

УДК 542.943-92

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ДО МЕТАНОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГЛУТАТИОНОМ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

© 2020 г. С. А. Голованова<sup>а</sup>, А. П. Садков<sup>а</sup>, А. Ф. Шестаков<sup>а, б, \*</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>ФГБОУ ВО Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,  
Ленинские горы, 1, стр. 5, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: a.s@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.05.2019 г.

После доработки 24.12.2019 г.

Принята к публикации 05.03.2020 г.

Изучена каталитическая активность тиолатных нанокластеров золота (1–2 нм), стабилизированных глутатионом, в реакции окисления метана  $H_2O_2$  и кислородом воздуха в водной среде при 30 атм  $CH_4$  и 70°C. Соотношение и выход продуктов окисления  $CH_3OH$  и  $CH_3OOH$  зависят от содержания в реакторе  $H_2O_2$  и кислорода. Повышение парциального давления кислорода приводит к увеличению общего выхода продуктов при 5 атм воздуха по сравнению с суммой выходов независимых реакций окисления  $H_2O_2$  или  $O_2$ , но к его снижению при 10 атм. Предложен молекулярный механизм окисления метана, который хорошо описывает кинетические кривые накопления и расходования  $CH_3OH$  и  $CH_3OOH$  и влияние кислорода на их выход. На основании литературных данных о строении стабилизированных глутатионом кластеров  $Au_{25}$  и результатов квантово-химического моделирования предложена молекулярная модель активного центра. Эксперименты с повторным введением газовой фазы и возобновлением содержания  $H_2O_2$  продемонстрировали 100%-е сохранение каталитической активности. Выход  $CH_3OH$  достигает 60 молей в расчете на моль кластеров  $Au_{25}$ .

**Ключевые слова:** окисление метана, нанокластеры золота, катализатор, метанол, кислород, пероксид водорода, метилгидропероксид

DOI: 10.31857/S0453881120040097

### ВВЕДЕНИЕ

Селективное окисление  $CH_4$  до  $CH_3OH$  является предметом интенсивных исследований на протяжении последних десятилетий. Несмотря на практическую важность задачи получения ценных продуктов из природного газа, пока отсутствует ее решение, приемлемое для внедрения в производство [1, 2]. Это делает актуальным поиск новых эффективных катализаторов для низкотемпературного окисления метана [3–9]. Открытие металлокомплексной активации алифатических C–H связей в мягких условиях (реакция Шилова) [4] указывает на возможность непосредственной низкотемпературной конверсии углеводородов в функционализированные продукты с использованием новых координационных катализаторов на основе переходных металлов [10, 11].

Пионерские работы Харуты (Haruta) по низкотемпературному окислению CO выявили химическую активность золота в высокодисперсном состоянии [12]. Как он и предполагал [13], в дальнейшем кластерная химия золота привела к открытию новых впечатляющих областей исследования с акцентом на драматические изменения реакционной способности частиц Au с магическим числом атомов. Сегодня уже известно, что соединения золота – комплексы, кластеры и наночастицы (НЧ) – катализируют широкий спектр химических реакций [14].

Изучение химической активности тиолатных кластеров  $Au_n(SR)_m$ , в том числе и в окислительных процессах [15, 16], представляет новую активно развивающуюся область исследований [17–19]. Важной особенностью строения этих кластеров является наличие вокруг металлического остова  $Au_n$  золото-тиолатных “скрепочных” фрагментов –SR–Au–SR– или –SR–Au–SR–Au–SR–.

Сокращения: НЧ – наночастица; GSH – глутатион; НК Au – нанокластеры золота; ДРС – динамическое рассеяние света; РСА – рентгеноструктурный анализ.

Согласно работам [20, 21] по окислению стирола активность и селективность систем, содержащих  $Au_n(SR)_m$ , где  $n = 25, 38, 144$ , определяются Au-остовом, а не лигандной оболочкой. Большое количество золото-тиолатных “скрепочных” фрагментов создает стерические препятствия для взаимодействия реагирующих молекул с активными центрами. С помощью процедур нагревания и восстановления удается осуществить частичное или полное удаление тиолатного покрытия, и это приводит к изменениям в каталитическом поведении Au-нанокластеров [15, 16, 22]. Сравнительное изучение нанокластеров  $Au_{25}$  (диаметр 1.0 нм),  $Au_{38}$  (1.3 нм) и  $Au_{144}$  (1.6 нм), иммобилизованных на подложке из гидроксиапатита, показало более высокую каталитическую активность  $Au_{25}$  в селективном окислении стирола, а данные рентгеновской абсорбционной спектроскопии подтвердили, что состав и размер кластеров не менялся во время окислительных процессов [23].

В кластерах  $Au_{25}(SR)_{18}$  геометрические размеры заместителя R влияют на стерическую доступность каталитически активных центров, как было установлено при изучении гидрирования  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов [24]. Лиганды защитной оболочки нанокластера могут непосредственно модулировать расположение активных участков и контролировать координацию субстратов, воздействуя таким образом на селективность каталитических реакций [25]. Это позволяет с высокой избирательностью осуществлять окислительные процессы. В частности, реализуется 100% конверсия стирола при 92% селективности по эпоксидному продукту [26].

Доступность поверхности нанокластеров Au для субстратов чрезвычайно важна для катализа, и она может быть обеспечена также в результате воздействия окислителя. Мягкий метод снятия стабилизирующих лигандов с поверхности алкилтиолатных кластеров на подложке из гидроксиапатита с помощью  $H_2O_2$  или трет-бутилгидропероксида при умеренных температурах (50–60°C) был использован для получения катализаторов эпоксидирования стирола и аэробного окисления бензилового спирта [27].

В недавней работе [28] было показано, что стабилизированные поливинилпирролидоном коллоидные частицы Au–Pd со средним диаметром порядка 4 нм катализируют окисление метана в водной среде с помощью  $H_2O_2$  при 50°C.  $CH_3OON$  образуется вместе с  $CH_3OH$ . Авторы склоняются к радикальному механизму реакции на основании обнаружения метильных радикалов в системе. В его пользу говорит некоторое увеличение выхода  $CH_3OON$  при уменьшении выхода  $CH_3OH$  в присутствии кислорода. Однако другие данные [28] находятся в противоречии с этим механиз-

мом. Так, при использовании меченого  $^{18}O_2$  только 50% изотопа  $^{18}O$  обнаружено в  $CH_3OH$ , несмотря на значительный первоначальный избыток кислорода (5 атм) по отношению к  $H_2O_2$  (0.05 мМ) в реакционной системе. Из полученных кинетических данных следует, что метилгидропероксид является промежуточным продуктом. Однако механизм образования метилового спирта в этой работе даже не обсуждается. Интересно, что в отсутствие Pd наночастицы золота размером ~4 нм практически неактивны. В этой связи представляют интерес растворимые в воде нанокластеры золота (НК Au), стабилизированные глутатионом (GSH). Поскольку они имеют небольшой размер, можно ожидать усиления их каталитических свойств. Также изменение строения поверхностного слоя металлического остова может повлиять на вклад радикального маршрута при окислении метана в присутствии  $H_2O_2$ . Отметим только что появившуюся работу [29], в которой было обнаружено окисление метана до метанола  $H_2O_2$  в неводных средах, катализируемое нанокластером  $Au_{24}$  со смешанной оболочкой из  $PPh_3$ - и  $SCH_2CH_2Ph$ -лигандов. Механизм образования  $CH_3OH$  по реакции  $CH_4$  с окисленной формой кластера исследован с помощью квантово-химических расчетов. Выход  $CH_3OH$  достигает 65 молей на моль кластера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Получение катализатора*

