ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 860–870

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.43:544.1:546.59

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 В РЕАКЦИИ С КЛАСТЕРОМ $Au_{25}(SCH_3)_{12}$

© 2023 г. Н. Г. Никитенко[a,*], А. Ф. Шестаков[a,b]

[a] *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия*

[b] *Московский 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 $Au_{25}(SCH_3)_{12}$ с одной молекулой H_2O_2 (механизм I) и с ее димером $(H_2O_2)_2$ (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 O. При этом кластеры, содержащие O_2-фрагмент, могут образовываться не только в реакции исходного кластера $Au_{25}(SCH_3)_{12}$ 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:** KCPHXC

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 окисления метана до метанола при 50°C пероксидом водорода в присутствии кластеров состава $Au_n(PPh_3)_{10}(SR)_5Cl_2$ ($n = 24, 25$). К хорошо изученным тиолатным кластерам золота относится кластер состава $Au_{25}(SR)_{18}$ [17–24], который синтезируется достаточно просто и имеет высокую структурную стабильность. В результате исследований [19, 21] найдено, что на строение кластеров состава $Au_{25}(SR)_{18}$ 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 непрямые 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 $Au_{25}(SG)_{18}$ (где SG – глутатионат). Структура кластера $Au_{25}(SG)_{18}$ 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 $Au_{25}(SG)_{12}$. 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 $Au_{25}(SCH_3)_{12}$, 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" CH_3S–Au–Au–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 аурофильного взаимодействия в одной из шести "скрепок" CH_3S–Au–Au–SCH_3 в кластере $Au_{25}(SCH_3)_{12}$. 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 аурофильных 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 $Au_n(PPh_3)_{10}(SR)_5Cl_2$ (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

