28. *Stevens W.J., Krauss M., Bash H. et al.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. P. 612.
29. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2005. № 3. С. 804.
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
30. *Nikitenko N.G., Shestakov A.F.* // *Kinetics and Catalysis.* 2014. V. 55. № 4. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/s0023158414030100>
31. *Nikitina N.A., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 5. P. 606.
<https://doi.org/10.1134/s0023158419050033>
32. *Pichugina D.A., Nikitina N.A., Kuz'menko N.E.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. № 5. P. 3080.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10286>
33. *Barone V., Cossi M., Tomasi J.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 8. P. 3210.
<https://doi.org/10.1063/1.474671>
34. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* *Gaussian 03. Revision A.7.* Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003.
35. *Wu Z.K., Jin R.C.* // *ACS Nano.* 2009. V. 3. № 7. P. 2036.
<https://doi.org/10.1021/nn9004999>
36. *Wang W.L., Ji C.L., Liu K. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. № 3. P. 1874.
<https://doi.org/10.1039/d0cs00254b>
37. *Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф.* // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 2. С. 177.
<https://doi.org/10.1134/S0023158413020110>
38. *Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф.* // *ДАН.* 2013. Т. 450. № 2. С. 181.
<https://doi.org/10.1134/s0012500813050066>
39. *Liu K., Chen T., He S.Y. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 42. P. 12952.
<https://doi.org/10.1002/anie.201706647>
40. *Liu K., He S.Y., L. Li et al.* // *Scientific Reports.* 2021. V. 11. № 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89235-y>
41. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* *Перекись водорода.* Москва: Изд-во иностр. лит. 1958. 578 с.
42. *Kelly C.P., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. № 2. P. 408.
<https://doi.org/10.1021/jp0654031>
43. *Sivadinarayana C., Choudhary T.V., Daemen L.L. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.1021/ja0381398>

44. *Agarwal N., Thomas L., Nasrallah A. et al.* // *Catalysis Today*. 2021. V. 381. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.001>
45. *Yao Z.H., Zhao J.Y., Bunting R.J. et al.* // *Acs Catalysis*. 2021. V. 11. № 3. P. 1202.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04125>
46. *Tang Y.Q., Zhang Z.H., Lu M.K. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 33. P. 15119.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01459>
47. *Beleinskaya A.V., Pichugina D.A., Shestakov A.F. et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 117. № 31. P. 6817.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01459>
48. *Wells D.H., Delgass W.N., Thomson K.T.* // *J. Catal.* 2004. V. 225. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.028>
49. *Barrio L., Liu P., Rodriguez J.A. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 51. P. 19001.
<https://doi.org/10.1021/jp073552d>
50. *Ford D.C., Nilekar A.U., Xu Y. et al.* // *Surface Science*. 2010. V. 604. № 19–20. P. 1565.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.05.026>
51. *Joshi A.M., Delgass W.N., Thomson K.T.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 47. P. 22392.
<https://doi.org/10.1021/jp052653d>
52. *Ji J., Lu Z., Lei Y., Turner C.H.* // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 10. P. 421.
<https://doi.org/10.3390/catal8100421>
53. *Coperet C.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 2. P. 656.
<https://doi.org/10.1021/cr900122p>