Нанокластеры Au были синтезированы с использованием ранее сообщенного протокола с небольшими модификациями [30, 31]. К 50 мл метанольного раствора  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  (0.5 мМ) добавляли GSH (1.0 мМ) и выдерживали в течение 2–3 ч на ледяной бане до образования прозрачного бледно-желтого раствора. Полученную смесь обрабатывали избытком водного, охлажденного до 0°C раствора  $NaBH_4$  (0.2 М, 12.5 мл) при интенсивном перемешивании. Об образовании НК Au свидетельствовало мгновенное отчетливое образование темно-коричневого раствора. Смесь выдерживали в течение 12 ч для завершения формирования защитной оболочки кластеров  $Au_n(SG)_m$  с небольшим разбросом числа атомов металла ( $n = 18–25$ ), затем центрифугировали при 2000 об./мин в течение 10 мин с помощью центрифуги (“Heinz Janetzki”, Германия). Образовавшийся осадок многократно промывали метанолом, затем сушили при комнатной температуре в течение суток и собирали в виде темно-коричневого порошка.

*Исследование физико-химических свойств катализатора*

Синтезированные НК Au были охарактеризованы методами оптической спектроскопии и динамического рассеяния света (ДРС). Спектры поглощения образцов снимали на спектрометре Specord M40 (“Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH”, Германия). Распределение частиц по размерам получены при обработке результатов измерения ДРС с помощью анализатора Photocor Complex (ООО “Фотокор”, Россия) с программным обеспечением DynaLS. Содержание золота в пробах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии с применением спектрометра А.А.С. 3 (“Carl Zeiss Jena”, Германия).

*Исследование каталитической реакции*

Активность катализатора в реакциях окисления метана  $\text{H}_2\text{O}_2$  исследовали в автоклаве из нержавеющей стали с внутренним объемом 50 мл. Стеклообразный реактор, содержащий 5 мл жидкой фазы с определенным количеством окислителя (0.01–0.4 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и катализатора ( $3 \times 10^{-4}$  М Au), помещали в автоклав, герметизировали его и продували три раза метаном. Затем систему заполняли метаном под давлением 30 атм и выдерживали при температуре 70°C в течение заданного времени.

Для изучения окислительных реакций с кислородом использовали сжатый воздух. В этом случае реактор с жидкой реакционной средой помещали в автоклав, заполняли воздухом под соответствующим давлением, а затем метаном до достижения его парциального давления 30 атм. Для проведения экспериментов с повторным напуском газовой фазы через 6 ч автоклав разгерметизировали, а реакционный газ удаляли. В одном варианте после герметизации автоклава вновь заполняли воздухом и метаном (1 : 30), в другом – в жидкую фазу предварительно добавляли необходимое количество  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

После окончания реакции автоклав охлаждали до 10°C, чтобы минимизировать потери летучих продуктов. Продукты первичного окисления  $\text{CH}_4$  регистрировали методом газовой хроматографии. Для этого проводили анализ жидкой фазы на газовом хроматографе HP 58880A (“Hewlett-Packard”, США), используя капиллярную колонку “DW-WAX” длиной 60 м.  $\text{CH}_3\text{OH}$  в реакционной среде идентифицировали, сравнивая со стандартным раствором спирта. Для определения содержания алкилгидропероксида в образцы добавляли избыток  $\text{NaBH}_4$ , при этом хроматографический анализ проводили дважды – до и после введения восстановителя. Изменение площади пика, соответствующего спирту, указывало на вклад от  $\text{CH}_3\text{OOH}$ . Ко-

личество  $\text{H}_2\text{O}_2$  определяли титрованием раствором  $\text{KMnO}_4$  (0.01 М) в подкисленной среде.

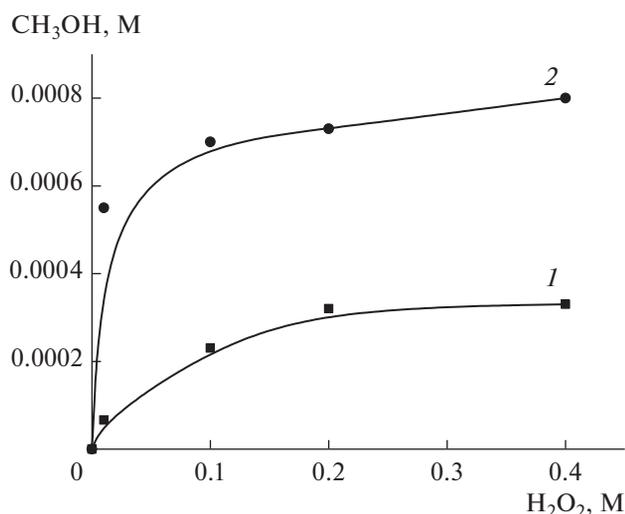
*Квантово-химическое моделирование*

Для квантово-химических вычислений применяли функционал плотности PBE [32]. Глутатионовые остатки в кластере  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  моделировали простейшим лигандом SMe. Ввиду важности релятивистских эффектов для атома золота при описании системы расчеты проводили в скалярном релятивистском приближении, которое основано на полном четырехкомпонентном одноэлектронном уравнении Дирака с исключенными спин-орбитальными эффектами [33]. Был использован оптимизированный по энергии расширенный гауссовый базис для больших компонент: Au (30s,29p,20d,14f,6g)/[9s,8p,6d,3f,1g], S (15s,11p,3d)/[4s,3p,1d], C, O (10s,7p,3d)/[3s,2p,1d] и H (6s,2p)/[2s,1p], и соответствующий кинетически сбалансированный базис для малых компонент. Все расчеты осуществляли с помощью программного комплекса “ПРИРОДА” [34, 35] с привлечением вычислительных возможностей МСЦ РАН.

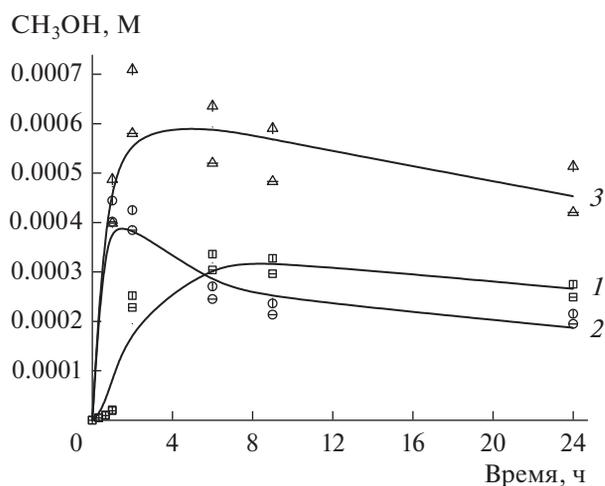
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

НК Au, стабилизированные глутатионом, катализируют окисление  $\text{CH}_4$  до  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии пероксида водорода. Для оптимизации количества окислителя в реакционной среде была исследована зависимость выхода продукта реакции за 6 ч от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  при наличии в газовой фазе в одном случае только метана, в другом – дополнительно 1 атм воздуха (рис. 1). В интервале концентраций 0.1–0.4 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  выход метанола существенно не меняется, поэтому для изучения реакции в дальнейшем использовали 0.2 М окислителя. Дополнительные эксперименты позволили выявить эффект значительного увеличения выхода метанола в исследуемой системе уже при введении небольшого количества кислорода (0.2 атм) в газовую фазу. Это дает основание предполагать преимущественный вклад молекулярного механизма при каталитическом окислении метана, и экспериментальные данные будут трактоваться с этих позиций.

