

УДК 541.1+542.128+542.943+546.57

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ СО В ПРИСУТСТВИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА: ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДА

© 2019 г. Н. А. Никитина^а, *, Д. А. Пичугина^а, Н. Е. Кузьменко^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nnikitina1719@gmail.com

Поступила в редакцию 26.10.2018 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 17.04.2019 г.

Методом теории функционала плотности с использованием функционала PBE изучено взаимодействие СО и О₂, а также дальнейшее окисление СО в присутствии циклических тиолатных и дитиолатных комплексов Au(I), представляющих модельные фрагменты кластеров золота, стабилизированных тиолатными лигандами. На основе рассчитанных значений показано, что О₂ и СО слабо связываются с циклическим тиолатным комплексом Au(I). В присутствии дитиолатного комплекса происходит активация О₂ и СО и дальнейшее окисление СО с низкими энергиями активации. Полученные результаты демонстрируют важную роль лиганда в каталитическом процессе.

Ключевые слова: кластеры золота, тиолат, циклические лиганды, каталитическое окисление СО, механизм реакции.

DOI: 10.1134/S0453881119050034

Наночастицы золота являются известными катализаторами многих промышленно важных реакций окисления и гидрирования [1, 2], среди которых низкотемпературное каталитическое окисление СО служит модельной реакцией и часто применяется при тестировании новой серии катализаторов. Принципиально новыми каталитическими системами являются кластеры золота, стабилизированные лигандами различной природы (фосфин- и фенилацетиленсодержащие, тиолатные) [3–5]. Относительно недавно удалось получить тиолатный кластер состава Au₂₅(SR)₁₈, теоретически предсказать его структуру методом функционала плотности [6] и позднее подтвердить строение рентгеноструктурным анализом [7]. Этот кластер содержит ядро и оболочку. Ядро состоит из атомов золота, а в состав оболочки входит не только лиганд, но и атомы золота, образующие с лигандами скрепочные или циклические фрагменты различной протяженности –SR–(Au–SR–Au)_x–.

Синтезированные серии кластеров золота, стабилизированных тиолатными лигандами [8–12], начали активно пробовать применять в различных областях, включая катализ. В частности, была показана их каталитическая активность в

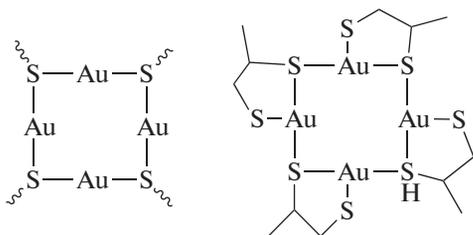
реакциях окисления СО и углеводородов, кросс-сочетания и гидрирования [13–15]. Несомненным преимуществом таких каталитических систем является формирование на поверхности гетерогенного катализатора кластеров металла определенного состава, что позволяет соотнести конкретное свойство (активность, селективность, стабильность) с определенным размером и структурой частицы. Подобные исследования были проведены в работе [16], в которой сравнили активность кластеров Au_n(SR)_m, нанесенных на гидроксоапатит, в окислении стирола.

Многообещающее применение кластеров золота, стабилизированных тиолатными лигандами, в катализе сдерживается трудностью их получения в растворе ввиду того, что селективность синтеза крайне чувствительна к условиям проведения реакции. Кроме того, кластеры в растворе не устойчивы. Так, известно, что характерный пик в УФ-спектре определенного кластера в растворе исчезает через 1–2 сут после его получения [17]. При этом в спектре появляются сигналы, соответствующие скрепочным фрагментам и полимерным комплексам (Au(I)–SR)_x [17, 18], что свидетельствует о полном или частичном разрушении кластера. Этот факт позволяет предположить образование комплексов (Au(I)–SR)_x при использовании Au_n(SR)_m в качестве катализаторов как в гомогенной среде, так и при их нанесении

Сокращения: ПС – переходное состояние, ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь, ПК – промежуточный комплекс (интермедиат).