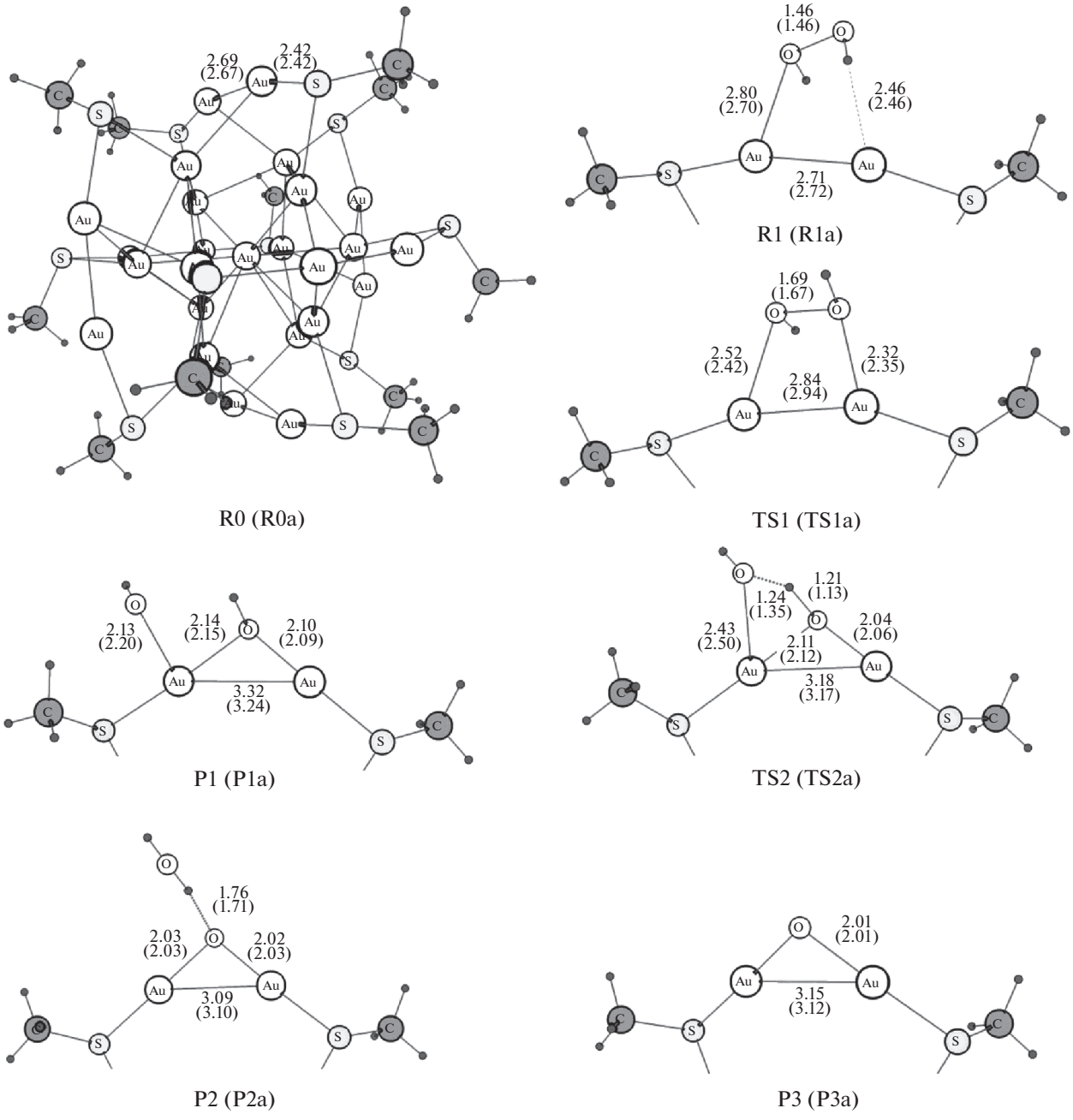


Рис. 1. Оптимизированная структура исходного нейтрального кластера R0 и фрагменты структуры участников реакции R0 + H_2O_2 по механизму (I) (в скобках указаны межъядерные расстояния для структурных аналогов в анионной системе): R1 и R1a – нейтральный и анионный предреакционные кластеры; TS1, TS1a и TS2, 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 молекулярному 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-

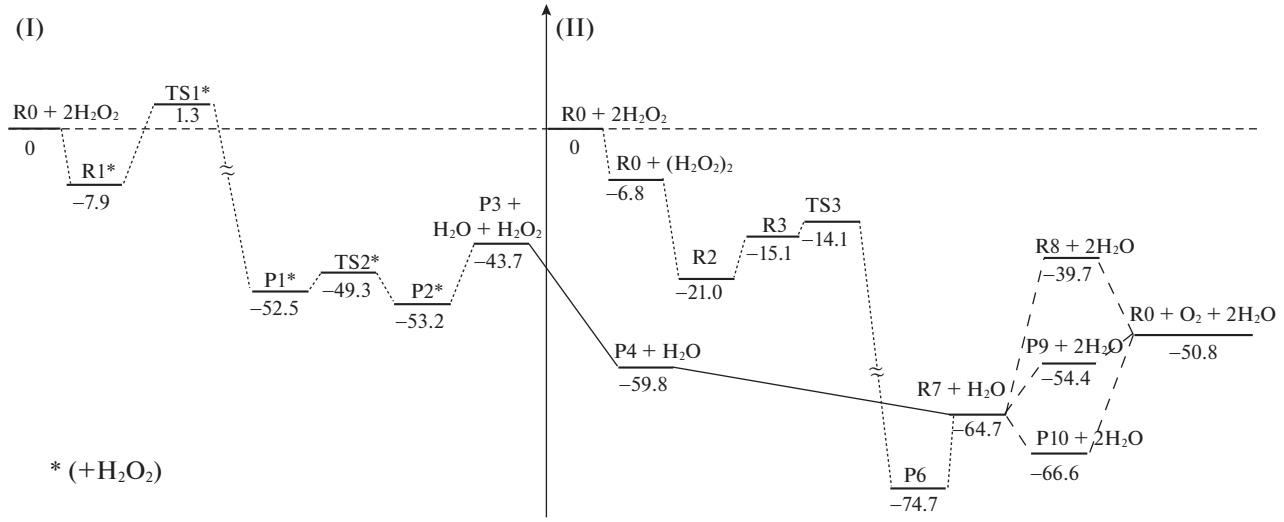


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции нейтрального кластера R0 с двумя молекулами H_2O_2 по механизмам (I) и (II), ΔE_0 в ккал/моль.

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

Для изучения механизма образования первичных продуктов взаимодействия H_2O_2 с кластером $Au_{25}(SCH_3)_{12}$ и последующих реакций с образованием конечных продуктов нами рассмотрены два механизма (здесь указаны только два атома Au одной из "скрепок" $CH_3S–Au–Au–SCH_3$):

механизм (I) – взаимодействие кластера с одной молекулой H_2O_2:

$$(Au–Au) + H_2O_2 \rightarrow (Au–(OH)–Au–(OH)) \rightarrow \rightarrow (Au–O–Au) + H_2O;$$

механизм (II) – взаимодействие кластера с димером $(H_2O_2)_2$:

$$(Au–Au) + (H_2O_2)_2 \rightarrow \rightarrow (Au–(OH)–Au–(OOH)) + H_2O \rightarrow \rightarrow (Au–Au–OO) + 2H_2O.$$

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 H_2O_2. Так как по механизму (II) реакция кластера протекает с двумя молекулами H_2O_2 в форме димера $(H_2O_2)_2$, то для сопоставления механизмов необходимо учесть энергию связи в изолированном димере $(H_2O_2)_2$, которая составляет 6.8 ккал/моль.