Одновременно с метанолом образуется метилгидропероксид, количество которого на начальном этапе превращения алкана заметно превышает содержание спирта (рис. 2). Концентрация  $\text{CH}_3\text{OOH}$  достигает максимального значения за 1 ч, затем снижается примерно в два раза к 6 ч и далее медленно уменьшается примерно на 25% на протяжении последующих 18 ч реакции. Изучение скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , проведенное в различных условиях, показывает, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  практически отсутствует в реакционной смеси после 6 ч



**Рис. 1.** Зависимость образования  $\text{CH}_3\text{OH}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в процессе активации метана НК Au: 1 – без добавления воздуха; 2 – при 1 атм воздуха. Условия реакции:  $3 \times 10^{-4}$  М катализатора, 5 мл водной фазы, 30 атм  $\text{CH}_4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ , 6 ч.



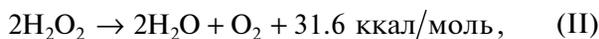
**Рис. 2.** Кинетические кривые накопления продуктов реакции в процессе активации метана НК Au: 1 – метанол, 2 – метилгидропероксид, 3 – сумма первичных продуктов окисления метана. Условия реакции:  $3 \times 10^{-4}$  М катализатора, 0.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 мл водной фазы, 30 атм  $\text{CH}_4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ .

реакции (рис. 3). Поэтому сокращение суммарного содержания  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OOH}$  в этот период указывает на их окисление кислородом, образовавшимся при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

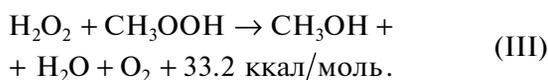
В начальный период времени скорость накопления метанола близка к нулю, и при образовании  $\text{CH}_3\text{OOH}$  из  $\text{CH}_4$  расходуются 2 эквивалента  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



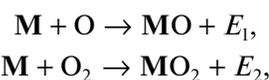
Здесь и далее тепловые эффекты реакций приведены для стандартных условий в газовой фазе, поскольку для  $\text{CH}_3\text{OOH}$  известна стандартная энтальпия образования только в газовой фазе [36],  $-31.0$  ккал/моль. Область максимальной скорости накопления спирта соответствует максимальной концентрации метилгидропероксида (рис. 2). Это означает, что  $\text{CH}_3\text{OOH}$  является промежуточным продуктом при образовании метанола. Однако после исчерпания  $\text{H}_2\text{O}_2$  процесс практически останавливается. Это дает основание полагать, что реакция прямого превращения  $\text{CH}_3\text{OOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  отсутствует, и НК Au катализируют как реакцию разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



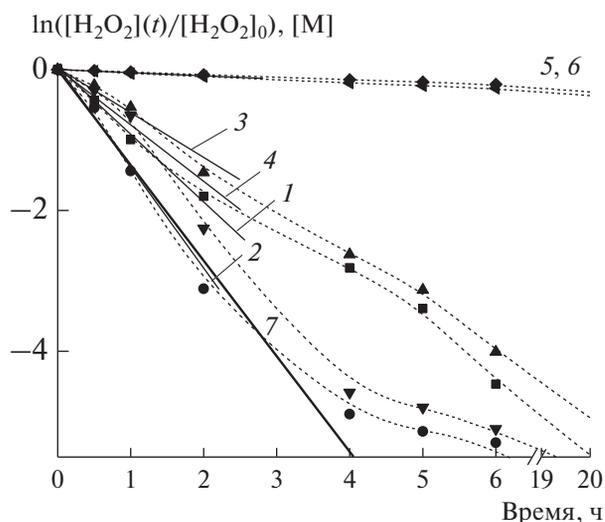
так и аналогичную реакцию сопряженного разложения:



Для этого достаточно, чтобы Au-катализатор обладал активным центром М, способным к связыванию атома О и молекулы  $\text{O}_2$ :

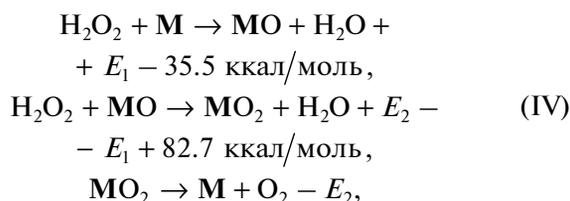


где  $E_1$  и  $E_2$  – энергии реакций.



**Рис. 3.** Расход  $\text{H}_2\text{O}_2$  при добавлении НК Au: 1 атм аргона (1), 30 атм  $\text{CH}_4$  (2), 1 атм воздуха (3), 1 атм воздуха + 30 атм  $\text{CH}_4$  (4); без добавления НК Au: на воздухе (5), в присутствии  $1.6 \times 10^{-4}$  М GSH (6). Условия реакции:  $3 \times 10^{-4}$  М катализатора, 0.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 мл водной фазы,  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Каталитическое разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  опишем простейшей схемой:



с эффективными константами скоростей  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  для первой, второй и третьей стадии соответственно, не вдаваясь в детализацию каждой из них.

Из анализа экспериментальных данных в [37] для энергии связи атома O с поверхностью Au (111) рекомендовано значение 56 ккал/моль. Для сравнения, энергия связи Au—O в двухатомной молекуле AuO равна 54 ккал/моль [38]. Таким образом, можно полагать, что величина  $E_1$  составляет порядка 55 ккал/моль и, следовательно, первые две стадии схемы (IV) являются экзотермическими. Для протекания последней стадии десорбции молекулы кислорода с активного центра величина  $E_2$  не должна превышать 15 ккал/моль, учитывая большую поступательную энтропию  $\text{O}_2$  в газовой фазе. Из дальнейшего будет ясно, что эта стадия является обратимой при 350 K, поэтому  $E_2$  равна порядка 15 ккал/моль. При теоретическом изучении взаимодействия  $\text{O}_2$  с безлигандным НК Au<sub>55</sub> [39] было найдено, что энергия адсорбции составляет 10.8 ккал/моль, а диссоциативной хемосорбции — 16.3 ккал/моль.

В приближении квазистационарных концентраций

$$\begin{aligned} [\text{MO}] &= \frac{k_1[\text{M}]}{k_2}, \\ [\text{MO}_2] &= \frac{k_1[\text{M}][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_3}, \end{aligned}$$

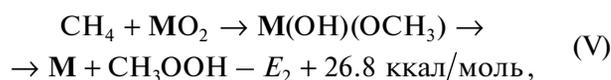
и кинетическое уравнение, описывающее расход  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= -k_1[\text{M}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{MO}][\text{H}_2\text{O}_2] = \\ &= -2k_1[\text{M}][\text{H}_2\text{O}_2], \end{aligned}$$

сводится к уравнению первого порядка. Согласно экспериментальным данным начальный период разложения, за время которого расходуется ~80% пероксида водорода, хорошо описывается кинетическими кривыми первого порядка с эффективными константами скорости 0.92, 1.36, 0.57 и 0.79 ч<sup>-1</sup> в условиях 1 атм аргона, 30 атм  $\text{CH}_4$ , 1 атм воздуха и 1 атм воздуха + 30 атм  $\text{CH}_4$  соответственно. Эффект торможения разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  продуктом распада  $\text{O}_2$  указывает на близость к нулю изменения свободной энергии в последней стадии десорбции. Тогда появляется возмож-

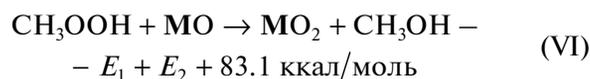
ность влияния небольшого давления кислорода на начальную скорость этих реакций. В отсутствие золота скорость распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  на порядок меньше (рис. 3).