на поверхность подложки. В настоящее время роль скрепочных фрагментов в каталитических процессах с участием кластеров золота, стабилизированных тиолатными лигандами, остается невыясненной, как и свойства кластера $Au_n(SR)_m$ [19–22].

В данной статье приведены результаты квантово-химического моделирования взаимодействия циклических тиолатных и дитиолатных кластеров $Au(I)$ с O_2 и CO , а также дальнейшего окисления CO с целью установления каталитических свойств полимерных комплексов $(Au(I)-SR)_x$.



Формулы циклических тиолатных и дитиолатных комплексов золота

Дитиолатные комплексы наряду с тиолатными используются для стабилизации кластеров $Au_n(SR)_m$. Рассмотренные в работе циклические комплексы $(AuSR)_4$ являются аналогами ранее синтезированных соединений $Au_4[SC(Si(CH_3)_3)_3]_4$ [23].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводили с помощью теории функционала плотности с использованием функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [24], базисного набора и псевдопотенциала SBKJС [25]. Данный метод уже применялся нами ранее для определения строения $Au_{18}(SR)_{15}$ [26], а также при моделировании каталитических и адсорбционных процессов с участием комплексов и кластеров золота [27–30].

Для исследуемых циклических комплексов, продуктов их взаимодействия с O_2 и CO , а также возможных промежуточных комплексов окисления CO была рассчитана равновесная геометрия и полная энергия. В качестве органического фрагмента R в тиолатном лиганде SR рассматривали метильную группу. Вклад энергий нулевых колебаний определяли на основе частот колебаний, рассчитанных в гармоническом приближении. Для всех стадий реакции получены термодинамические характеристики, включая изменение полной энергии (ΔE) и стандартной энергии Гиббса (ΔG^0) при 298 К. Для наиболее важных стадий окисления CO проводили локализацию структуры переходного состояния (ПС) с помощью алгоритма оптимизации Берни [31] и рассчитывали энергии активации (E_a). ПС определяли с помощью исследования энергии реакционной системы

в зависимости от координаты реакции методом IRC [32].

Все расчеты проводили в программе PRIRODA [33] при использовании суперкомпьютера МГУ “Ломоносов” [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе проведено исследование строения циклического тиолатного комплекса $Au(I)$ и его реакционной способности по отношению к O_2 и CO . Оптимизированная структура $(AuSCH_3)_4$ приведена на рис. 1. В комплексе фрагмент $(AuS-)_4$ практически плоский. Анализ вида высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) показал, что связь $Au-S$ имеет ковалентный характер. Ввиду значительной прочности связи $Au-S$ в $(AuSCH_3)_4$ не происходит присоединения CO , и стабильный карбонильный комплекс $(AuSCH_3)_4CO$ не образуется.

В качестве возможного продукта взаимодействия циклического комплекса с кислородом получено соединение $(AuSCH_3)_4O_2$, находящееся в синглетном электронном состоянии. Его образование из триплетного кислорода не выгодно. Изменения полной энергии и энергии Гиббса при образовании $(AuSCH_3)_4O_2$ из синглетного кислорода, который может получаться в присутствии тиолатных кластеров золота при фотоактивации [35, 36], незначительны (табл. 1). В $(AuSCH_3)_4O_2$ кислород слабо активирован, на что указывает расстояние $O-O$, которое мало изменилось по сравнению с изолированной молекулой O_2 (1.22 Å), а также частота колебания $O-O$ (1225.3 cm^{-1} по сравнению с 1542.7 cm^{-1} в O_2).

Таким образом, по данным расчета, $(AuSCH_3)_4$ не реагирует с CO , а слабая активация O_2 , требующая дополнительных условий, по-видимому, будет недостаточна для любых дальнейших процессов с участием кислорода.

Далее исследовали строение циклического дитиолатного комплекса $Au(I)$ и его реакционной способности по отношению к O_2 и CO . Оптимизированная структура $(AuSCH_2CHSCH_3)_4$ приведена на рис. 2. Рассчитанные изменения полной энергии и стандартной энергии Гиббса представлены в табл. 1.