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

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$$

в газовой фазе равное 49.2 ккал/моль (для вычислений использовались рассчитанные значения энтальпии участников реакции при стандартных условиях, то есть давлении одна атмосфера и температуре 298.15 K, 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 K, 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" $CH_3S–Au–Au–SCH_3$ 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 $[Au_{25}(SR)_{18}]^q$ ($q = +1, 0, -1$). За счет выраженного аурофильного 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 E_1^0 (переход R0 → R0a) и E_2^0 (переход R0c → R0) равны 0.27 и 0.44 В соответственно. Схема расчета аналогична описанной в работе [42]. Близкие небольшие значения E_1^0 и

Таблица 1. Относительная энергия с учетом поправок на нулевые колебания ΔE_0, относительная энергия Гиббса в газовой фазе ΔG^0_{298} и в водном растворе ΔG^0_{298}(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^0_{298}	−8.6	1.8 (10.4)	−54.5	–	–	−11.1	2.7 (13.8)	−54.4	–	–
ΔG^0_{298}	5.4	11.1 (5.7)	−37.2	–	–	4.1	16.5 (12.4)	−33.2	–	–
ΔG^0_{298}(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^0_2 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 четырехцентовое 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 кластеров 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 непрочно 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^0_{298} и в водном растворе ΔG^0_{298}(s) для реакции кластеров R0 и R0a с двумя молекулами H_2O_2 по механизму II. Энергия рассчитана относительно R0 + $2H_2O_2$ и R0a + $2H_2O_2$ 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^0_{298}	−23.1	−14.3 (8.8)	−75.8	−25.4	−15.5 (9.9)	−51.2
ΔG^0_{298}	4.9	8.9 (4.0)	−51.5	−2.7	8.6 (11.3)	−23.0
ΔG^0_{298}(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 $(H_2O_2)_2$ не образуется, а связь O–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 [R0 + $2H_2O_2$] и [R0a + $2H_2O_2$] 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 (OH)- и терминальную (OOH)-группы. Несмотря на близость структуры переходных состояний TS3 и TS3a образуются разные по структуре продукты реакции: в нейтральном продукте P6 образуется μ-OH-группа, а в анионном продукте P6a OH-группа связана только с одним атомом Au (рис. 3). В продукте P6a наблюдается более короткая длина связи Au–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 $2H_2O_2$ 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 OOH-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-OH-группой. То есть образование μ-OH-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 OOH во время разложения H_2O_2 до кислорода и воды на наночастицах золота в работах [39, 40]. Интермедиат с фрагментом AuOOH также является главным промежуточным соединением в синтезе H_2O_2 с участием соединений золота, о чем свидетельствуют результаты исследования поверхности Au/TiO_2 методом неупругого рассеяния электронов [43] и квантово-химические расчеты [44–46]. Группы OH, 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 OH и OOH, 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^0_{298} почти совпадает с величиной ΔE_0) наблюдаются на стадиях образования предреакционных кластеров. Стадии координации H_2O_2 и $(H_2O_2)_2$ характеризуется положительными значениями величин ΔG^0_{298} и ΔG^0_{298}(s), в то время как ΔH^0_{298} имеет отрицательное значение. При расчете ΔG^0_{298}(s) в сравнении с величиной ΔH^0_{298} заметно возрастают общие энергетические затраты на образование переходных состояний