Промежуточные продукты MO и MO<sub>2</sub> постоянно образуются и расходуются при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и поэтому они ответственны за каталитическое окисление метана. Соединение MO<sub>2</sub> может содержать или две оксогруппы AuO, или одну пероксогруппу. В последнем случае оно является предшественником образования кислорода. Для альтернативной структуры с двумя оксогруппами мы предполагаем реакцию активации C—H-связи метана:



приводящую к образованию  $\text{CH}_3\text{OON}$ . Возможность такого механизма реакции метана с двумя оксогруппами окисленного активного центра отмечена в обзоре [40].

Для образования метилового спирта по суммарной реакции (III) необходимо включить элементарную стадию



аналогичной реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с MO (IV).

С учетом значительного избыточного начального содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  по отношению к максимальному выходу  $\text{CH}_3\text{OON}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  можно пренебречь влиянием реакций окисления метана как на текущую концентрацию  $[\text{H}_2\text{O}_2] \equiv \text{ox}(t) = \text{ox}_0 \exp(-\lambda t)$  (где  $\lambda = 2k_1[\text{M}]$ ;  $\text{ox}_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]$  при  $t = 0$ ), так и на концентрацию активных промежуточных продуктов MO и MO<sub>2</sub>. В результате имеем систему кинетических уравнений для текущих концентраций  $[\text{CH}_3\text{OON}] = x$  и  $[\text{CH}_3\text{OH}] = y$ :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_4[\text{CH}_4] \frac{k_1[\text{M}]\text{ox}(t)}{k_3} - k_5x \frac{k_1[\text{M}]\text{ox}(t)}{k_2} - k_6x, \\ \frac{dy}{dt} &= k_5x \frac{k_1[\text{M}]\text{ox}(t)}{k_2} - k_6y. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $k_4$  и  $k_5$  — эффективные константы скорости для стадий (V) и (VI). Система уравнений (1) также учитывают медленные реакции окисления  $\text{CH}_3\text{OON}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , которые приводят к снижению их концентраций на больших временах, когда уже отсутствует  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Для описания этих процессов используется кинетическое уравнение первого порядка с одинаковой эффективной константой скорости  $k_6$ .

Уравнение для суммарного содержания продуктов  $z = x + y$ ,

$$\frac{dz}{dt} = k_4[\text{CH}_4] \frac{k_1[\text{M}]\text{ox}(t)}{k_3} - k_6 z, \quad (2)$$

легко решается:

$$z(t) = k_4[\text{CH}_4] \frac{k_1[\text{M}][\exp(-k_6 t) - \exp(-\lambda t)]}{k_3(\lambda - k_6)}. \quad (3)$$

Наилучшее описание экспериментальной кривой (рис. 2) дают константы  $\lambda = 1.356 \text{ ч}^{-1}$  и  $k_6 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ . Несмотря на ряд сделанных допущений, величина  $\lambda$  практически точно описывает наклон начального участка кинетической кривой разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в полулогарифмических координатах (рис. 3), подчеркнем, из независимого эксперимента. С помощью уравнения (3) можно получить выражение для  $y(t)$  в виде интеграла, который не сводится к элементарным функциям. Поэтому мы используем приближенную формулу для описания  $y(t)$ , основанную на асимптотических решениях:

$$\text{при } t \rightarrow 0 \quad y(t) \approx t \text{ и } y(t) \approx t^2,$$

$$\text{при } t \rightarrow \infty \quad x(t) \approx \exp(-k_6 t) \text{ и } y(t) \approx \exp(-k_6 t).$$

Это дает возможность аппроксимировать  $y(t)$  выражением

$$y(t) = \frac{at^2}{1 + bt^2} \exp(-k_6 t), \quad (4)$$

$$\text{где } a = k_4 k_3 [\text{CH}_4] \frac{(k_1[\text{M}]\text{ox}_0)^2}{2k_2 k_3}$$

и  $b$  – подгоночный параметр.

При ранее найденном значении  $k_6$  наилучшее описание кинетической кривой образования и расхода  $\text{CH}_3\text{OH}$  получено при  $a = 1.07 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-2}$  и  $b = 0.28 \text{ ч}^{-2}$ . Эвристическое выражение (4) вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные (рис. 2).

Для понимания молекулярной природы каталитических реакций проведено квантово-химическое моделирование строения активного центра  $\text{M}$  и одного из промежуточных продуктов образования  $\text{O}_2$ . Согласно исследованиям [41] НК  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  с глутатионовыми лигандами имеют такое же строение, как и аналогичные кластеры  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ , структура которых установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА): к икосаэдрическому металлоостову  $\text{Au}_{13}$  через мостиковые лиганды  $\text{S}_a\text{R}$  присоединены 12 внешних атомов  $\text{Au}$ , попарно связанных через мостиковые лиганды  $\text{S}_b\text{R}$  в “скрепочные” фрагменты  $-\text{S}_a-\text{Au}-\text{S}_b-\text{Au}-\text{S}_a$ . Шесть глутатионовых лигандов, находящихся в середине “скрепочного” фрагмента в позиции  $\text{S}_b$ , наиболее лабильны и уходят при обработке  $\text{H}_2\text{O}_2$

или нагревании. В результате образуются метастабильные кластеры  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{12}$  [41]. Мы их обозначим  $\text{LAu}_{12}$ , явно выделяя внешние атомы  $\text{Au}$ .

При выполнении квантово-химического расчета глутатионовый лиганд  $\text{SG}$  заменен на  $\text{SMe}$ -группу; полученная структура модельного кластера  $\text{Au}_{25}(\text{SMe})_{12}$  приведена на рис. 4а, из которого видно, что после ухода слабо связанных тиолатных лигандов атомы золота в каждом “скрепочном” фрагменте формируют новую связь  $\text{Au}-\text{Au}$  длиной  $2.66 \text{ \AA}$  за счет ауофильных взаимодействий. Эта трансформация, по-видимому, и объясняет относительную стабильность такой структуры. Каждый фрагмент  $\text{Au}_2$  является наружным ребром тетраэдра  $\text{Au}_4$ , внутреннее ребро которого принадлежит к металлическому остову и формирует связи  $\text{Au}-\text{Au}$  с внешним ребром длиной  $2.79-2.81 \text{ \AA}$ . Таким образом, каждый тетраэдр имеет одну лабильную  $\text{Au}-\text{Au}$ -связь и две доступные грани, сопряженные с ней. Поэтому есть все основания полагать, что именно эти атомы золота принимают участие в каталитических превращениях субстратов в системе.