Замена тиолатного лиганда на дитиолатный существенно изменила строение $(AuSR)_4$. Комплекс уже не является плоским, а расстояние $Au-S$ увеличилось на 0.08 Å. Отличается и характер распределения электронной плотности вдоль связи $Au-S$ (рис. 26). ВЗМО локализована не по связи $Au-S$, как это происходит в $(AuSCH_3)_4$, а на атомах Au и S . Этот факт косвенно указывает на увеличение реакционной способности

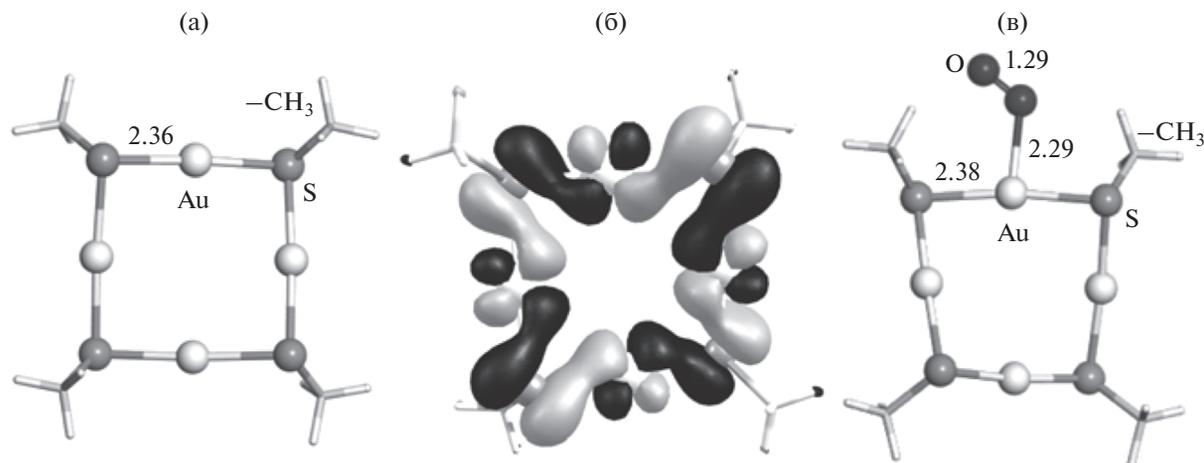


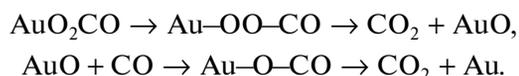
Рис. 1. Оптимизированные структуры комплексов $(\text{AuSCH}_3)_4$ (а), $(\text{AuSCH}_3)_4\text{O}_2$ (в) и визуализация ВЗМО $(\text{AuSCH}_3)_4$ (б). Ключевые межатомные расстояния указаны в ангстремах.

$(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$. Действительно, была найдена структура стабильного карбонильного комплекса $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{CO}$, в котором фрагмент CO координирован по двум атомам Au. Изменение энергии при его образовании составляет -9.4 ккал/моль.

Устойчивый комплекс пероксо-типа образуется при взаимодействии дитиолатного комплекса с O_2 (рис. 2б). В нем кислород одновременно связан с двумя атомами Au. Увеличенное межатомное расстояние O—O в $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2$ на 0.07 \AA и частота колебания O—O, равная 921.5 см^{-1} , указывают на значительную активацию кислорода. Этот пероксо-комплекс может образовываться из триплетного кислорода с выигрышем по энергии -9.1 ккал/моль. Последующее присоединение CO к кислородному комплексу более выгодно, чем присоединение CO к $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$. В данном случае наблюдается эффект соадсорбции, заключающейся в положительном влиянии ад-

сорбции одного реагента на последующую адсорбцию другого. Эффект соадсорбции O_2 и CO хорошо известен для окисления CO на наночастицах золота [37, 38].