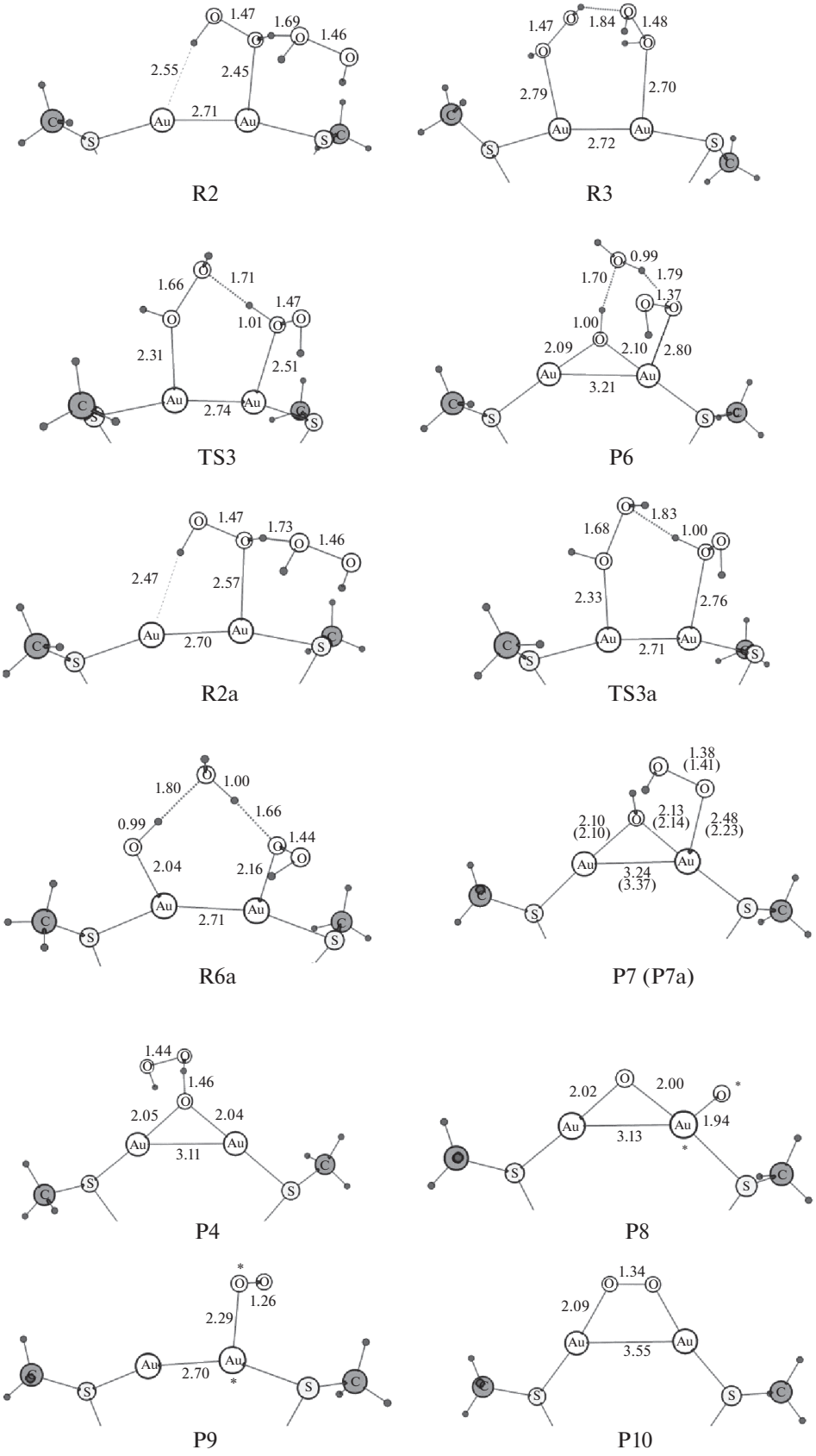


Рис. 3. Структурные фрагменты активного центра для участников реакции кластеров R0 и R0a с димером $(H_2O_2)_2$ по механизму (II): R2, R3, R2a – предреакционные кластеры; TS3, TS3a – переходные состояния; P6, P6a, P7, P7a, P4, P8, P9, P10 – продукты.

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 $Au_{20}H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow Au_{20} + H_2O_2$ на ребре кластера величины ΔE^0 и ΔG^0_{298} равны 10.0 и –2.4 ккал/моль соответственно, а для реакции диссоциации $Au_{20}H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow Au_{20}(OH)_2$ 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 образовании 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 H_2O_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 $Au_{25}(PPh_3)_{10}(SR)_5Cl_2$. Полученные нами результаты по разложению H_2O_2 хорошо согласуется с литературные 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 молекулой 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 OOH^--группы на атоме Au приводит к образованию кластера P7 (рис. 3).

При дальнейшем разложении продукта P7 с фрагментом Au–(μ-OH)–Au–OOH 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 ΔE_0 +25.0, +10.3 и –1.9 ккал/моль соответственно. Кластеры P9 и P10 содержат моногапто- и дигапто-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

$$[Au_{25}(SCH_3)_{12}(\mu\text{-}O)] + H_2O_2 =$$
$$= [Au_{25}(SCH_3)_{12}(OO)] + H_2O$$

составило +4.0, –10.7, –22.9 ккал/моль при образовании P8, P9, P10 соответственно (величина ΔG^0_{298} 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^0_{298} равна –3.2 и +1.7 ккал/моль для кластеров P9, P10 соответственно). Небольшая величина энергии адсорбции O_2 также говорит 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 O–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 O–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 O_2-лигандов соответственно.

в кластерах P9 и P10, равные 1.26 и 1.34 Å соответственно, длиннее, чем в изолированной молекуле O_2 (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 $Au_{25}(SCH_3)_{12}$ как с одной молекулой H_2O_2 (механизм I), так и с ее димером $(H_2O_2)_2$ (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 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 $Au_{25}(SCH_3)_{12}$ 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 H_2O_2, 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 H_2O_2. Кластеры, содержащие фрагмент из двух связанных атомов O, могут образовываться при взаимодействии кластера как с пероксида водорода, так и с молекулой O_2, так как энергия адсорбции O_2 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/cr068434l

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., Menggenbateer 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/jp065403l

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. *Beletskaya 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