Известно, что гомогенное разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит только при высоких температурах из-за значительной энергии активации, равной  $32 \text{ ккал/моль}$  [42]. Однако каталитическое разложение в присутствии других агентов происходит уже при более мягких условиях. Разрыв непрочной связи  $\text{O}-\text{O}$  компенсируется образованием двух новых связей между  $\text{OH}$ -группами и атомами металла лабильной связи  $\text{Au}-\text{Au}$ . В результате этого взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{LAu}_{12}$  образуется промежуточное соединение  $\text{LAu}_{10}(\text{AuOH})_2$ . Такой тип реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с кластерами  $\text{Au}_{24}$  и  $\text{Au}_{25}$  с лигандной оболочкой был постулирован и теоретически исследован в [29]. Энергетически менее выгодную реакцию с выходом гидроксильных радикалов в объем:



мы рассматриваем как маловероятную.

Действительно, очень активный  $\text{OH}\cdot$ -радикал при его образовании, прежде всего, реагировал бы с  $\text{C}-\text{H}$ -связями глутатионовой оболочки, что неизбежно привело бы к деградации системы. Имеются прямые данные об укрупнении алкилтиолатных нанокластеров золота  $[\text{Au}_{23}(\text{SR})_{16}]^-$  под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  [43]. Однако эксперименты с повторным напуском газовой фазы показывают (рис. 5), что возобновление содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  в системе через 6 ч реакции приводит к удвоению выхода метанола за последующие 6 ч, что соответствует 100% сохранению активности катализатора. Более того, дополнительные эксперименты продемонстрировали, что предварительное выдерживание катализатора в течение этого же пе-

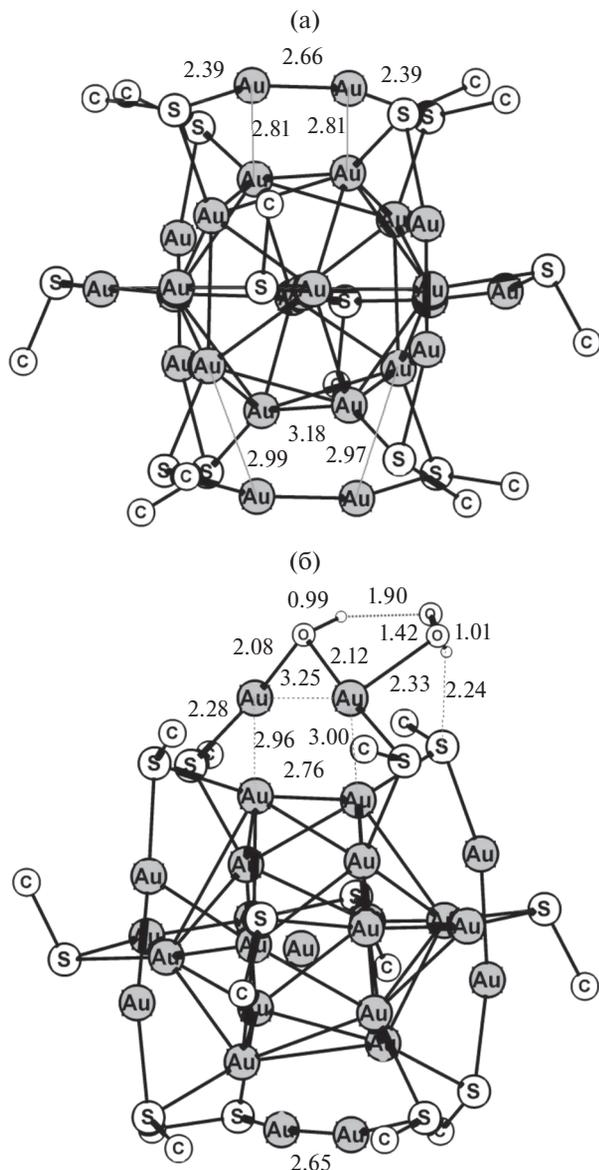
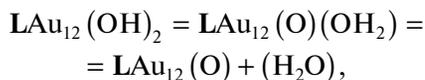


Рис. 4. Рассчитанная структура кластеров  $Au_{25}(SMe)_{12}$  (а) и  $LAu_{12}(OH)(O_2H)$  (б).

риода времени в условиях реакции при отсутствии метана не влияет на его последующую активность.

Образование аквакомплекса в результате переноса атома Н от одной координированной ОН-группы к другой в активном центре и последующая десорбция молекулы воды,



дает монооксигенированный нанокластер, промежуточный продукт МО на схеме (IV). Отметим, что обратимое превращение моноядерного гидроксокомплекса Au в биядерный комплекс с мо-

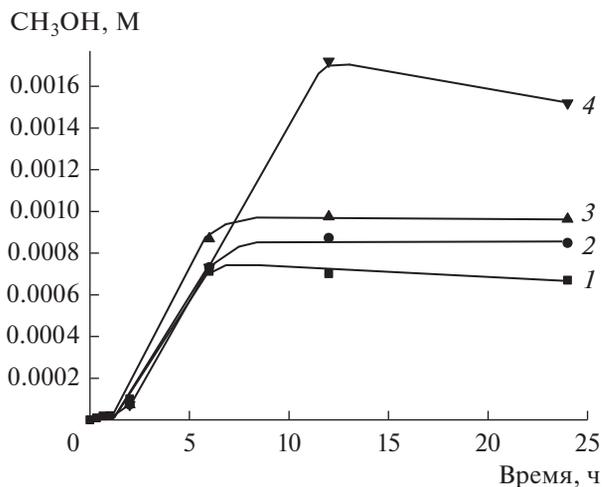
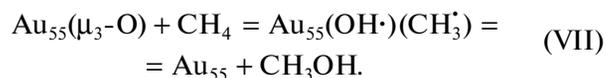


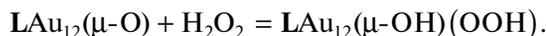
Рис. 5. Кинетические кривые накопления  $CH_3OH$  в процессе активации метана НК Au: 0.2 М  $H_2O_2$  (1); при повторном напуске газовой фазы через 6 ч без добавления  $H_2O_2$ : 0.2 М  $H_2O_2$  (2), 0.4 М  $H_2O_2$  (3); при добавлении к 0.2 М  $H_2O_2$  свежей порции 0.2 М  $H_2O_2$  (4). Условия реакции:  $3 \times 10^{-4}$  М катализатора, 5 мл водной фазы, 1 атм воздух + 30 атм  $CH_4$  на начало реакции,  $T = 70^\circ C$ , 24 ч.

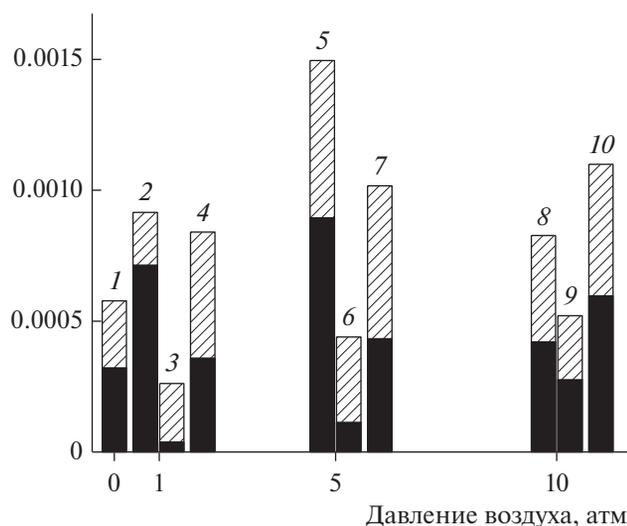
стиковым атомом О и молекулу воды было обнаружено в [44].