Найденный комплекс $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2\text{CO}$ (ПК₀), судя по его строению, может выступать интермедиатом (промежуточным комплексом, ПК) дальнейшего окисления CO. При моделировании образования CO_2 принимали во внимание один из механизмов, известный для наночастиц золота (Au) [39, 40]:



Для всех стадий этого процесса проведена оптимизация структуры промежуточных комплексов (ПК) и переходных состояний (ПС) (рис. 3) и рассчитаны соответствующие энергии. Диаграм-

Таблица 1. Термодинамические параметры взаимодействия циклических комплексов $(\text{AuSCH}_3)_4$ и $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$ с CO и O_2

Стадия	ΔE	ΔG_{298}
	ккал/моль	
$(\text{AuSCH}_3)_4 + {}^1\text{O}_2 \rightarrow (\text{AuSCH}_3)_4\text{O}_2$	-12.7	-1.8
$(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4 + {}^3\text{O}_2 \rightarrow (\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2$	-9.1	-1.3
$(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4 + \text{CO} \rightarrow (\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{CO}$	-9.4	-2.0
$(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow (\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2\text{CO}$	-10.3	-3.6

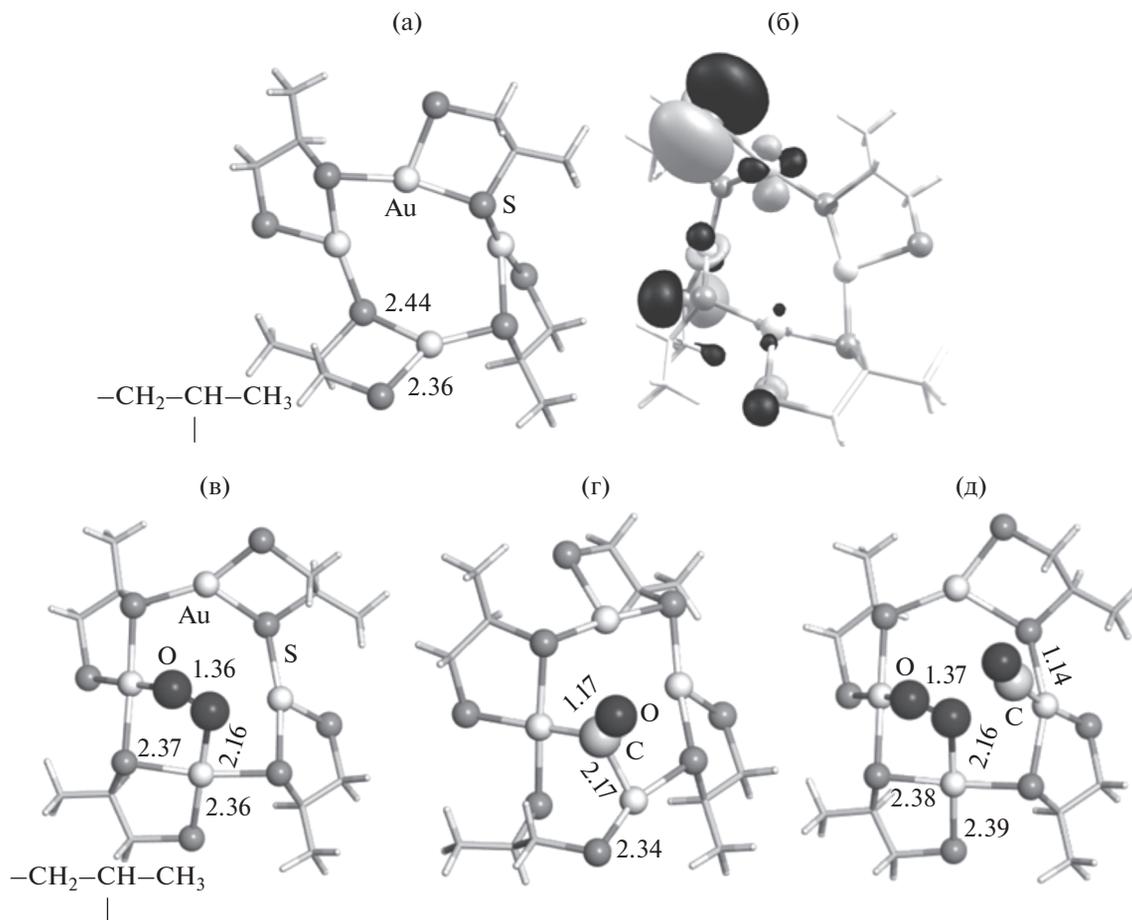


Рис. 2. Оптимизированные структуры комплексов $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$ (а), $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2$ (в), $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{CO}$ (г), $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2\text{CO}$ (д) и визуализация ВЗМО $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$ (е). Ключевые межатомные расстояния указаны в ангстремах.

мы изменения энергии в стадиях окисления СО показаны на рис. 4.

Образование первой молекулы CO_2 происходит в две стадии за счет низких энергий активации

Таблица 2. Рассчитанные значения энергии активации Гиббса ($\Delta^\ddagger G_{298}$) и изменения энергии Гиббса (ΔG) для стадий окисления СО в присутствии $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$

Стадия	$\Delta^\ddagger G_{298}$	ΔG_{298}
	ккал/моль	
$\text{ПК}_0 \rightarrow \text{ПК}_1$	0.9	-0.5
$\text{ПК}_1 \rightarrow \text{ПК}_2$	5.2	-81.7
$\text{ПК}_3 \rightarrow \text{ПК}_4$	2.3	-0.8
$\text{ПК}_4 \rightarrow (\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4 + \text{CO}_2$	6.5	-28.2

ции (табл. 2) через интермедиат ПК_1 . В образовавшемся на заключительной стадии промежуточном комплексе ПК_2 оставшийся атом кислорода координирован по трем атомам золота. Присоединение второй молекулы СО осуществляется по атому Au, связанному с O, с образованием интермедиата ПК_3 . Его превращение в CO_2 и исходный кластер происходит в две стадии через промежуточный комплекс ПК_4 с низкими энергиями активации.

Таким образом, по данным расчета, комплекс $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$ по сравнению с $(\text{AuSCH}_3)_4$ будет более активен в активации O_2 и СО и в дальнейшем окислении СО. На стадии активации реагентов и их превращений разрыва связей со стабилизирующими лигандами не происходит, что важно при сохранении размера и структуры комплекса. Можно предположить, что кластеры золота, стабилизированные аналогичными дитиолатными лигандами, будут более перспективными каталитическими системами окисления СО, чем кластеры, стабилизированные тиолатными группа-

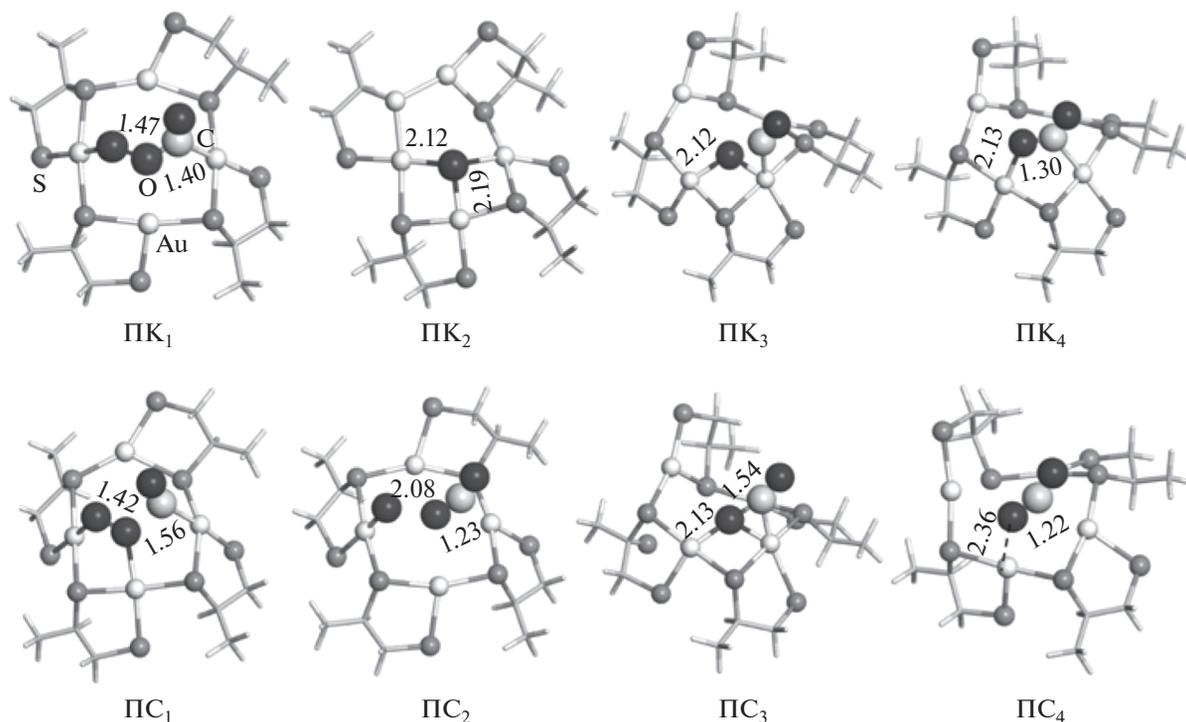


Рис. 3. Оптимизированные структуры промежуточных комплексов (ПК) и переходных состояний (ПС) стадий окисления CO из $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2\text{CO}$. Ключевые межатомные расстояния указаны в ангстремах.

ми. Синтез кластеров золота, стабилизированных дитиолатными лигандами, возможен путем лигандного обмена, например, между $\text{Au}_{25}(2\text{-PET})_{18}$ и 1,1'-бинафил-2,2'-дитиол (BINAS) [41].

ВЫВОДЫ

Методом теории функционала плотности впервые исследовано строение и реакционная способность циклических тиолатных и дитиолатных комплексов Au(I), образованных скрепочным фрагментом $-\text{SR}-\text{Au}-\text{SR}-\text{Au}-$, типичным для всех $\text{Au}_n(\text{SR})_m$. По данным расчета, тиолатный комплекс $(\text{AuSCH}_3)_4$ вследствие прочной связи Au-S является инертным по отношению к O_2 и CO. При замене тиолатного лиганда на дитиолатный реакционная способность комплекса по отношению к тестовым молекулам существенно увеличивается. Показано, что $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4$ или кластеры золота, содержащие аналогичные фрагменты, могут выступать катализаторами окисления CO. Полученные результаты указывают на важную роль лиганда не только в стабилизации размера кластера или сохранении состава комплекса, но и в изменении свойств комплекса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

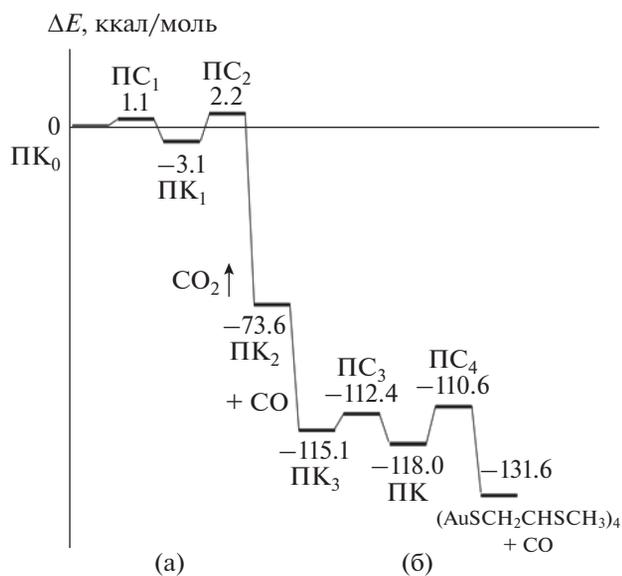


Рис. 4. Энергетические диаграммы первых двух стадий окисления CO из исходного комплекса $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{O}_2\text{CO}$ (ПК₀) (а) и двух стадий окисления второй молекулы CO из $(\text{AuSCH}_2\text{CHSCH}_3)_4\text{OCO}$ (ПК₃) (б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00962).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bond G.C., Louis C., Thompson D.T.* Catalysis by Gold. London: Imperial College Press, 2007. 366 p.
2. *Stratakis M., Garcia H.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 8. P. 4469.
3. *Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1114.
4. *Li G., Jin R.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 3. P. 816.
5. *Zhang G., Wang R., Li G.* // Chin. Chem. Lett. 2018. V. 29. № 5. P. 687.
6. *Akola J., Walter M., Whetten R.L., Häkkinen H., Grönbeck H.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 12. P. 3756.
7. *Heaven M.W., Dass A., White P.S., Holt K.M., Murray R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 12. P. 3754.
8. *Qian H., Eckenhoff W.T., Zhu Y., Pintauer T., Jin R.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 24. P. 8280.
9. *Crasto D., Malola S., Brosofsky G., Dass A., Häkkinen H.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 13. P. 5000.
10. *Das A., Li T., Li G., Nobusada K., Zeng C., Rosi N.L., Jin R.* // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 6458.
11. *Zeng C., Liu C., Chen Y., Rosi N.L., Jin R.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 34. P. 11922.
12. *Wang P., Xiong L., Sun X., Ma Z., Pei Y.* // Nanoscale. 2018. V. 10. № 8. P. 3918.
13. *Yoskamtorn T., Yamazoe S., Takahata R., Nishigaki J., Thivasasith A., Limtrakul J., Tsukuda T.* // ACS Catal. 2014. V. 4. № 10. P. 3696.
14. *Li G., Jin R.* // Nanotechnol. Rev. 2013. V. 2. № 5. P. 529.
15. *Li G., Jin R.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 32. P. 11347.
16. *Liu Y., Tsunoyama H., Akita T., Xie S., Tsukuda T.* // ACS Catal. 2011. V. 1. № 1. P. 2.
17. *Kurashige W., Yamaguchi M., Nobusada K., Negishi Y.* // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. № 18. P. 2649.
18. *Harkness K.M., Cliffel D.E., McLean J.A.* // Analyst. 2010. V. 135. № 5. P. 868.
19. *Nie X., Qian H., Ge Q., Xu H., Jin R.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 6014.
20. *Wu Z., Jiang D.E., Mann A.K., Mullins D.R., Qiao Z.A., Allard L.F., Zeng C., Jin R., Overbury S.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 16. P. 6111.
21. *Nie X., Zeng C., Ma X., Qian H., Ge Q., Xu H., Jin R.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 5912.
22. *Li Y., Chen Y., House S.D., Zhao S., Wahab Z., Yang J.C., Jin R.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 35. P. 29425.
23. *Bonasia P.J., Gindelberger D.E., Arnold J.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 23. P. 5126.
24. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
25. *Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 612.
26. *Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1364.
27. *Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 321.
28. *Askerka M., Pichugina D., Kuz'menko N., Shestakov A.* // Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 29. P. 7686.
29. *Пичугина Д.А., Николаев С.А., Мухамедзянова Д.Ф., Кузьменко Н.Е.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 991.
30. *Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E.* // Comput. Theor. Chem. 2015. V. 1055. P. 61.
31. *Schlegel H.B.* // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. № 2. P. 214.
32. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 4. P. 2154.
33. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
34. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V.* Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Ser. Chapman & Hall/CRC Computational Science) Boca Raton: CRC Press, 2013. P. 283.
35. *Kawasaki H., Kumar S., Li G., Zeng C., Kauffman D.R., Yoshimoto J., Iwasaki Y., Jin R.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 9. P. 2777.
36. *Li Z., Liu C., Abroshan H., Kauffman D.R., Li G.* // ACS Catal. 2017. V. 7. № 5. P. 3368.
37. *Li L., Gao Y., Li H., Zhao Y., Pei Y., Chen Z., Zeng X.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 51. P. 19336.
38. *Zeng W., Tang J., Wanga P., Pei Y.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 55867.
39. *Haruta M.* // Gold Bull. 2004. V. 37. P. 27.
40. *Bond G.C., Thompson D.T.* // Gold Bull. 2000. V. 33. P. 41.
41. *Knoppew S., Bürgi T.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 15816.