Согласно расчетам [39] оксигенированный безлигандный кластер  $Au_{55}(\mu_3-O)$  реагирует с метаном с умеренной энергией активации, причем при отрыве атома Н образующийся метильный радикал сначала связывается с кластером:



Можно полагать, что в условиях проводимого нами эксперимента атом О в оксигенированном кластере МО встраивается в лабильную Au—Au-связь вместо ранее располагавшегося тиолатного лиганда  $S_bR$ . Так как в ближайшем окружении группировки Au—O—Au в кластере  $LAu_{12}(\mu-O)$  координационно ненасыщенные атомы Au отсутствуют, то оксокомплексы  $LAu_{12}(O)$  не могут быть активными в реакции гидроксирования метана, аналогичной (VI). Это вполне соответствует практически нулевой начальной скорости образования спирта. Согласно расчету, атом О в модельном кластере  $LAu_{12}(\mu-O)$  обладает значительным сродством к протону. В результате его взаимодействия с молекулой  $H_2O_2$  произойдет перенос протона на мостиковый атом О с последующим присоединением гидропероксид-аниона к катиону  $LAu_{12}(\mu-OH)^+$ :



Выход  $\text{CH}_3\text{OOH}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , М

**Рис. 6.** Выход  $\text{CH}_3\text{OOH}$  (▨) и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (■) при окислении метана с использованием НК Au: в присутствии 0.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  в атмосфере метана (1) и при давлении воздуха (2), 5 (5) и 10 атм (8); в отсутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$  при давлении воздуха 1 (3), 5 (6) и 10 атм (9); сумма выхода первичных продуктов окисления в присутствии и без добавления 0.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  в атмосфере метана при давлении воздуха 1 (4), 5 (7) и 10 атм (10). Условия реакции:  $3 \times 10^{-4}$  М катализатора, 5 мл водной фазы, 30 атм  $\text{CH}_4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ , 6 ч.

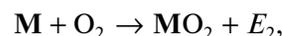
Оптимизированная структура кластера  $\text{LAu}_{12}(\mu\text{-OH})(\text{OOH})$  приведена на рис. 46. Наличие короткой водородной связи  $\text{OH}\dots\text{O}(\text{H})\text{O}$  с длиной 1.9 Å благоприятно для процесса отщепления воды от гидропероксо-группы. В этом случае образуется бисоксопроизводное  $\text{LAu}_{10}(\text{Au}_2\text{O})(\text{O})$ , промежуточный продукт  $\text{MO}_2$  на схеме (IV). По сравнению с исходным кластером (рис. 46) в его структуре наиболее сильно меняется расстояние до терминального атома O, которое сокращается до 1.92 Å. Длины мостиковых Au–O-связей уменьшаются с 2.08 и 2.12 Å до 2.00 и 1.98 Å соответственно. По данным расчета превращение  $\text{MO}_2$  в  $\text{M} + \text{O}_2$  требует небольших энергетических затрат – 13.7 ккал/моль. Более подробное теоретическое исследование механизма разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в этой системе отражено в [45].

Предлагаемая молекулярная модель  $\text{LAu}_{10}(\text{Au}_2\text{O})(\text{O})$  для  $\text{MO}_2$  позволяет детализировать механизм реакции (V), в которой промежуточным продуктом является  $\text{LAu}_{10}(\text{Au}_2\text{OH})(\text{OCH}_3)$  или  $\text{LAu}_{10}(\text{Au}_2\text{OCH}_3)(\text{OH})$ . Последующее восстановительное элимирование с рекомбинаций OH- и  $\text{OCH}_3$ -групп дает  $\text{CH}_3\text{OOH}$ .

Можно полагать, что активная частица  $\text{LAu}_{10}(\text{Au}_2\text{O})(\text{O})$  образуется и при непосредствен-

ном взаимодействии  $\text{LAu}_{12}$  с  $\text{O}_2$ . Действительно, в отсутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит окисление метана кислородом воздуха и выход  $\text{CH}_3\text{OOH}$  за 6 ч сопоставим с его величиной (рис. 6) при начальных анаэробных условиях. С учетом незначительной величины константы Генри для растворения кислорода в воде можно найти, что при полном разложении 0.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  в газовом объеме системы появляется кислород – эквивалент 1.2 атм воздуха.

Таким образом, при окислении метана в присутствии воздуха в системе следует учесть обратную реакцию,



с константой скорости  $k_{-3}$ . В этом случае концентрация  $\text{MO}_2$  будет напрямую определяться содержанием кислорода. Зависимость начальной концентрации  $\text{MO}_2$  от давления воздуха  $P$

$$[\text{MO}_2] = \frac{K_3[\text{M}]P}{1 + K_3P}, \quad (5)$$

определяется константой равновесия  $K_3 = k_{-3}/k_3$ . Эта концентрация будет слабо зависеть от времени, особенно при больших  $P$ . Поэтому мы примем ее постоянной. В результате кинетическое уравнение для суммы продуктов упрощается:

$$\frac{dz}{dt} = k_4[\text{CH}_4] \frac{K_3[\text{M}]P}{1 + K_3P} - k_6 \left(1 + \frac{P}{1.2}\right) z. \quad (6)$$

Здесь для описания процессов окисления продуктов на больших временах учтено наличие дополнительного кислорода воздуха. Уравнение (6) решается тривиально, и с учетом ранее найденного значения  $k_6 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$  можно найти отношение суммарного выхода продуктов за 6 ч при давлениях  $P$  и 1:

$$\frac{z(P)}{z(1)} = \frac{P(1 + K_3) \left(1 + \frac{1}{1.2}\right) 1 - \exp \left[ -0.09 \left(1 + \frac{P}{1.2}\right) \right]}{1 + K_3P \left(1 + \frac{P}{1.2}\right) 1 - \exp \left[ -0.09 \left(1 + \frac{1}{1.2}\right) \right]}. \quad (7)$$

Это выражение качественно соответствует экстремальному выходу суммарного количества продуктов от давления воздуха (рис. 6). Для количественного сопоставления необходимо знать величину  $K_3$ . Ее значение оценим из независимого эксперимента по разложению пероксида водорода в присутствии 1 атм воздуха, который показывает уменьшение начальной скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 1.62 раза по сравнению с 1 атм аргона. Блокирование части активных центров кислородом (5) приводит к уменьшению стационарной концентрации  $\text{MO}$ :

$$[\text{MO}] = \frac{k_1 [\text{M}]}{k_2 1 + K_3P} \quad (8)$$

и, соответственно, скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что дает  $K_3 = 0.62 \text{ атм}^{-1}$ . Тогда из (7) следует

$z(5) = 1.7$ ,  $z(1) = z(10) = 1.6$ , что хорошо согласуется с увеличением общего выхода продуктов в 1.65 раз при 5 атм воздуха, но выше, чем экспериментальное отношение  $z(10)/z(1) = 0.92$ . Причина различия заключается в приближенной трактовке процессов окисления первичных продуктов  $\text{CH}_3\text{OON}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  с использованием одинаковых значений эффективной константы скорости.

В условиях, когда концентрация комплекса  $\text{MO}_2$  определяется давлением воздуха, кинетическое уравнение для образования  $\text{CH}_3\text{OH}$  сильно упрощается:

$$\frac{dx}{dt} = k_4[\text{CH}_4][\text{MO}_2] - k_5[\text{MO}]x - k_6(1 + P/1.2)x.$$

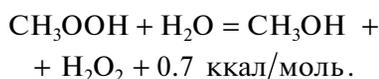
Интегрируя его с учетом (5) и (8), можно получить зависимость относительной доли метилгидропероксида от давления воздуха:

$$\frac{x(P)}{z(P)} = \frac{1 + \frac{P}{1.2}}{\frac{\alpha}{1 + K_3P} + 1 + \frac{P}{1.2}} \times \left(1 - \exp\left[-0.09\left(1 + \frac{P}{1.2} + \frac{\alpha}{1 + K_3P}\right)\right]\right) \times \frac{1}{1 - \exp\left[-0.09\left(1 + \frac{P}{1.2}\right)\right]}, \quad (9)$$

где  $\alpha = \frac{k_5k_1}{k_6k_2}[\text{M}]$ .

Выбор значения  $\alpha = 10$  обеспечивает равенство теоретического значения (9) экспериментальной величине 0.40 при 5 атм. При этом  $x(10)/z(10) = 0.59$ , что выше экспериментального значения 0.49, а рассчитанная величина  $x(1)/z(1) = 0.17$ , что ниже экспериментального значения 0.25. Таким образом, кинетическая схема обратимого связывания кислорода с активным центром качественно правильно описывает заметное увеличение выхода метанола при добавлении воздуха и полуколичественно — снижение его доли с ростом  $P$ .

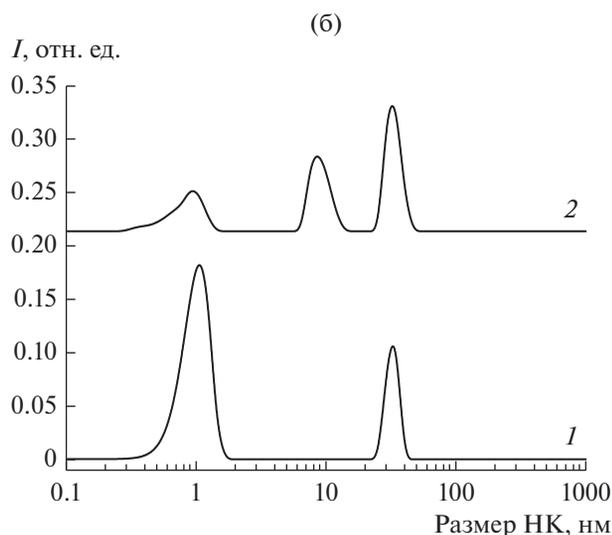
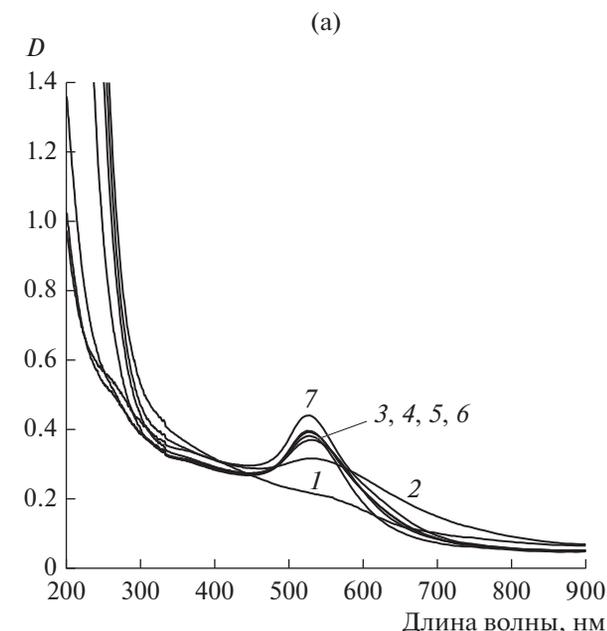
На рис. 6 также приведена сумма продуктов окисления метана пероксидом водорода в анаэробных условиях и кислородом воздуха. Во всех случаях соотношение выходов  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OON}$  при его совместном окислении  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кислородом воздуха в условиях исследуемого давления заметно отличается от данных, полученных методом суммирования. Небольшой выход метилового спирта при окислении кислородом, по-видимому, связан с катализируемым процессом гидролиза:



Метан ускоряет разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в том числе, и в присутствии воздуха (см. рис. 3), при этом более 97% дополнительного расхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  идет на

образование кислорода. Именно наличие кислорода является причиной дальнейшего окисления как метилового спирта, так и метилгидропероксида в присутствии Au-НК на больших временах реакции (рис. 2). Медленный характер этой реакции обуславливает возможность накопления первичных продуктов окисления. Ранее проведенное исследование каталитических свойств  $\text{HAuCl}_4$  при окислении метана пероксидом водорода в воде при 90°C показало выход метанола на порядок ниже [46]. Основным продуктом был диоксид углерода, и наблюдалось неконтролируемое образование коллоидного золота. Ускорение разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии метана, по-видимому, также обусловлено эффектом синергизма при параллельно протекающих процессах окисления метана и разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  на одном НК золота, стабилизированном глутатионом. В пользу этого предположения свидетельствуют наблюдение с помощью спектральных методов образования координированных метоксигрупп на наноклстерах Au при окислении метана, а также увеличение реакционной способности кластера с повышением средней степени окисления атомов Au в нем [29].

Для получения дополнительной информации о составе исследуемой системы были изучены оптические спектры поглощения жидкой фазы реакционной среды (рис. 7а). Поглощение исходного раствора НК Au монотонно увеличивается, начиная с 700 нм, и резко возрастает при 300 нм. Это свидетельствует о присутствии в нем нанокластеров, состоящих из 18–25 атомов Au [30]. В реакционной смеси через 30 мин появляется новая полоса поглощения, которая потом сужается до пика плазмонного резонанса с  $\lambda_{\text{max}} = 525$  нм, характерного для сферических НЧ золота размером ~20 нм. Остаточное поглощение в области 600–700 нм указывает на присутствие незначительного количества более крупных НЧ. За 2 ч формирование состава НЧ практически заканчивается, о чем свидетельствует малое изменение спектров на рис. 7а. Дополнительные исследования методом динамического рассеяния света каталитически активной системы показали, что после проведения реакции в системе уширяется пик распределения НК по размерам, и появляются НЧ золота размером 20 нм. Самые большие наночастицы являются агрегатами молекул глутатиона и имеют размер 60 нм (рис. 7б). С учетом данных о сохранении активности системы при повторном запуске реакции можно сделать вывод, что наблюдаемое укрупнение наночастиц, скорее всего, не затрагивает каталитически активные НК Au. Если принять, что все атомы золота в системе находятся в составе кластеров  $\text{Au}_{25}$ , то выход метанола составляет порядка 25 на моль кластера, а в присутствии 1 атм воздуха он возрастает до 60 молей. Так как из данных динамического



**Рис. 7.** а – Спектры поглощения реакционной среды с НК Au + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> во времени: исходный раствор (1) и через 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5), 6 (6) и 24 ч (7) реакции; б – гистограмма распределения частиц по величине их радиуса в растворе реакционной среды с НК Au с газовой фазой 30 атм CH<sub>4</sub>: исходный раствор (1) и через 24 ч реакции (2). Условия: 3 × 10<sup>-4</sup> М катализатора, 0.2 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T = 70°C.

рассеяния света следует, что в каталитически активных частицах содержится менее 100% Au, то вышеприведенная оценка число оборотов катализатора является оценкой снизу.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что нанокластеры Au (1–2 нм), стабилизированные глутатионом,

катализируют окисление метана до CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>OOH в водной среде при мягких условиях. На выход продуктов окисления существенно влияет не только содержание H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, но и присутствие кислорода воздуха. При окислении метана в аэробных условиях в отсутствие H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> повышается выход CH<sub>3</sub>OOH. Предложенный молекулярный механизм позволяет удовлетворительно описать кинетические кривые накопления и расходования CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>OOH, а также увеличение выхода метанола в присутствии кислорода воздуха. На основании результатов квантово-химического моделирования предложена химическая структура окисленной формы кластера Au<sub>25</sub>, ответственная за активацию C–H-связи молекулы метана. Эксперименты с повторным введением газовой фазы и возобновлением содержания H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> продемонстрировали 100% сохранение каталитической активности.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ravi M., Ranocchiaro M., van Bokhoven J.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 52. P. 16464.
2. Zakaria Z., Kamarudin S.K. // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 250.
3. Gesser H.D., Hunter N.R., Prakash C.B. // *Chem. Rev.* 1985. V. 85. № 4. P. 235.
4. Shilov A.E., Shul'pin G.B. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 8. P. 2879.
5. Otsuka K., Wang Y. // *Appl. Catal. A: General.* 2001. V. 222. № 1–2. P. 145.
6. Raynes S., Shah M.A., Taylor R.A. // *Dalton. Trans.* 2019. V. 48. P. 10364.
7. Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.H., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 13. P. 8521.
8. Cui W.G., Zhang G.Y., Hu T.L., Bu X.H. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 387. P. 79.
9. Bao J., Yang G.H., Yoneyama Y., Tsubaki N. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 4. P. 3026.
10. Conley B.L., Tenn W.J., Young K.J.H., Ganesh S.K., Meier S.K., Ziatdinov V.R., Mironov O., Oxgaard J., Gonzales J., Goddard W.A., Periana R.A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 251. P. 8.
11. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. // *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* 2019. Т. 68. № 8. С. 1465.
12. Haruta M. // *Chem. Rec.* 2003. V. 3. № 2. P. 75.
13. Haruta M. // *Gold bull.* 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
14. Hashmi A.S.K., Blanco M.C., Fischer D., Bats J.W. // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. V. 2006. № 6. P. 1387.
15. Yamazoe S., Koyasu K., Tsukuda T. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 3. P. 816.
16. Zhang B., Kaziz S., Li H., Hevia M.G., Wodka D., Mazet C., Bürgi T., Barrabés N. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 20. P. 11193.

17. Li G., Jin R.C. // RSC Catalysis Series. 2014. № 18. P. 27.
18. Nasaruddin R.R., Chen T.K., Yan N., Xie J.P. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 368. P. 60.
19. Chen Y.X., Zeng C.J., Jin R.C. // SPR-Catal. 2016. V. 28. P. 51.
20. Zhu Y., Qian H.F., Zhu M.Z., Jin R.C. // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 17. P. 1915.
21. Taketoshi A., Haruta M. // Chem. Lett. 2014. V. 43. P. 380.
22. Yoskamtorn T., Yamazoe S., Takahata R., Nishigaki J., Thivasasith A., Limtrakul J., Tsukuda T. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 10. P. 3696.
23. Zhu Y., Qian H.F., Jin R.C. // J. Mat. Chem. 2011. V. 21. P. 6793.
24. Zhu Y., Qian H., Drake B.A., Jin R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 7. P. 1295.
25. Nasaruddin R.R., Chen T.K., Yan N., Xie J.P. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 368. P. 60.
26. Yan Z., Huifeng Q., Rongchao J. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 6793.
27. Zhang B., Fang J., Li J., Lau J.J., Mattia D., Zhong Z., Xie J., Yan N. // Chem. Asian. J. 2016. V. 11. № 4. P. 532.
28. Agarwal N., Freckley S.J., McVicker R.U., Althahban S.M., Dimitratos N., He Q., Morgan D.J., Jenkins R.L., Willock D.J., Taylor S.H., Kiely Ch.J., Hutchings G.J. // Science. 2017. V. 358. № 6360. P. 223.
29. Cai X., Saranya G., Shen K., Chen M., Si R., Ding W., Zhu Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 9964.
30. Negishi Y., Nobusada K., Tsukuda T. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 14. P. 5261.
31. Zhu M., Lanni E., Garg N., Bier M.E., Jin R. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 4. P. 1138.
32. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
33. Dyall K.G. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 2118.
34. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
35. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116.
36. Wang H., Bozzelli J.W. // J. Chem. Eng. Date. 2016. V. 61. № 5. P. 1836.
37. Saliba N., Parker D.H., Koel B.E. // Surf. Sci. 1998. V. 410. № 2–3. P. 270.
38. Molecular spectra and molecular structure. IV Constants of diatomic molecules / Eds. Huber K.P., Herzberg G. New York: Van Nostrand Reinhold company. 1979. 732 p.
39. Staykov A., Miwa T., Yoshizawa K. // J. Catal. 2018. V. 364. № 13. P. 141.
40. Coperet C. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 2. P. 656.
41. Wu Z., Jin R. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 2036.
42. Giguere P.A., Liu L.D. // Can. J. Chem. 1957. V. 35. № 4. P. 283.
43. Higaki T., Liu C., Chen Y., Zhao S., Zeng C., Jin R., Wang S., Rosi N.L., Jin R. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 4. P. 866.
44. Rosca D.A., Wright J.A., Hughes D.L., Bochmann M. // Nature Commun. 2013. V. 4. P. 2167.
45. Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф. / Теоретическое изучение механизма разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, катализируемого кластером золота Au<sub>25</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>. Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9–13 сентября, 2019. Т. 1. С. 248.
46. Yuan Q., Deng W.P., Zhang Q.H., Wang Y. // Adv. Synt. Catal. 2007. V. 349. № 7. P. 1199.

## The Effect of Oxygen on the Oxidation of Methane to Methanol with Hydrogen Peroxide in the Presence of Glutathione-Stabilized Gold Nanoclusters

S. A. Golovanova<sup>1</sup>, A. P. Sadkov<sup>1</sup>, and A. F. Shestakov<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ac. Semenov ave. 1, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>2</sup>Department of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: a.s@icp.ac.ru

The catalytic activity of gold thiolate nanoclusters (1–2 nm) stabilized by glutathione in the oxidation of methane by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air oxygen in an aqueous medium at 30 atm CH<sub>4</sub> and 70°C was studied. The ratio and yield of oxidation products of CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>OOH depends on the content of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and oxygen in the reactor. An increase in the partial pressure of oxygen leads to an increase in the total yield at 5 atm of air compared with the sum of the yields of independent oxidation reactions by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>, but to its decrease at 10 atm. A molecular mechanism of methane oxidation has been proposed, which describes well the kinetic curves of the accumulation and consumption of CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>OOH and the effect of oxygen on their yield. Based on the literature data about the structure of glutathione-stabilized Au<sub>25</sub> clusters and the results of quantum-chemical modeling, a molecular model of the active center is proposed. Experiments with the re-introduction of the gas phase and the renewal of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content demonstrated 100% conservation of catalytic activity. The yield of CH<sub>3</sub>OH reaches 60 mol per mole of Au<sub>25</sub> clusters.

**Keywords:** methane oxidation, gold nanoclusters, catalyst, methanol, oxygen, hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide