

На правах рукописи



Пичугина Дарья Александровна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ И
ПРЕВРАЩЕНИЙ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ
НА КЛАСТЕРАХ И КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии
на кафедре физической химии Химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты:

Яржемский Виктор Георгиевич

Доктор физико-математических наук,
доцент, ведущий научный сотрудник,
ФГБУН «Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова»
РАН

Пестряков Алексей Николаевич

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической и
аналитической химии, ФГАОУВО
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

Хурсан Сергей Леонидович

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией химической
физики, ФГБУН «Уфимский институт
химии» РАН

Ведущая организация:

**ФГБУН «Институт катализа
им. К.Г. Борескова» СО РАН**

Защита состоится 24 июня 2016 года в 15 часов 00 минут на заседании
Диссертационного совета Д.501.001.90 по химическим наукам при МГУ
имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,
стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени
М.В.Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на
сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан _____ 2016 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.501.001.90,
кандидат химических наук, доцент

Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время благодаря развитию компьютерной техники и новых методов расчета прикладная квантовая химия стала информативным инструментом для решения практических задач в различных областях химии. Главное достоинство такого подхода заключается в возможности исследовать реакцию на атомном уровне, что особенно актуально для атомных кластеров и наночастиц.

Особое внимание среди атомных кластеров переходных металлов заслуживают кластеры золота. В отличие от химически инертного металлического золота, кластеры обладают необычными свойствами и находят широкое применение в медицине, катализе и оптике. Открытие низкотемпературных каталитических свойств наночастиц золота в окислении CO положило начало их активному применению в катализе [1]. Недавно было установлено, что наибольший вклад в активность подобных композитов вносят кластеры, содержащие несколько атомов металла и формирующиеся на поверхности гетерогенного композита наряду с частицами более крупного размера [2]. Это позволяет проводить моделирование процессов на примере кластеров небольшого размера.

Перспективное направление изучения строения и свойств атомных кластеров связано с применением методов квантовой химии. Современные теоретические подходы обеспечивают получение широкого массива данных о реакционной способности частицы, строении интермедиатов реакции и переходных состояний, позволяют изучать структурные и размерные эффекты в химических превращениях с участием наночастиц. В то же время существует ряд нерешенных фундаментальных проблем, ограничивающих применение квантово-химических методов для исследования строения кластеров золота и механизма реакций с их участием. В частности, важно определить оптимальный способ учета

релятивистских эффектов при использовании теории функционала плотности, предложить методику выбора модели активного центра золотосодержащего катализатора, разработать подходы, позволяющие исследовать механизм реакций и строение соответствующих переходных состояний.

На момент начала исследования в научной литературе было представлено лишь несколько примеров моделирования химических и каталитических свойств кластеров золота методами квантовой химии. В частности, отсутствовала информация о влиянии строения и заряда частиц золота на их химические свойства по отношению к молекулярному водороду, кислороду, углеводородами, органическим тиолам. Не установлен механизм и строение активного центра золотосодержащих композитов в ряде важных реакций, таких как: прямой синтез H_2O_2 , селективное гидрирование алкинов, функционализация CH_4 . Представленная работа нацелена на исследование строения и свойств кластеров золота и позволяет в едином подходе на кластерных моделях описать активацию тестовых молекул и механизм реакций, представляющих интерес для нефтехимических и энергосберегающих технологий. Полученный массив данных позволит выстроить корреляцию состав – структура – свойство и осуществить прогнозирование свойств соединений золота.

Предметом исследования являются механизмы химических процессов, имеющих фундаментальный интерес и практическое применение в технологиях нефтехимии и энергосбережения:

1) *активационные и адсорбционные процессы с участием различных молекул:*

- молекулярный водород и кислород;
- углеводороды различного строения $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($n=1\div 8$; $\text{R} = -\text{H}$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$);

– органические тиолы RSH ($R = -C_nH_{2n+1}$, $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, производные фенилтерпиридина и пиридин-имидазола);

– взаимодействие $[Au(CN)_2]^-$ с карбенами как моделями центров поверхности активированного угля (ключевая стадия промышленного выделения золота из растворов и пульп сорбционным методом);

2) *каталитические процессы:*

– прямой синтез H_2O_2 из водорода и кислорода;

– окисление углеводородов (на примере CH_4);

– изомеризация непредельных углеводородов (миграция двойной связи в $R-CH=CH_2$, $R = -C_2H_5$, $-CH_2-C_6H_5$);

– селективное гидрирование непредельных соединений (на примере смеси $C_2H_2 + C_2H_4$).

Протекание указанных процессов рассмотрено в присутствии **следующих соединений золота:**

1) *комплексы золота (I) и (III):* $[Au(CN)_2]^-$, $[Au(O(CO)_2O)_2]^-$, $[Au(S(CH_2)_2S)_2]^-$, $[Au_2Cl_6]$, $[Au(acac)]$, $[Au(acac)_2]^+$, $[Au(O_2C-H)_2]^+$, $[Au(S_2C-NH_2)_2]^+$, $[AuY_4]^-$, (*acac* – ацетилацетонат; $Y = -Cl, -Br, -I, -H, -CN, -NH_2, -OH, -OCH_3, -SH$);

2) *кластеры в газовой фазе:* Au_n^q ($n = 8, 10, 12, 20, 32$; $q = 0, -1, +1$) плоского (2D) и объемного (3D) строения;

3) *биметаллические кластеры:* Au_7Pd , Au_4Pd_4 , $AuPd_7$, $Au_{19}X$ ($X = Ag, Pd, Cu$);

4) *кластеры золота, стабилизированные лигандами:* $Au_{18}(SCH_3)_{16}$, $[Au_3(PH_3)_6O]^+$;

5) *нанесенные композиты:* $Au_{12}(2D)/MgO(100)$, $Au_{12}(3D)/MgO(100)$, $Au_{12}(3D)/MgO(100)_{деф.}$

Цель работы состоит в определении методом функционала плотности строения кластеров и комплексов золота, в установлении их химических свойств по отношению к малым молекулам H_2 , O_2 , C_xH_y , HSR, в моделировании каталитических реакций, таких как селективное гидрирование C_2H_2 , прямой синтез H_2O_2 , активация CH_4 в присутствии кластеров и комплексов золота, имеющих разный состав, структуру и заряд.

В диссертационной работе решались следующие **основные задачи**.

1. Установление строения комплексов золота, моно- и биметаллических кластеров золота в газовой фазе.

2. Определение координации кластера Au_{12} на регулярной и дефектной поверхности $MgO(100)$, определение влияния строения поверхности (на примере наличия кислородных вакансий) на структуру и заряд кластера.

3. Расчет физико-химических величин для реакций молекул (O_2 , H_2 , HSR, C_xH_y) с кластерами золота различного состава и строения. Установление механизма взаимодействия и определение взаимосвязи энергии связи в комплексе со строением и зарядом кластера.

4. Установление механизма взаимодействия аниона $[Au(CN)_2]^-$ с алифатическими и ароматическими карбенами $(CH_3)_2C$ и $(C_6H_5)_2C$.

5. Расчет термодинамических и кинетических характеристик стадий прямого получения H_2O_2 из водорода и кислорода в присутствии Au_n и $Au_{n-1}Pd$ ($n=2, 8, 20, 32$) с целью определения зависимости энергии активации стадий образования H_2O_2 и H_2O от строения и состава кластеров.

6. Определение энергии активации разрыва связи C–H в метане в присутствии комплексов и кластеров золота с целью поиска соединения золота, способного к активации метана.

7. Установление механизма селективного гидрирования C_2H_2 в присутствии C_2H_4 на Au_{12} , определение взаимосвязи между энергией связи ацетилена в адсорбированном комплексе и энергией активации первой стадии гидрирования.

Поставленные задачи решались методом теории функционала плотности (ТФП) с функционалом PBE [3]. В силу значительных релятивистских эффектов, характерных для золота, расчеты были реализованы двумя методами: с использованием релятивистского основного псевдопотенциала SBK [4] и в скалярно-релятивистском подходе с использованием гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта [5].

На защиту выносятся следующие положения:

- кластер Au_{12} характеризуется динамическим строением и может являться моделью активного центра частицы, структура которой легко изменится при активации реагента или в ходе химической реакции;
- допирование кластеров золота переходными металлами, а также их стабилизация на поверхности $MgO(100)$ сопровождается изменением строения кластера и возникновением заряженных центров;
- строение и заряд Au_n определяет реакционную способность частицы и механизм взаимодействия с водородом, кислородом и углеводородами;
- диссоциация S–H связи в органических тиолах на тетраэдрическом кластере Au_{20} , приводящая к образованию скрепочных связей –SR–Au–SR– в $Au_n(SR)_m$, реализуется по эстафетному механизму;
- кластер $Au_{19}Pd$ способствует образованию H_2O_2 из H_2 и O_2 ;
- перспективными системами функционализации метана являются комплексы $[Au(H_2O)_2Cl_2]^+$ и $[Au(acac)]$;
- механизм [1,3]–сигматропного сдвига в аллилбензоле ($C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$) определяется зарядом атома золота;

– образование комплексов $\mu\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_{12}$ на особых фрагментах кластера способствует гидрированию углеводорода.

Научная новизна

Для соединений золота проведено систематическое моделирование структурных и зарядовых эффектов в практически важных процессах: в иммобилизации на $\text{MgO}(100)$, во взаимодействии с H_2 , O_2 , углеводородами и органическими тиолами, в прямом синтезе H_2O_2 , в активации и функционализации C–H связи в метане, в селективном гидрировании C_2H_2 в присутствии C_2H_4 и в изомеризации алкенов. Все процессы рассмотрены на молекулярном уровне с использованием ТФП. Впервые предсказан механизм некоторых процессов, уточнено строение активных центров золотосодержащих композитов.

Установлены центры координации кластера Au_{12} (3D) и (2D) на регулярной и дефектной поверхности $\text{MgO}(100)$, определено влияние носителя на структуру и электронные свойства кластера. Впервые определено влияние носителя, на примере $\text{Au}_{12}/\text{MgO}$, на селективность в адсорбции C_2H_2 по сравнению с C_2H_4 .

Установлен механизм взаимодействия молекулярного водорода, кислорода и углеводородов различного строения с кластерами золота, найдена взаимосвязь энергии связи в комплексе со строением и зарядом кластера. Сопоставление рассчитанных данных с результатами газохроматографических исследований адсорбции углеводородов¹ на композите $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволило предсказать строение центра селективного связывания углеводородов определенного класса.

Впервые установлен «эстафетный» механизм разрыва связи S–H в органических тиолах, происходящий при взаимодействии двух молекул

¹ Экспериментальные исследования проведены в группе профессора С.Н. Ланина в лаборатории газовой хроматографии кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;

CH_3SH с тетраэдрическим кластером Au_{20} . Показана возможность применения квантово-химического моделирования для интерпретации результатов разделения замещенных пиридинов на золотосодержащих сорбентах в режиме обращенной жидкостной хроматографии². Полученная теоретическая информация о механизме взаимодействия кластеров золота с серосодержащими органическими веществами способствовала разработке новой методологии получения наночастиц золота методами координационной химии³.

Исследование взаимодействия аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с карбенами показало необходимость наличия карбеновых центров для закрепления комплекса на поверхности активированного угля. Полученная информация способствовала разработке инновационных способов извлечения золота из растворов и пульп сорбционным методом⁴.

Впервые проведен систематический анализ влияния координационного числа атомов Au и Pd, образующих активный центр, на изменение энергии и энергетические барьеры стадий образования и диссоциации H_2O_2 , определяющих активность и селективность процесса. Детально проанализировано влияние строения и состава кластера на основные стадии получения H_2O_2 .

Проанализирована реакционная способность комплексов золота(I), золота(III) и кластеров в реакции активации C–H связи метана. Предложены механизм и катализаторы функционализации CH_4 .

² Разделение проведено в лаборатории хроматографии, кафедра аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (с.н.с., к.х.н. **И.А. Ананьева**, Академик **О.А. Шпигун**);

³ Синтетические методы получения наночастиц золота определенной архитектуры реализованы в группе д.х.н., доц. **А.Г. Мажуги**, д.х.н., проф. **Белоглазковой Е.К.** в лаборатории биологически активных органических соединений, кафедра органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;

⁴ Совершенствование угольной технологии добычи золота в методе кучного выщелачивание проведено профессором **Н.В. Воробьевым-Десятовским**, ОАО «Полиметалл».

Полученные результаты нашли подтверждение при экспериментальном исследовании активации метана в химической системе Au-рутин⁵.

Впервые проведен систематический анализ влияния строения и свойств кластеров на энергию адсорбции C_2H_4 и C_2H_2 , установлено строение центров, обеспечивающих селективную адсорбцию C_2H_2 за счет образования μ -комплексов⁶. Впервые рассмотрено гидрирование C_2H_2 из π -, 2σ - и μ -комплексов на Au_{12} (3D).

Практическая значимость работы

Выполненная работа является частью многолетних исследований по применению существующих теоретических подходов для установления строения и химических свойств молекул, проводимых в лаборатории молекулярной спектроскопии МГУ имени М.В. Ломоносова.

Методы исследования, полученные соотношения, данные о механизмах реакций и строении активного центра применялись для интерпретации результатов каталитических исследований гидрирования непредельных соединений на наночастицах золота⁶. Информация о механизме взаимодействия кластеров золота с серо-содержащими лигандами способствовала разработке инновационных синтетических подходов получения наночастиц золота методами метало-органической химии³ и созданию высокоэффективных сорбентов разделения замещенных пиридинов². Установленные механизмы активации C–H связи метана соединениями золота позволили объяснить сопряженное окисление метана⁵ в биомиметической системе $Au(\text{рутин})/CH_4/NADH/O_2/Fe(CN)_6^{3-}$ [6]. Полученные результаты моделирования адсорбции $[Au(CN)_2]^-$ на

⁵Экспериментальные исследования активации метана в системе золото-рутин проведены сотрудниками отдела кинетики и катализа Института проблем Химической физики РАН, Черноголовка (в.н.с., д.х.н. **А.Ф. Шестаков**, Академик **А.Е. Шилов**);

⁶ Полученные данные способствовали установлению строения активных центров золотосодержащих катализаторов в селективном гидрировании алкинов, каталитические эксперименты проведены на кафедре химической кинетики Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (с.н.с., к.х.н. **С.А. Николаев**, в.н.с., д.х.н. **Т.Н. Ростовщикова**, в.н.с., д.х.н. **В.В. Смирнов**).

активированном угле легли в основу химического метода, позволяющего повысить степень извлечения золота из руд, применяемого в ОАО «Полиметалл»⁴ [7].

Полученные результаты использовались при создании учебных задач, которые включены в практикум по физической химии для студентов Химического факультета МГУ.

Личный вклад автора заключается в выборе темы и методов выполнения работы, планировании и разработке методик расчета, выполнении расчета, обработке полученных данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций и рекомендаций к использованию, в обеспечении условий для практического применения этих результатов. К личному вкладу автора можно отнести и подготовку кадров для проведения данного исследования, так как большинство соавторов публикаций по теме диссертации являются аспирантами и студентами, обучавшимися и выполнявшими научную работу под руководством автора. В тексте диссертации частично используются результаты, представленные в трех кандидатских диссертациях (А.В. Белецкая, Д.Ф. Мухамедзянова, Д.А. Пичугина) и десяти дипломных работах.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 97 печатных работ, в том числе 2 главы в монографиях, 29 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и тезисы докладов, представленных на международных и отечественных научных конференциях.

Основные результаты работы докладывались на международных и российских конференциях: VIII, IX, X, XI, XII EuropaCat (2007 г., 2009 г.,

2011 г., 2013 г., 2015 г.), 14th and 15th International conference on theoretical aspects of catalysis (2012 г., 2014 г.), XII International Conference on Nanostructured Materials (2014 г.), 9th European conference on computational chemistry (2013г.), 7th World congress on oxidation catalysis (2013г.), Faraday Discussion 162 «Fabrication, structure and reactivity of anchored nanoparticles» (2013 г.), XVI International congress on catalysis (ICC 2012 г.), 13th V.L. Fock meeting on quantum and computational chemistry (2012 г.), Faraday Discussion 152 «Gold» (2011 г.), Faraday Discussion 150 «Frontiers in Spectroscopy» (2011 г.), XIX International conference on organometallic chemistry (2011 г.), 14th European symposium on gas phase electron diffraction (2011 г.), Second Japanese-Russian young scientists conference on nano-materials and nano-technology (2010 г.), International conference on nanostructured materials (NANO-2010), 6th Nanoscience and Nanotechnology conference (2010 г.), 13th International conference on theoretical aspects of catalysis (2010 г.), Second German-Russian seminar on catalysis «Bridging the gap between model and real catalysis» (2010 г.), VIII, IX International conference «Mechanisms of catalytic reactions» (2009 г., 2012 г.), 10th International symposium on heterogeneous catalysis (2008 г.), 2nd International IUPAC conference on green chemistry (2008 г.), Conference «Catalysis for Society» (2008 г.), International conference «Nanomeeting-2007», 8th International conference on fundamental and applied aspects of physical chemistry (2006 г.), 4th, 5th, 6th International conference on chemistry and chemical education (2008 г., 2010 г., 2012 г.), The 4th, 5th, 6th International conference on gold science, technology and its applications (2006 г., 2009 г., 2013 г.), II International conference «Highly-Organized catalytic systems» (2004 г.), XIV, XV Symposium «High resolution molecular spectroscopy» (2003 г., 2006 г.), Mark Vol'pin Memorial International symposium «Modern trends in organometallic and catalytic chemistry» (2003 г.), Международная конференция «Суперкомпьютерные дни в России 2015», II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической

физики» (2013 г.), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2011 г.), Российский конгресс по катализу (2011 г.), Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Создание новых материалов для эксплуатации в экстремальных условиях» (2009 г.), XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2009 г.), Научно-практическая конференция «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции» (2009 г.), Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (2009 г.), Международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2009», III, IV, V Всероссийская конференция по наноматериалам (2009 г., 2011 г., 2013 г.), Международный форум по нанотехнологиям (2008 г., 2009 г., 2010г.), Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (2008 г.), Всероссийская школа конференция «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (2007 г.), Молодежная международная школа-конференция по инновационному развитию науки и техники (2006 г.), Научная конференция «Ломоносовские чтения», секции «Химия» и «Наномеханика» (2004 г., 2012 г., 2013 г.), XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXVII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (2003-2006 гг., 2009г.).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 286 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, благодарности и списка цитируемой литературы, иллюстрирована 113-ю рисунками и 37-мью таблицами. Список цитируемой литературы содержит 589 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность применения квантово-химических методов для изучения строения, химических и каталитических свойств кластеров золота, перечислены объекты исследования и процессы, сформулированы цель работы и необходимые общие задачи.

В главе I «Теоретические аспекты адсорбционных и каталитических процессов с участием атомных кластеров золота» изложены особенности описания молекулярных систем на основе соединений переходных металлов методом ТФП, рассмотрены основные классы химических соединений, содержащих золото, проанализированы имеющиеся в литературе данные о химических свойствах кластеров золота, механизме их взаимодействия с молекулярным водородом, кислородом, углеводородами, органическими тиолами, изложены современные представления о механизмах каталитического получения H_2O_2 , селективного гидрирования непредельных соединений и функционализации C_H_4 .

Наиболее популярным методом для расчета структуры и моделирования процессов с участием соединений золота является ТФП. Определению функционала, который позволяет наиболее точно рассчитать характеристики переходных металлов, посвящено некоторое количество обзорных и оригинальных работ, в которых функционал РВЕ рекомендован для решения подобных задач. Повысить точность расчета характеристик золотосодержащих систем возможно с помощью учета релятивистских эффектов, в частности применив гамильтониан Дирака-Кулона-Брейта.

Расчет с применением ТФП позволил установить строение некоторых кластеров золота, предсказать их свойства, сформулировать общие теории и концепции. Сложность в установлении строения Au_n ($n > 10$)

обусловлена, с одной стороны, наличием большого числа изомеров для каждого n , а с другой стороны – зависимостью рассчитанной полной энергии изомера от квантово-химического метода и функционала. Это приводит к тому, что состав кластера золота, для которого происходит переход от 2D- к 3D-структурам, точно не известен.

Активно исследовалось строение и свойства биметаллических кластеров золота (Au_nX_m), содержащих в своем составе наряду с золотом атомы металла X ($X=Na, Ni, Pd, Cu, Ag$). В главе детально проанализированы результаты применения метода ТФП для установления строения биметаллических кластеров. Показано, что при допировании Au_n атомами металла X электронная структура и строение кластера претерпевают изменения, степень которых определяется свойствами атома X .

Кластеры золота определенного состава, адсорбированные на одномерном кристалле или тонкой пленке, являются хорошими моделями гетерогенных катализаторов. При изучении подобных объектов возникает первичная задача, связанная с определением центров координации кластеров на поверхности носителя и роли точечных дефектов в стабилизации. В главе представлена известная информация о взаимодействии кластеров золота различного состава с $MgO(100)$.

Приведены и детально проанализированы данные о реакционной способности кластеров золота по отношению к водороду, кислороду, углеводородам различных классов и органическим тиолам. Особое внимание уделено рассмотрению механизма взаимодействия, а также влиянию на этот процесс заряда и строения кластера. Показано, что факторы, способствующие активации водорода, кислорода, углеводородов и серосодержащих органических тиолов на кластерах золота, не установлены.

Наночастицы золота являются активными катализаторами многих реакций. Так, наночастицы золота, нанесенные на углерод, являются катализаторами синтеза H_2O_2 из водорода и кислорода. Высокую активность и селективность процесса удается достичь при использовании биметаллических катализаторов Au–Pd. Модельные теоретические исследования показали, что атом палладия, окруженный атомами золота, нанесенными на Au(111), является активным центром в данной реакции [8]. Однако используемая модель в виде поверхности не учитывает структурные и электронные особенности, характерные для наночастиц.

Актуальной задачей является поиск катализаторов, способных осуществлять функционализацию метана. Окисление CH_4 зафиксировано в ферментативных системах и гетерогенных катализаторах, содержащих золото. Предположительно, важную роль в процессе играют центры $\text{Au}^{\delta+}$, однако механизм активации метана в присутствии соединений золота не установлен.

В главе изложены современные взгляды на механизм селективного гидрирования алкинов, а также на изомеризацию алкенов в присутствии переходных металлов. Известные катализаторы этого процесса имеют недостатки, связанные с низкой активностью и/или селективностью. Понимание на молекулярном уровне механизма реакции в присутствии кластеров золота, установление кинетических и термодинамических факторов, способствующих протеканию основного процесса, необходимо для создания новых высокоэффективных каталитических систем на основе наночастиц золота.

В главе 2 «Характеристика и параметры используемого подхода» сформулирован подход к решению поставленных задач, изложена методика квантово-химического моделирования и представлены результаты тестирования метода.

Реакция превращения газообразного вещества R в газообразный продукт P в присутствии некоторого катализатора Au/Y:



исследуется в двух подходах. Кластерный подход подразумевает рассмотрение в качестве активного центра кластера Au_n определенного состава, строения и заряда. Первая стадия реакции (1), включающая активацию R, рассматривается как элементарный процесс взаимодействия:



а заключительная стадия (десорбция продукта P) – как процесс распада комплекса Au_n-P :



Совокупность стадий реакции (1) описывается простыми реакциями превращений комплексов Au_n-R в Au_n-P через возможные интермедиаты I и переходные состояния (ПС). Термодинамические и кинетические параметры стадий определялись на основе расчета полной энергии Au_n , R, Au_n-P , Au_n-R , I, ПС.

Энергии адсорбции ($E_{\text{адс}}$) и десорбции ($E_{\text{дес}}$) определяются изменением энергии (с учетом энергии нулевых колебаний) в реакциях (2) и (3) и имеют положительные значения для стабильных комплексов Au_n-R и Au_n-P :

$$E_{\text{адс}} = E(Au_n) + E(R) - E(Au_n-R), \quad (4.1)$$

$$E_{\text{дес}} = E(Au_n-P) - E(Au_n) - E(P), \quad (4.2)$$

Энергия активации элементарной стадии (E_a) определялась как разница в энергии переходного состояния и предреакционного комплекса:

$$E_a = E(\text{ПС}) - E(Au_n-R). \quad (5)$$

Для комплексов Au_n-P и Au_n-R в некоторых случаях были рассчитаны изменения стандартной энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) при 298 К в реакциях 2 и 3. Значения $\Delta_r G^\circ$ были определены исходя из полных энергий участников реакций ($E(Au_n)$, $E(R)$, $E(P)$, $E(Au_n-R)$, $E(Au_n-P)$) и температурных

поправок ($G^{\circ}_{298}(\text{Au}_n)$, $G^{\circ}_{298}(\text{R})$, $G^{\circ}_{298}(\text{P})$, $G^{\circ}_{298}(\text{Au}_n\text{-R})$, $G^{\circ}_{298}(\text{Au}_n\text{-P})$), рассчитанных методом статистической термодинамики:

$$\Delta_r G^{\circ}(2) = E(\text{Au}_n\text{-R}) - E(\text{Au}_n) - E(\text{R}) + G^{\circ}_{298}(\text{Au}_n\text{-R}) - G^{\circ}_{298}(\text{Au}_n) - G^{\circ}_{298}(\text{R}),$$

$$\Delta_r G^{\circ}(3) = E(\text{Au}_n\text{-P}) - E(\text{Au}_n) - E(\text{P}) + G^{\circ}_{298}(\text{Au}_n\text{-P}) - G^{\circ}_{298}(\text{Au}_n) - G^{\circ}_{298}(\text{P}).$$

Изменение энергии кластера при взаимодействии с R в комплексе $\text{Au}_n\text{-R}$ было оценено как энергия искажения кластера ($E_{\text{иск}}$):

$$E_{\text{иск}} = E(\text{Au}_n^*) - E(\text{Au}_n),$$

где $E(\text{Au}_n^*)$ и $E(\text{Au}_n)$ – полные энергии кластера, имеющего структуру фрагмента Au_n в комплексе $\text{Au}_n\text{-R}$ и изолированного кластера, соответственно.

Для исследованных кластеров были рассчитаны параметры, определяющие их стабильность: энергия 3D–изомера относительно 2D–изомера ($E_{3\text{D}-2\text{D}}$), энергия связи, приходящаяся на один атом ($E_{\text{св}}$), разница энергии низшей свободной и высшей заполненной молекулярными орбиталями (E_g):

$$E_{3\text{D}-2\text{D}} = E(\text{Au}_n \text{ 3D}) - E(\text{Au}_n \text{ 2D}),$$

$$E_{\text{св}} = (n \cdot E(\text{Au}) - E(\text{Au}_n))/n,$$

$$E_g = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО}),$$

где $E(\text{Au})$ – энергия атома золота в газовой фазе, $E(\text{Au}_n)$ – полная энергия кластера Au_n .

Расчет полной энергии и оптимизации геометрии соединений золота, их комплексов с тестовыми молекулами и интермедиатов реакций проводили в рамках ТФП (неограниченный по спину метод) с обменно-корреляционным функционалом плотности PBE в программах Priroda [9], NWChem [10]. Стоит отметить, что расчеты, выполненные в программе Priroda, требуют значительно меньших вычислительных ресурсов за счет ускорения расчета в оценке обменно-корреляционных компонент. Релятивистские эффекты золота учитывали в скалярно-релятивистском подходе с использованием эффективного гамильтониана Дирака-Кулона-

Брейта и базисного набора $\Lambda 1$ ($\text{Au}\{30s29p20d14f\}/[8s7p5d2f]$, $\text{H}\{6s2p\}/[2s1p]$, $\text{C}\{10s7p3d\}/[3s2p1d]$), параметризованного для релятивистских расчетов. Начальное приближение структуры ПС задавалось на основе исходного соединения или продукта стадии. Точная конфигурация ПС была определена с применением алгоритма Берни [11]. Идентификацию ПС проводили методом IRC (Intrinsic Reaction Coordinate). Расчеты были выполнены на персональных компьютерах и с использованием ресурсов суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

На основании проведенного **тестирования метода (раздел 2.2)** на примере расчета строения и энергетических характеристик малых золотосодержащих атомов и молекул (Au , Au_2 , AuX , $\text{X} = \text{O}, \text{H}, \text{S}, \text{Ag}, \text{Ni}, \text{Pd}$), кластеров ($\text{Au}_8, \text{Au}_{10}, \text{Au}_{12}, \text{Au}_{20}$) и молекул реагента ($\text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{CH}_3\text{SH}$) показано, что выбранный метод хорошо воспроизводит строение и свойства кластеров золота, строение молекул и значения стандартных энтальпий реакций: $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$ ($\Delta H^\circ_{298, \text{рас}} = 1592$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_{298, \text{экс}} = 1581.4 \pm 2.8$ кДж/моль [12]), $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}^- + \text{H}^+$ ($\Delta H^\circ_{298, \text{рас}} = 1716$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_{298, \text{экс}} = 1712.8 \pm 2.5$ кДж/моль [12]); $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OOH}$ ($\Delta H^\circ_{298, \text{рас}} = 2.52$ эВ; $\Delta H^\circ_{298, \text{экс}} = 2.42$ эВ [13]), а также энергетический барьер реакции $\text{H}^* + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2^*$ ($E_{\text{а, рас}} = 6.7$ кДж/моль, $E_{\text{а, экс}} = 8.8$ кДж/моль [14]).

Периодический подход применялся для исследования взаимодействия кластера с поверхностью носителя. Расчет был проведен в периодических граничных условиях методом функционала плотности РВЕ в базисе плоских волн (340 эВ) с использованием ультрамягких псевдопотенциалов в программе CASTEP [15]. Расчеты проводили в сетке Монхорста-Пэка из (1x1x1) k-точек, для вычисления плотностей электронных состояний был использован набор (2x2x1) k-точек. Детали построения модели $\text{MgO}(100)$ и

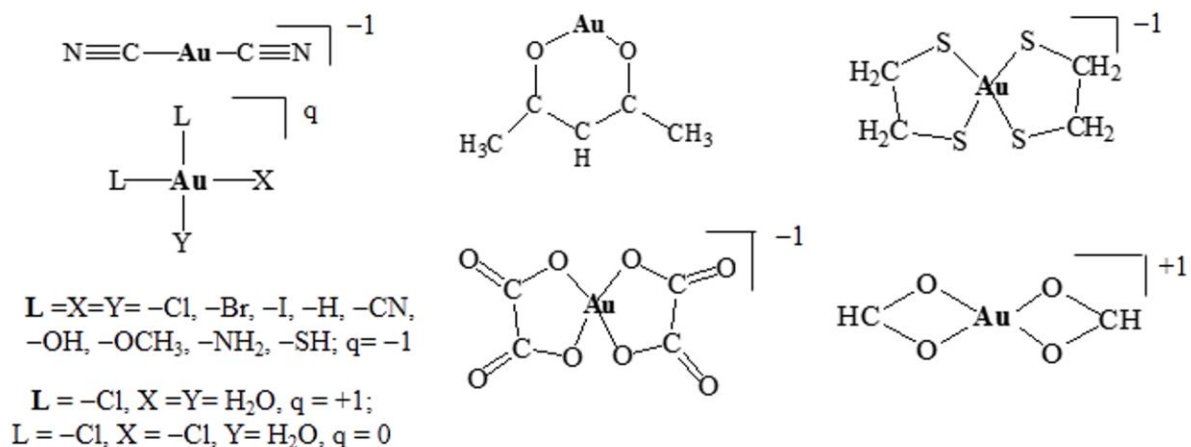
параметры расчета в периодических условиях представлены в соответствующем разделе.

В разделе 2.5 приводится информация о строении и свойствах комплексов Au(I) и Au(III), кластеров $[(AuPH)_3O]^+$, $[(AuPH_3)_6O_2]^{2+}$, $Au_{18}(SCH_3)_{16}$, Au_n^q ($n=8, 10, 12, 20, 32$; $q=0, \pm 1$), $Au_{12}/MgO(100)$ (Рисунок 1).

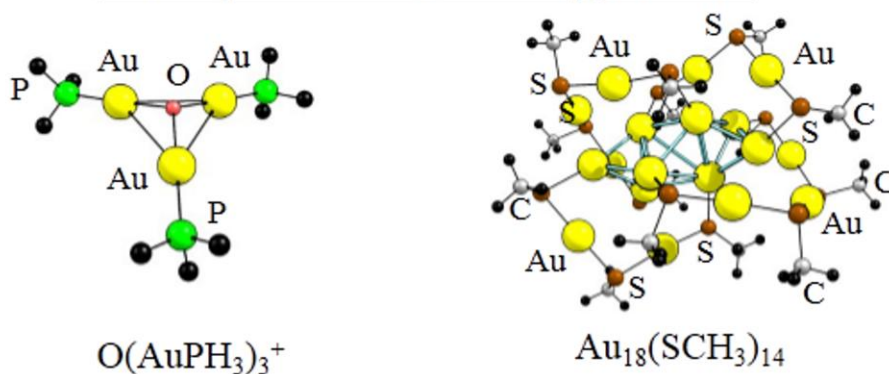
Проведен расчет структуры гомолептических комплексов золота (III): $[AuCl_4]^-$, $[AuBr_4]^-$, $[AuI_4]^-$, $[Au_2Cl_6]$, $[AuH_4]^-$, $[Au(CN)_4]^-$, $[Au(NH_2)_4]^-$, $[Au(OH)_4]^-$, $[Au(OCH_3)_4]^-$, $[Au(O(CO)_2O)_2]^-$, $[Au(acac)]^+$, $[Au(O_2C-H)_2]^+$, $[Au(S(CH)_2S)_2]^-$, $[Au(SH)_4]^-$, $[Au(S_2C-NH_2)_2]^+$. Галоидные комплексы $[AuL_4]^-$ ($L=Cl, Br, I$) в основном электронном состоянии ($^1A_{1g}$) имеют плоское строение. Связи Au-L в этих комплексах в значительной мере ковалентные, длина их возрастает от 2.36 до 2.70 Å при переходе от Cl- к I-лиганду. Гидридный комплекс характеризуется наименьшим расстоянием Au-X среди всех рассмотренных систем. Комплексы $[Au(XY)_4]^-$ ($X=O, Y=H$ или $Y=CH_3$; $X=S, Y=H$) в основном состоянии являются плоскими, с особенностью, что угол $\angle AuXY$ составляет 106° , 116.5° и 96° для $[Au(OH)_4]^-$, $[Au(OCH_3)_4]^-$ и $[Au(SH)_4]^-$ соответственно. Рассчитана структура комплексов золота (III) с бидентатными кислород- и серосодержащими лигандами: $[Au(O(CO)_2O)_2]^-$, $[Au(acac)]^+$ и дитиолонового комплекса $[Au(S(CH)_2S)_2]^-$. Комплексы $[Au(S_2C-NH_2)_2]^+$ и $[Au(O_2C-H)_2]^+$ являются аналогами известных диэтилдитиокарбаматного и карбоксилатного комплексов золота(III). Эти соединения также имеют плоскую структуру.

В работе обсуждается строение и анализируется стабильность катиона Несмеянова $[(AuPH)_3O]^+$, $[(AuPH_3)_6O_2]^{2+}$ и кластера $Au_{18}(SCH_3)_{14}$. Наиболее устойчивый изомер $[(AuPH_3)_6O_2]^{2+}$ отвечает конформации прямоугольного сопряжения пирамид OAu_3 , что соответствует структуре $[(AuPPh_3)_6O_2]^{2+}$ [16]. Устойчивость $Au_{18}(SCH_3)_{14}$ подтверждена высоким значением E_g .

Комплексы Au(I) и Au(III)



Кластеры с лигандным окружением



Изолированные кластеры

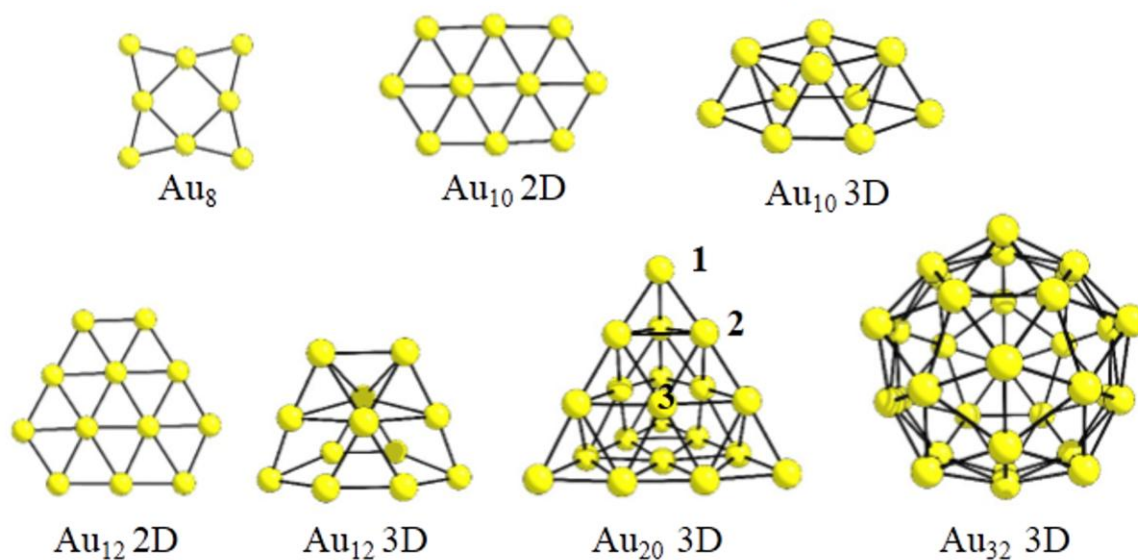


Рисунок 1. Структурная формула комплексов золота(I) и (III) и пространственное строение кластеров, исследованных в работе.

Проведена оптимизация геометрии кластеров Au_n^q ($n=8, 10, 12, 20, 32$; $q=+1,0,-1$), для каждого из которых рассмотрены 2D и 3D изомеры (Рисунок 1) в основном синглетном электронном состоянии. Сопоставление энергий изомеров показало, что для Au_8^q и Au_{10}^q характерна плоская структура, в то время как Au_{20}^q и Au_{32}^q соответствует объемная структура высокой симметрии. Полученные данные согласуются с известным фактом о реализации плоской структуры для малых кластеров золота в силу значительных релятивистских эффектов [17].

Для установления строения Au_{12} рассмотрено 24 изомера и рассчитана их энергия. Плоские изомеры образованы треугольными мотивами, а объемные изомеры представляют собой полиэдры, фрагментами которых являются тригональные призмы или октаэдры. Наиболее энергетически стабильным является плоский изомер симметрии D_{3h} . Самый стабильный 3D изомер симметрии C_{2v} имеет энергию на 25 кДж/моль больше, чем 2D изомер.

Влияние носителя на строение и электронные свойства кластера рассмотрено на примере $Au_{12}(2D)/MgO$ и $Au_{12}(3D)/MgO$. Кластер $Au_{12}(2D)$ ориентируется параллельно поверхности $MgO(100)$; атомы золота располагаются напротив $O_{(s)}^{2-}$ (Рисунок 2). Подобное параллельное расположение кластера приводит к образованию «островковых» кластерных структур, наблюдающихся при низкой концентрации металла в катализаторе. Наиболее стабильный $Au_{12}(3D)/MgO(100)$ характеризуется наибольшей областью контакта частица-носитель (Рисунок 2): растяжение связи Au–Au вдоль поверхности составляет 8%.

Анализ разности электронной плотности для $Au_{12}(2D)/MgO$ и $Au_{12}(3D)/MgO$ выявил поляризацию электронных оболочек золота и наличие отрицательного заряда на атомах золота, контактирующих с кислородными центрами. Исследованные системы Au_{12}/MgO характеризуются малыми значениями энергии адсорбции кластера

($E_{\text{адс/атом}}$). Слабое взаимодействие между атомами золота и ионами на поверхности носителя приводит к быстрой миграции атомов Au между соседними центрами $\text{O}^{2-}_{(s)}$. Так, рассчитанное значение энергии активации стадии перемещения $\text{Au}_{(s)}$ на другой ион $\text{O}^{2-}_{(s)}$ составляет 15 кДж/моль, что согласуется с измеренной величиной, равной 11.6 кДж/моль [18].

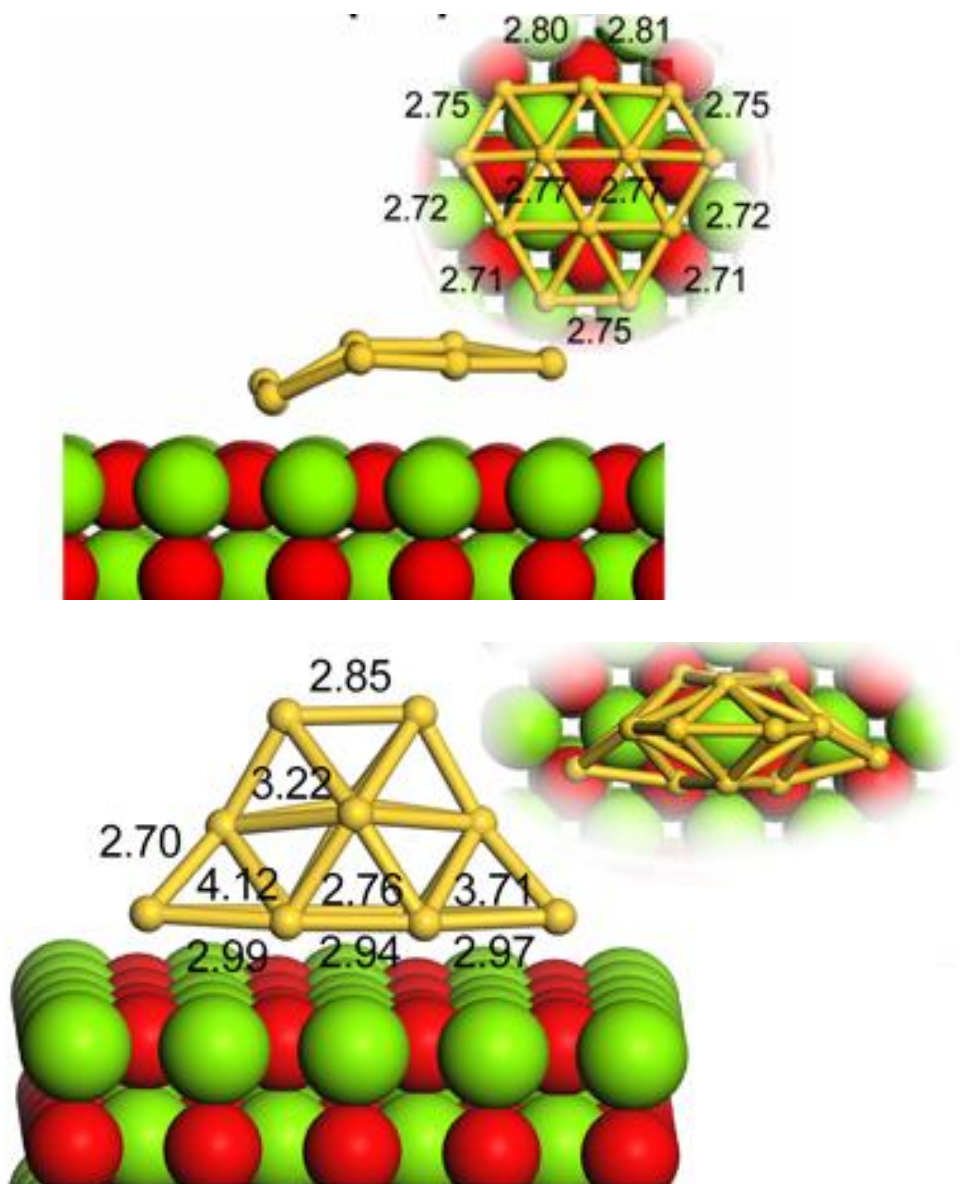


Рисунок 2. Наиболее стабильные структуры $\text{Au}_{12}(2\text{D})/\text{MgO}(100)$ и $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}(100)$ (желтым цветом на рисунке обозначены атомы золота, зеленым – ионы магния, красным – ионы кислорода).

Проведена оптимизация геометрии и расчет энергии систем $\text{Au}_{12}(2\text{D})/\text{MgO}_{(\text{деф})}$ и $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}_{(\text{деф})}$ с концентрацией кислородных вакансий на поверхности $7 \cdot 10^{13}$ центров/ см^2 . Наиболее энергетически стабильные комплексы образуются при координации двух атомов золота напротив кислородной вакансии и $\text{O}^{2-}_{(\text{с})}$, значения $E_{\text{адс/атом}}$ и $E_{\text{а}}$ существенно возрастают по сравнению с регулярной поверхностью $\text{MgO}(100)$. Важно отметить изменение структуры фрагмента Au_{12} в $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}_{\text{деф}}$.

Тетраэдрический Au_{20} является удобной моделью для исследования влияния координационного числа атома на энергию адсорбции реагента и энергию активации реакции. В своем составе кластер содержит атомы с разным координационным числом: 1 – атомы в вершине, 2 – атомы на ребре и 3 – атомы на грани (Рисунок 1). Примечательно, тетраэдрическое строение Au_{20} сохраняется при нанесении его на поверхность углерода [19]. Проведенный анализ молекулярных орбиталей показал, что атомы золота, образующие вершины кластера, будут наиболее активными при взаимодействии и активации молекул реагента по донорно-акцепторному механизму.

Для определения влияния второго металла на строение и электронные свойства кластеров золота были рассмотрены биметаллические системы Au_{19}X ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pd}$). Рассчитаны структуры изомеров, различающихся расположением гетероатома в положениях 1, 2 и 3 (Рисунок 1). Стабильность конкретного изомера Au_{19}X определяется координационным окружением металла X : в наиболее устойчивом изомере атом X располагается на грани кластера. Подобное строение можно ожидать для биметаллических частиц Au-X ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pd}$) с низким содержанием второго металла. В качестве других моделей биметаллических частиц рассмотрены кластеры $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x = 1, 2, 4, 7, 8$) и Au_{31}Pd .

В главе 3 «Моделирование адсорбционных процессов» представлены результаты исследования взаимодействия молекул (H_2 , O_2 , C_xH_y , RSH) с кластерами золота различного строения, состава и заряда с целью определения факторов и механизма взаимодействия.

Активация молекулярного водорода является важной стадией реакций гидрирования, но до сих пор не сложилось четкое представление о том, какие факторы способствуют диссоциативной адсорбции водорода на поверхности переходных металлов и образованию активного атомарного водорода.

Было исследовано взаимодействие H_2 с Au_8^q (2D), Au_{12}^q (2D), Au_{12}^q (3D), Au_{20} (3D) ($q=\pm 1, 0$), включающее последовательное образование комплексов Au_nH_2 (молекулярная адсорбция) и HAu_nH (диссоциативная адсорбция) в синглетном основном электронном состоянии:



Конкретная цель заключалась в установлении зависимости изменения энергий стадий (ΔE_1 , ΔE_2) и энергии активации диссоциации H_2 (E_a) от строения, состава и заряда кластера (Таблица 1). Для всех кластеров характерны небольшие значения ΔE_1 , уменьшающиеся от Au_8 к Au_{20} . Для Au_8 (2D), Au_{12} (2D), Au_{12} (3D) образование комплексов $H-Au_n-H$ более выгодно, чем Au_n-HH и проходит через небольшие активационные барьеры, особенно в случае Au_{12} (3D). Измеренное значение энергии активации диссоциации H_2 на наночастицах золота, нанесенных на $TiO_2(110)$, 36.4 ± 0.2 [20], хорошо согласуется с рассчитанной величиной для Au_{12} (3D). Можно предположить, что активными центрами образования атомарного водорода на $Au/TiO_2(110)$ являются фрагменты Au_{12} . Взаимодействие Au_{20} с водородом определяется координационным числом реакционного центра: на атомах золота, образующих вершины

кластера, возможна диссоциация водорода, а на атомах, расположенных в центре грани, наиболее вероятен обратный процесс рекомбинации $H_{(s)}$.

С анионными кластерами водород не образует устойчивого комплекса ($\Delta E_1 > 0$), что связано с высоким значением сродства к электрону для Au_n^- . Наибольшая активация водорода характерна для катионных кластеров, а именно для Au_{12}^+ (3D). Примечательно, что рассчитанное значение E_a разрыва связи H–H на Au_7Pd также имеет малое значение, 19 кДж/моль, в этом случае центрами активации водорода являются атомы палладия. Таким образом, образование атомарного водорода возможно на частицах золота, содержащих фрагменты Au_{12} (3D) и Au_{12} (2D), центры $Au^{\delta+}$ также способствуют этому процессу.

Таблица 1. Рассчитанные значения изменения энергии в стадиях 5 и 6 (ΔE_1 , ΔE_2 , кДж/моль) и энергии активации в стадии 6 (E_a , кДж/моль).

n	2D/3D	q	ΔE_1	ΔE_2	E_a
8	2D	0	-23	-62	77
		-1	7	-42	34
		+1	-42	-69	74
12	2D	0	-11	-25	34
		-1	5	-7	29
		+1	-37	-64	30
	3D	0	-10	-80	25
		-1	-1	-44	32
		+1	-25	-75	26
20	3D вершина	0	-1	-1	116
	3D ребро	0	1	75	93
	3D грань	0	3	99	100

Активация молекулярного кислорода. В данном разделе рассмотрены некоторые аспекты взаимодействия O_2 с кластерами металлов Me_n (Au_8 , Au_{20} , Pd_8 , $Au_{8-x}Pd_x$; $x=1, 4, 7$), включающие определение состояния связанного кислорода в комплексах Me_nO_2 и установление возможности дальнейшего разрыва связи O–O и образования атомарного O^{2-} , определяющего механизм реакций окисления:



Для всех комплексов и переходных состояний исследованы триплетное и синглетное электронные состояния. Показано, что механизм взаимодействия определяется строением кластера. Молекула кислорода эффективно связывается с атомами золота, имеющими низкое координационное число. Основное электронное состояние Au_8O_2 является триплетным. Комплекс Au_8OO , в котором кислород находится в пероксидном состоянии, является переходным состоянием для превращения Au_8O_2 в OAu_8O . Стоит отметить, что энергия активации разрыва связи O–O в присутствии Au_8 достаточно высокая, снижение активационного барьера происходит при введении в состав кластера одного или нескольких атомов палладия (Таблица 2).

Таблица 2. Рассчитанные значения изменения энергии в стадиях 7 и 8 (ΔE_1 , ΔE_2 , кДж/моль) и энергии активации в стадии 7 (E_a , кДж/моль).

Параметр	Me_8					Au_{20} (3D)		
	Au_8	Au_7Pd	Au_4Pd_4	$AuPd_7$	Pd_8	вер-на	ребро	грань
ΔE_1	–38	–109	–153	–111	–103	–12	–5	–2
ΔE_2	–45	–40	–3	–103	–176	23	28	35
E_a	237	155	128	142	175	232	192	–

Для Au_{20}O_2 триплетное основное электронное состояние характерно только для супероксидных и пероксидных комплексов. Два найденных переходных состояния разрыва связи O–O на Au_{20} , различающихся строением реакционного центра, отвечают высоким активационным барьерам (Таблица 2). Снижение энергии активации диссоциации кислорода происходит на Au_{19}Ag .

Активация углеводов. Проведен расчет структуры комплексов углеводов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($n=1\div 8$; $\text{R} = -\text{H}$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) с кластерами Au_n^q ($n=3\div 5, 10, 12, 20$; $q=0, \pm 1$). Особое внимание уделено определению зависимости энергии адсорбции углеводорода от строения и заряда кластера. Со всеми рассмотренными кластерами **алканы** образуют слабосвязанные комплексы. На примере легких алканов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) показано, что энергия адсорбции уменьшается при переходе от Au_3 к Au_5 и Au_{20} . Координация CH_4 на Au_{20} осуществляется на вершине кластера. С увеличением углеродной цепи энергии адсорбции возрастают. Для катионных кластеров $\text{Au}_{10}^+ 2\text{D}$ и $\text{Au}_{10}^+ 3\text{D}$ наблюдается увеличение энергии адсорбции C_6H_{14} и C_2H_6 по сравнению с нейтральными аналогами, а для анионного Au_{10}^- энергии адсорбции алканов уменьшаются до 12 и 3 кДж/моль для C_6H_{14} и C_2H_6 соответственно.

Исследована зависимость энергии адсорбции **алкенов** $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = -\text{H}$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_6\text{H}_5$) от состава, строения и заряда кластера Au_n^q ($n=10, 12, 20$; $q = \pm 1, 0$) (Таблица 3). Установлено, что для рассмотренных углеводов характерно образование π -комплексов $\text{C}_x\text{H}_y-\text{Au}_n$ посредством координации по атому металла, образующего вершину или ребро кластера. Значение энергии адсорбции практически одинаково для всех алкенов. Увеличению энергии адсорбции способствует низкое значение E_g и положительный заряд кластера, что объясняется более низкой энергией НСМО катионного кластера. Теплота адсорбции $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ на композите $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, измеренная методом газовой хроматографии (74 кДж/моль) в лаборатории

проф. С.Н. Ланина (Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова), хорошо согласуется с рассчитанной $E_{\text{адс}}$ на Au_{10} , что позволило предположить значительный вклад подобных фрагментов в адсорбционные свойства композита $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Детально исследовано взаимодействие **алкинов** $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = -\text{H}, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_6\text{H}_5$) с Au_n^q ($n=10, 12, 20$; $q=\pm 1, 0$). Для C_2H_2 найдены комплексы π -типа, 2σ -типа с Au_{10} , Au_{12} и Au_{20} (2D) и μ -типа с Au_{10} (3D) и Au_{12} (3D) (Таблица 3). Наибольшее значение $E_{\text{адс}}$ и максимальная активация углеводорода наблюдается в $\mu\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_{10}$ и $\mu\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_{12}$ (Рисунок 3). Комплексы $\pi\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ образуются при координации углеводорода на атоме золота, образующего вершину кластеров. Для $2\sigma\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ центром адсорбции является фрагмент “ Au (вершина)– Au (ребро)”. Образование $\mu\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ требует наличия особого структурного фрагмента Au_3 . Другие рассмотренные алкины (C_6H_{10} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}$) образуют с кластерами золота комплексы только π -типа и имеют близкие к C_2H_2 значения $E_{\text{адс}}$.

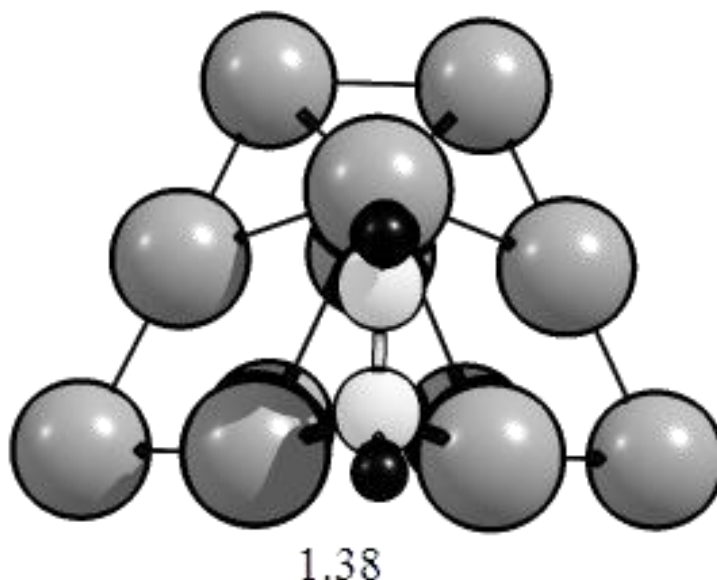


Рисунок 3. Структура $\mu\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_{12}$ и межатомное расстояние $\text{C}-\text{C}$ в Å .

Таблица 3. Энергия адсорбции (кДж/моль) R-CH=CH₂ и R-C≡CH на Au_n^q и Au₁₂(3D)/MgO(100). В скобках указан тип координации углеводорода.

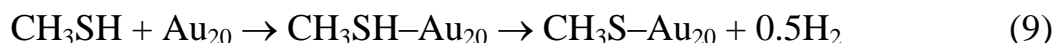
C _x H _y	Au ₁₀		Au ₁₀ ⁺	
	2D	3D	2D	3D
C ₂ H ₄	66 (2σ), 79 (π)	57 (2σ), 89 (π)	135 (π)	127 (π)
C ₆ H ₁₂	79 (π)	85 (π)	155 (π)	144 (π)
C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	78 (π)	80 (π)	151 (π)	–
C ₂ H ₂	75 (π), 86 (2σ)	77 (π), 79 (2σ), 88 (μ)	119 (π)	118 (π)
C ₆ H ₁₀	76 (π)	86 (π)	150 (π)	146 (π)
C ₆ H ₅ -C≡CH	76 (π)	78 (π)	149 (π)	–

C _x H _y	Au ₁₂						Au ₁₂ /MgO 3D
	q=0		q=+1		q= -1		
	2D	3D	2D	3D	2D	3D	
C ₂ H ₄	44 (2σ) 83 (π)	75 (2σ) 84 (π)	132 (π)	147 (π)	59 (π)	54 (π)	13 (π)
C ₂ H ₂	61 (2σ) 72 (π)	71 (π) 92 (2σ) 142 (μ)	102 (2σ) 113 (π)	129 (π) 134 (2σ) 172 (μ)	96 (2σ)	132 (μ)	98 (μ)

C _x H _y	Au ₂₀	
	2D	3D
C ₂ H ₄	73 (2σ), 86 (π)	22 ^a (π), 27 ^б (π), 63 ^в (π)
C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	–	20 ^a (π), 37 ^б (π), 64 ^в (π)
C ₂ H ₂	104 (2σ), 105 (π)	25 ^a (π), 14 ^б (π), 52 ^в (π)
C ₆ H ₅ -C≡CH	–	20 ^a (π), 39 ^б (π), 66 ^в (π)

а – координация на грани, б – на ребре, в – на вершине кластера.

Взаимодействие кластеров золота с органическими тиолами. В данном разделе приведены результаты исследования механизма взаимодействия CH_3SH , L-цистеина, органических тиолов, содержащих фрагменты фенилтерпидина и пиридин-имидазола, с различными соединениями золота (Au , Au_{10} , Au_{20}). На примере CH_3SH детально исследован процесс разрыва S–H связи в присутствии кластера золота:



Согласно рассчитанным значениям полной энергии изомеров $\text{CH}_3\text{SH}-\text{Au}_{20}$, различающихся расположением CH_3SH , центрами связывания молекулы являются атомы золота, образующие вершины Au_{20} . Однако, рассчитанный энергетический барьер разрыва S–H связи в $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}_{20}$ оказался высоким (100 кДж/моль). Снижение энергии активации происходит при взаимодействии двух молекул CH_3SH с Au_{20} при реализации «эстафетного» механизма, заключающегося в переносе водорода между соседними $\text{CH}_3\text{SH}_{(\text{адс})}$ с последующим разрывом S–H связи.

Для органических тиолов, содержащих функциональные группы, характерно более прочное связывание с частицами золота. На примере комплекса L-цистеин– Au_{10} (3D) показано, что взаимодействие L-цистеина с кластером происходит путем образования связей Au–SR и Au–COOH с наиболее координационно-ненасыщенными атомами золота, расположенными на грани кластера. Моделирование взаимодействия комплексов L-цистеин– Au_{10} с замещенными пиридинами (2-аминопиридин, 3-аминопиридин, 2-амино-4-метилпиридин, 2-амино-5-метилпиридин, 2-амино-5-бромпиридин) показало, что дополнительное связывание карбонильного кислорода цистеина с NH_2 -группой сорбатов увеличивает время удерживания. Полученные данные способствовали разработке новых сорбентов на основе силикагеля и наночастиц золота, стабилизированных L-цистеином (доц., д.х.н. А.Г. Мажуга, проф., д.х.н. Е.К. Белоглазкина, кафедра органической химии Химического факультета МГУ имени М.В.

Ломоносова). С использованием синтезированных сорбентов удалось провести разделение замещенных аминопиридинов в режиме нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (с.н.с., к.х.н. И.А. Ананьева, Академик О.А. Шпигун, кафедра аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова).

Механизм связывания аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с углеродными сорбентами. Исследование проводилось в предположении, что в сорбции аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ участвуют фрагменты поверхности активированного угля (АУ), содержащие ненасыщенные карбеновые центры. Предложены различные модели подобных центров: $*\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (АС_1), карбен на основе 1,10-дизамещенного фенантрена (АС_2), поверхность графена с углеродной вакансией. На первой стадии $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ может координироваться по карбеновому центру (механизм 1) без изменения лигандной оболочки или с разрывом одной связи Au-CN (механизм 2). Закрепление остальных анионов осуществляется посредством ауروفильных взаимодействий. Рассчитанное значение энергии в стадиях механизма (1) и (2) на предложенных моделях приведено в Таблице 4. Взаимодействие $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с рассмотренными карбенами энергетически выгодно, однако для дальнейшей ассоциации и образования $\text{AC}-\text{Au}(\text{CN})_2^--\text{Au}(\text{CN})_2^-$ требуется дополнительная энергия. В то же время образование $\text{AC}-\text{AuCN}$ требует более 100 кДж/моль, но на образующихся центрах возможна координация следующего аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Полученные теоретические результаты позволили выработать рекомендации повышения эффективности угольной технологии добычи золота (д.х.н. Н.В. Воробьев-Десятовский, ОАО «Полиметалл»).

Таблица 4. Рассчитанные изменения энергии в стадиях механизма (1) и (2) (кДж/моль) сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ на различных моделях АУ.

Модель АУ	Механизм 1		Механизм 2	
	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4
АС_1	-75	143	113	-54
АС_2	-92	167	180	-84
$C_{\text{деф}}$	-22	53	37	-23

В главе 4 «Моделирование каталитических реакций с участием кластеров золота» предложен и апробирован теоретический подход, позволяющий исследовать механизм каталитических реакций и строение активного центра в кластерном подходе на примере прямого синтеза H_2O_2 , активации и функционализации CH_4 , селективного гидрирования углеводородов.

В разделе 4.1. «Синтез H_2O_2 из водорода и кислорода» исследовано влияние состава кластеров золота на протекание стадий каталитического получения H_2O_2 . Предложена схема процесса (Рисунок 4), включающая активацию H_2 (стадии 1 и 2), активацию O_2 (стадия 3), образование $\text{OOH}_{(\text{адс})}$ (стадия 5), образование $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{адс})}$ (стадия 6), десорбцию H_2O_2 (стадия 7), а также стадии, снижающие селективность реакции за счет образования H_2O вследствие разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ (стадии 4, 8-10). В качестве моделей частиц золота и золото-палладий рассмотрены Au_n , Au_{n-1}Pd ($n=8, 20, 32$), Au_7Pd , Au_4Pd_4 , AuPd_7 . Предлагаемый подход подразумевает оценку активности кластера на основе рассчитанного изменения энергии и энергии активации в основной стадии 6 образования продукта MeH_2O_2 и энергии десорбции, а также подразумевает анализ селективности на основе изменения энергии и энергии активации стадии 10. Результат моделирования стадий на Au_n 1–4 был ранее обсужден на стр. 24, 25.

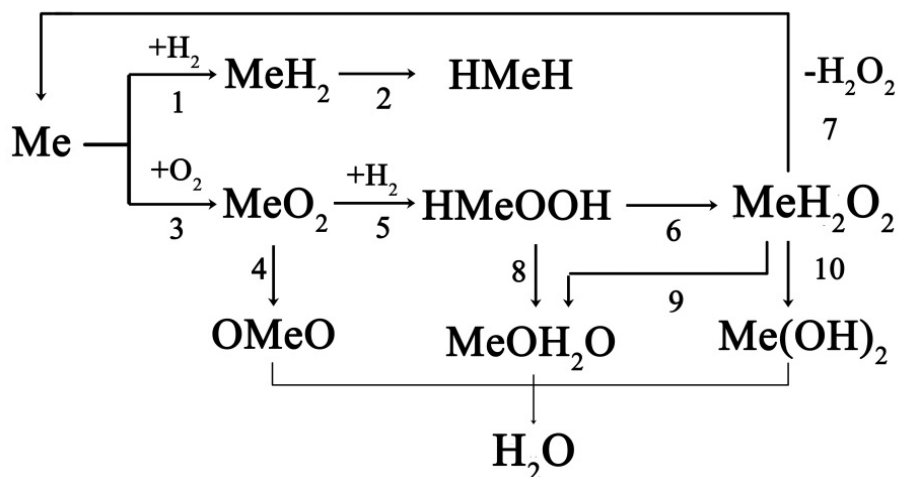


Рисунок 4. Стадии каталитического синтеза H_2O_2 .

Биметаллические кластеры $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x=0, 1, 4, 7, 8$) с различным соотношением $\text{Au}:\text{Pd}$. Кластер Au_8 характеризуется низкой активностью в образовании H_2O_2 вследствие формирования слабосвязанного комплекса Au_8H_2 , высокого значения E_a разрыва связи $\text{H}-\text{H}$ (Таблица 1), а также значительной энергии активации основной стадии **6** (Таблица 5). В то же время для Au_8 малое значение E_a стадии **10** указывает на уменьшение селективности реакции вследствие распада $\text{Au}_8\text{H}_2\text{O}_2$ в $\text{Au}_8(\text{OH})_2$. Для Au_7Pd наблюдается уменьшение E_a как в стадии получения $\text{H}_{(s)}$ (Таблица 1), так и в стадии образования $\text{Au}_7\text{PdH}_2\text{O}_2$, способствующее накоплению на поверхности катализатора основного продукта. Но низкое значение E_a стадии **10** для Au_7Pd приводит к образованию $\text{Au}_7\text{Pd}(\text{OH})_2$ и снижению селективности. Так же быстро распадается и комплекс $\text{Au}_4\text{Pd}_4\text{H}_2\text{O}_2$. При значительном содержании палладия в кластере AuPd_7 происходит возрастание E_a основной стадии **6** и снижение E_a стадии **10**. Следовательно, увеличение содержания палладия в кластере приводит к уменьшению селективности катализатора, а в случае высокого содержания палладия (как в случае AuPd_7) – и к уменьшению активности. Таким образом, кластеры с низким содержанием палладия являются наиболее перспективными для данного процесса.

Таблица 5. Значения изменения энергии в стадиях **6**, **7** и **10** (ΔE , кДж/моль) и энергия активации (E_a , кДж/моль) для кластеров $Au_{8-x}Pd_x$ ($x=1,4,7$), Au_n и $Au_{n-1}Pd$ ($n=2, 8, 20, 32$). Для Au_{20} стадия проходит на вершине (а), ребре (б) или грани (в).

$Au_{n-x}Pd_x$	Стадия 6		Стадия 7	Стадия 10	
	ΔE	E_a	ΔE	ΔE	E_a
Au_2	-24	83	73	-27	128
$AuPd$	30	112	74	-178	0
Au_8	-30	92	53	-129	41
Au_7Pd	13	64	68	-140	24
Au_4Pd_4	-17	63	76	-159	4
$AuPd_7$	0	83	74	-	-
Au_{20}^a	-38	110	38	-82	26
Au_{20}^b	-111	30	38	-121	31
Au_{20}^b	-137	16	35	-125	75
$Au_{19}Pd$	-62	26	59	-73	24
Au_{32}	-126	25	35	-59	24
$Au_{31}Pd$	-53	25	73	-121	21

Влияние строения кластера на протекание основных стадий исследовано на примере кластеров различного состава Au_n и $Au_{n-1}Pd$ ($n=2, 8, 20, 32$). Среди возможных изомеров $Au_{19}Pd$ рассмотрен наиболее стабильный кластер, содержащий атом палладия на грани. При увеличении количества атомов золота в кластере наблюдается увеличение (по модулю) ΔE и уменьшение E_a стадии образования H_2O_2 . Рассмотренные $Au_{n-1}Pd$ характеризуются меньшими значениями E_a по сравнению с Au_n , уменьшающимися при переходе к $Au_{31}Pd$. Следовательно, высокая активность в стадии **6** ожидается для Au_{32} , $Au_{19}Pd$, $Au_{31}Pd$.

Для стадии десорбции наблюдается резкое уменьшение ΔE при увеличении числа атомов в Au_n , что не связано с различием в строении, так как H_2O_2 имеет близкие значения энергии адсорбции на атомах кластера Au_{20} , имеющих разное координационное число. Координация молекулы H_2O_2 в $Au_{n-1}Pd$ осуществляется на атомах Pd. Более прочное взаимодействие H_2O_2 с $Au_{n-1}Pd$, по сравнению с Au_n не способствует десорбции продукта. Наименьшее значение энергии десорбции среди $Au_{n-1}Pd$ характерно для $Au_{19}Pd$. Распад $Au_nH_2O_2$ (стадия **10**) происходит через небольшой энергетический барьер с образованием двух $OH_{(адс)}$, связанных с соседними атомами золота, имеющий тенденцию к снижению при увеличении количества атомов. Все рассмотренные $Au_{n-1}Pd$ также имеют низкое значение E_a , не зависящее от n . Таким образом, в присутствии Au_n и $Au_{n-1}Pd$ будет происходить активный распад основного продукта в $Au_n(OH)_2$ и $Au_{n-1}Pd(OH)_2$ и уменьшение селективности.

Влияние координационного окружения атома активного центра на протекание стадий рассмотрено на примере Au_{20} . Установлено, что при увеличении координационного числа атома золота в составе активного центра происходит снижение энергетического барьера стадии **6** и увеличение энергетического барьера стадии **10**. Таким образом, атомы золота, расположенные на грани кластера, будут способствовать селективности реакции. Полученные в главе результаты свидетельствуют о том, что центры биметаллических катализаторов на основе золота и палладия, отвечающие за образование H_2O_2 и протекание стадий, приводящих к снижению селективности, имеют различное строение и состав. Так, атом палладия, расположенный на грани кластера $Au_{19}Pd$, способствует образованию H_2O_2 .

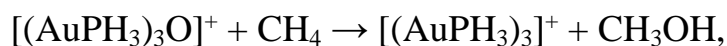
Раздел 4.2 «Активация и функционализация метана соединениями золота» посвящен поиску катализатора активации C–H связи CH_4 и исследованию механизма дальнейшей функционализации в присутствии

соединений золота. Для изучения влияния природы лиганда на энергетический профиль первой стадии активации метана рассматривался ряд экспериментально существующих гомолептических комплексов золота или их аналогов: $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuBr}_4]^-$, $[\text{AuI}_4]^-$, $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{AuH}_4]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{NH}_2)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OCH}_3)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{O}(\text{CO})_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{acac})]^+$, $[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$, $[\text{Au}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{SH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}-\text{NH}_2)_2]^+$. Для каждого комплекса проведен расчет изменения энергии и энергии активации в стадии:



Для анионных комплексов характерны положительные значения ΔE и высокие величины E_a (Таблица 6). Снижение E_a удается достичь в реакции метана с катионным аквахлоридным комплексом $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ за счет промежуточной активации углеводорода, которая достигается в метановом комплексе, образуемом при вытеснении воды во вторую координационную сферу. Образование метановых комплексов $[\text{Au}(\text{CH}_4)(\text{acac})]$ и $[\text{Au}(\text{CH}_4)(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})]$ возможно и для комплексов золота(I). Их дальнейшее превращение в продукты электрофильного замещения имеет небольшие энергии активации и может осуществляться при невысокой температуре.

Катион Несмеянова $[(\text{AuL})_3\text{O}]^+$ ($\text{L} = \text{PR}_3$) широко используется как аурирующий агент, на его основе синтезированы многочисленные кластерные и металлоорганические соединения. Это соединение является перспективным для активации метана:



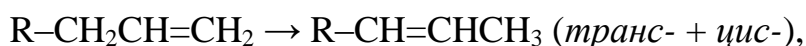
на что указывает отрицательное значение ΔE . Однако энергия активация этой стадии достаточно высокая. Кластер $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{20}$ также является инертным по отношению к метану. Присоединение к нему CH_4 с разрывом прочного «скрепочного» фрагмента $\text{Au}-\text{SCH}_3$ требует дополнительно энергии 70 кДж/моль. При координации CH_4 на вершине или ребре Au_{20}O

образуется метановый комплекс, затем через невысокие энергетические барьеры кислород встраивается по связи С–Н, образуя основной продукт CH_3OH . Возможно, подобный механизм реализуется при сопряженном окислении метана в биомиметической системе $\text{Au}(\text{рутин})/\text{CH}_4/\text{NADH}/\text{O}_2/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Таблица 6. Рассчитанные значения энергии активации и изменения энергии (кДж/моль) при взаимодействии метана с комплексами золота.

Комплекс	E_a	ΔE	Комплекс	E_a	ΔE
$[\text{AuCl}_4]^-$	177	68	$[\text{Au}(\text{S}(\text{CH})_2\text{S})_2]^-$	210	101
$[\text{AuBr}_4]^-$	170	43	$[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$	185	-16
$[\text{AuI}_4]^-$	164	100	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}-\text{NH}_2)_2]^+$	178	89
$[\text{AuH}_4]^-$	248	70	$[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$	54	-128
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	272	31	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$	195	-56
$[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$	185	-47	$[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$	44	-3
$[\text{Au}(\text{OCH}_3)_4]^-$	168	-49	$[\text{Au}(\text{acac})_2]^+$	164	22
$[\text{Au}(\text{O}(\text{CO})_2\text{O})_2]^-$	185	34	$\text{Au}(\text{acac})$	39	-122
$[\text{Au}(\text{NH}_2)_4]^-$	189	-20	$[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$	250	-21
$[\text{Au}(\text{SH})_4]^-$	211	70	$\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{20}$	-	70

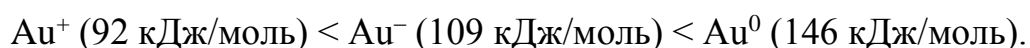
В разделе 4.3. «Золото как катализатор миграции двойной связи в алкенах» проведено моделирование изомеризации бутена и аллилбензола на различных моделях частиц золота. Миграция водорода в непредельном углеводороде,



согласно классификации Вудворда – Гофмана, представляет собой [1,3]-сигматропный сдвиг, процесс имеет высокую энергию активации. Механизм данного процесса рассмотрен в присутствии атома золота.

Для C_4H_8 рассмотрено два возможных механизма миграции двойной связи: с образованием промежуточного σ -комплекса с одной связью Au–C с sp^2 атомом углерода (I) и через внедрение золота по связи C–H (II). Энергетические барьеры, соответствующие двум стадиям изомеризации по механизму I, составляют более 120 кДж/моль, реакция по механизму II проходит в три стадии через промежуточный золото-олефин-гидридный комплекс с меньшими барьерами.

Изучение влияния зарядового эффекта на механизм миграции двойной связи проведено в системах $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2 - Au^q$ ($q = -1, 0, +1$). Впервые теоретически исследован механизм изомеризации аллилбензола, установлен тип активных центров и причина селективного образования *транс*- β -метилстирола. Показано, что механизм изомеризации зависит от заряда металла. Для системы (аллилбензол+Au⁺) наиболее предпочтительным является многостадийный металл-аллильный механизм, проходящий через образование золото-гидридного комплекса, в то время как в присутствии Au⁻ реакция идет в три стадии. Величина энергии активации лимитирующей стадии образования *транс*- β -метилстирола увеличивается при переходе от заряженных ионов к нейтральному атому золота:



Для изомеризации аллилбензола на Au₄ в целом характерны энергии активации, близкие по величине рассчитанным для нейтрального атома золота.

Раздел 4.4. «Селективное гидрирование C_2H_2 до C_2H_4 на Au₁₂» содержит результаты моделирования механизма каталитического гидрирования ацетилена. Основная задача заключалась в построении пути реакции гидрирования C_2H_2 , C_2H_4 на Au₁₂, установлении корреляции между энергией связи углеводорода с кластером и энергиями активации основных и побочных стадий.

Схема неполного каталитического гидрирования C_2H_2 представлена на рисунке 5. Исследовался механизм Хориути-Поляньи [21], согласно которому на первой стадии происходит адсорбция C_2H_2 и активация H_2 , последовательное гидрирование $C_2H_{2(ад)}$ приводит к образованию $C_2H_{4(ад)}$. Скорость процесса определяется наличием активного водорода $H_{(ад)}$, активационными барьерами стадий гидрирования до $C_2H_{4(ад)}$, а селективность зависит от десорбции C_2H_4 , барьеров побочных стадий образования интермедиатов $-C=CH_{2(ад)}$, $-C\equiv CH_{(ад)}$ и др., а также дальнейшего гидрирования C_2H_4 до C_2H_6 . В работе факторы, влияющие на селективность процесса, предложено рассмотреть с термодинамической точки зрения, сопоставляя энергии связи C_2H_2 и C_2H_4 с кластером, и с кинетической точки зрения, проводя расчет E_a основных и побочных стадий. Оценка термодинамических факторов, влияющих на селективность гидрирования ацетилена, была проведена на основе рассчитанного отношения $\Delta G^\circ_{адс}(C_2H_2)/\Delta G^\circ_{адс}(C_2H_4)$ для 2D и 3D изомеров кластеров Au_{10} , Au_{12} , Au_{20} . Наибольшая величина данного отношения получена для $\mu-Au_{12}C_2H_2$ (3D), следовательно, активные центры Au_{12} 3D будут способствовать селективной адсорбции C_2H_2 .

Анализ кинетических факторов включал расчет энергий активации стадий гидрирования C_2H_2 из $\mu-Au_{12}C_2H_2$, $\pi-Au_{12}C_2H_2$, $2\sigma-Au_{12}C_2H_2$ в C_2H_4 с целью установления корреляции между энергией связи углеводорода с кластером и энергией активации стадии гидрирования. Полученная энергетическая диаграмма представлена на рисунке 6.

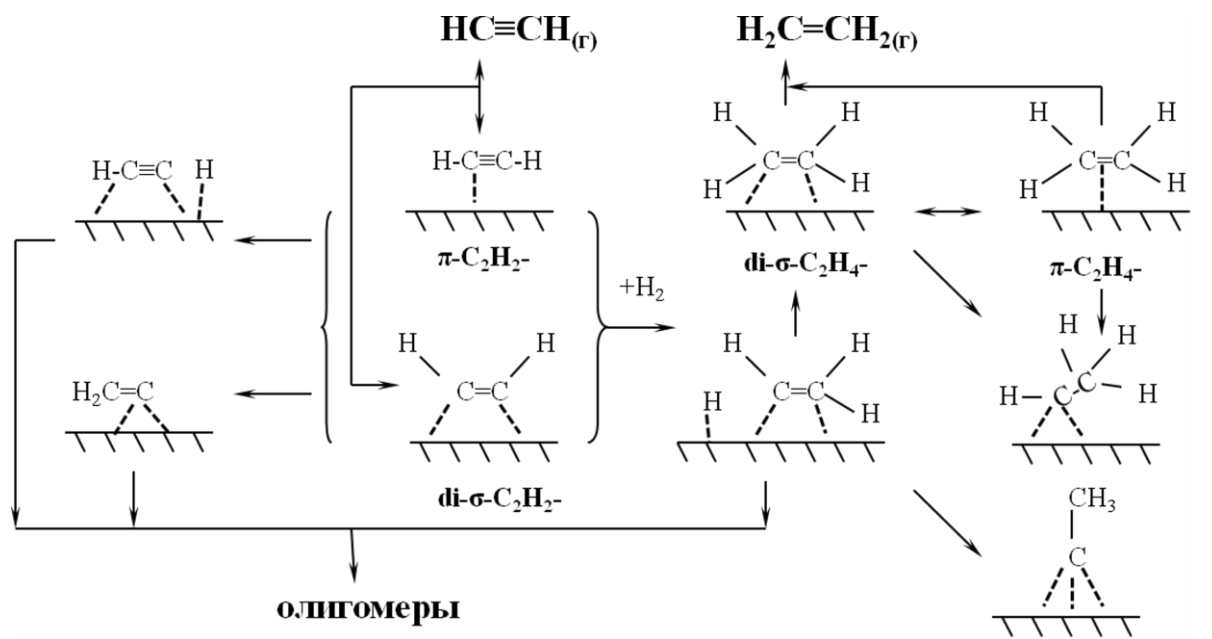


Рисунок 5. Общая схема гидрирования C₂H₂.

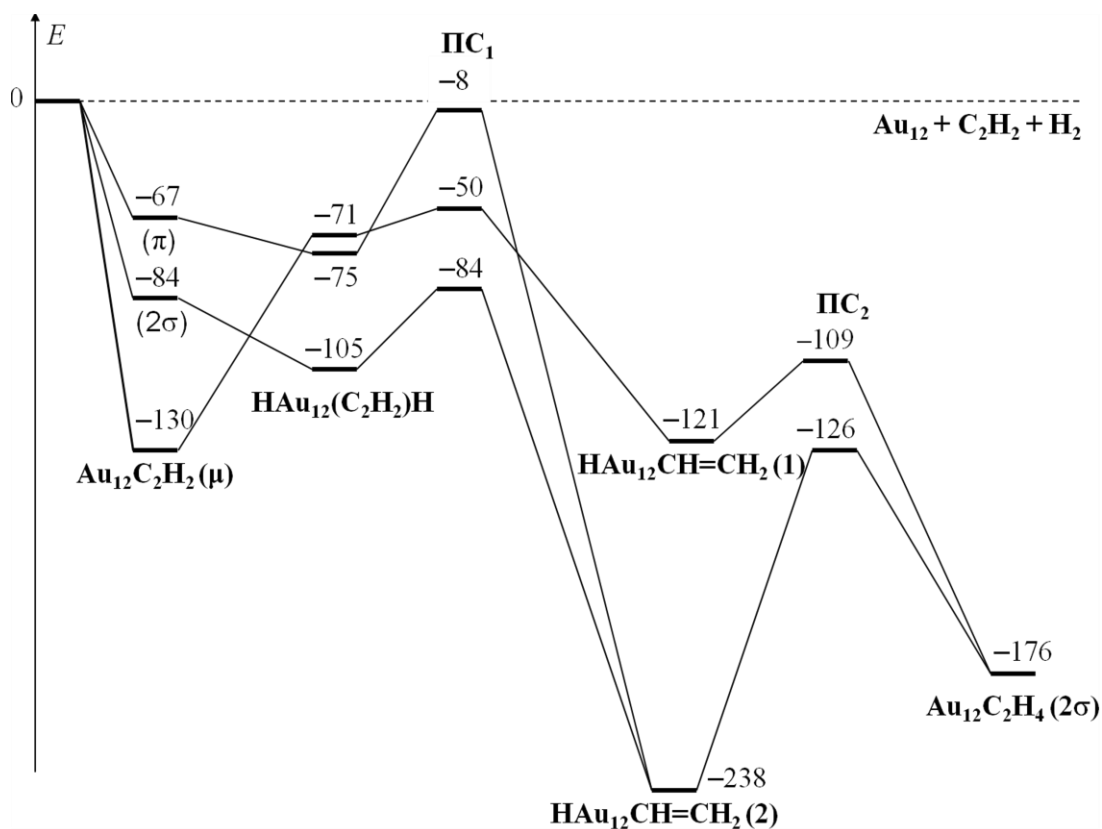


Рисунок 6. Изменение энергии (кДж/моль) при гидрировании C₂H₂ в C₂H₄ на кластере Au₁₂ 3D.

На первом этапе C_2H_2 взаимодействует с Au_{12} , образуя π -, 2σ - или μ -комплексы. Комплексы являются достаточно стабильными, рассчитанные значения E_a изомеризации в $-C=CH_{2(ad)}$ соответствуют высоким энергиями активации, равным 243, 126 и 117 кДж/моль для μ -, 2σ - и π -комплексов. Дальнейшее присоединение двух атомов водорода вблизи связанного углерода сопровождается понижением энергии для первых двух комплексов и требует дополнительной энергии для μ - $Au_{12}C_2H_2$. Для всех комплексов характерна невысокая энергия активации первой стадии гидрирования и образования $Au_{12}CH=CH_2$. Стоит отметить, что E_a второй стадии гидрирования для π -, 2σ -комплексов значительно превосходит E_a для μ -комплекса.

Все три исследованных маршрута приводят к образованию 2σ - $Au_{12}C_2H_4$. Малое значение энергии десорбции (2 кДж/моль) способствует быстрой десорбции C_2H_4 от Au_{12} . Возможна также изомеризация $Au_{12}C_2H_4$ (2σ) в более устойчивый комплекс $Au_{12}C_2H_4(\pi)$, из которого при наличии активного водорода может образовываться C_2H_6 . Однако энергия активации второй стадии гидрирования $Au_{12}C_2H_4$ (π) в C_2H_6 достаточно высокая и равна 75 кДж/моль.

Одним из побочных процессов, протекающих на поверхности катализатора, является образование «зеленого масла», то есть продуктов олигомеризации, отравляющих катализатор. Первой стадией данного процесса является диссоциация C–H связи в $C_2H_{2(ad)}$. Рассчитанное значение E_a данной реакции составило 125 кДж/моль, что свидетельствует о медленном протекании процесса на кластере Au_{12} .

ВЫВОДЫ

1. В рамках единого теоретического подхода проведен расчет структуры и свойств кластеров и соединений золота. Кластер Au_{12} предложен в качестве модели частицы, имеющей нежесткую структуру. Гетероатом X в $Au_{19}X$ ($X = Ag, Cu, Pd$) занимает позицию на грани кластера. Для рассмотренных биметаллических кластеров характерно наличие центров $Au^{\delta+}$ и искажение структуры.

2. При нанесении кластера на $MgO(100)$, 2D изомер ориентируется параллельно поверхности, а 3D изомер – широкой частью с максимальным числом атомов в области контакта. Поверхность $MgO(100)$, имеющая кислородные вакансии, эффективно стабилизирует кластер и изменяет его структуру.

3. На основе полученных физико-химических данных, описывающих взаимодействие H_2 , O_2 и углеводородов с Au_n^q ($n=8, 10, 12, 20$; $q=\pm 1, 0$), показано, что строение и заряд кластера существенно влияет на этот процесс. Активации малых молекул способствуют атомы металла с низким координационным числом, нежесткая структура кластера и добавление атомов серебра или палладия.

4. Центрами координации алканов являются вершины и ребра Au_n . Для непредельных соединений предсказано образование с кластерами золота комплексов π -, 2σ - и μ -типа, в последнем из которых наблюдается наибольшая активация C_2H_2 .

5. Впервые найден и предсказан «эстафетный» механизм диссоциации S–H связи в CH_3SH , реализующийся при адсорбции двух молекул тиола на соседних атомах золота кластера Au_{20} . Механизм характеризуется низким значением энергии активации и приводит к образованию «скрепочных» связей $-SR-Au-SR-Au$.

6. Установлено, что на первичной стадии адсорбции анион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ прочно адсорбируется на ненасыщенных атомах углерода. В случае компенсации энергии разрыва связи $\text{Au}-\text{CN}$ возможно образование на поверхности углерода фрагментов $(\text{Au}-\text{CN})_s$, которые могут служить центрами дальнейшей сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из раствора.

7. Активным центром Au-Pd катализатора в прямом синтезе H_2O_2 из водорода и кислорода является атом палладия, окруженный атомами золота на грани Au_{19}Pd .

8. Комплексы $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Au}(\text{acac})]$, Au_{20}O являются перспективными системами функционализации метана благодаря небольшим значениям энергии активации разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ вследствие образования предреакционного метанового комплекса.

9. Механизм миграции двойной связи в аллилбензоле определяется зарядом реакционного центра: для катионных и нейтральных центров реализуется металл-аллильный механизм, а для анионных возможна прямая изомеризация без образования промежуточных соединений. Активными центрами изомеризации аллилбензола являются $\text{Au}^{\delta+}$.

10. Увеличение селективности гидрирования C_2H_2 в присутствии C_2H_4 возможно при наличии на поверхности треугольных фрагментов Au_3 , способствующих как активации C_2H_2 при образовании μ -комплексов, так и гидрированию до C_2H_4 .

ЦИТИРУЕМЫЕ РАБОТЫ

1. Bond G.C., Louis C., Thompson D.T.// Catalysis by gold. –Imperial College Press: London. –2006.
2. Herzing A.A., Kiely C.J., Carley A.F., Landon P., Hutchings G.J. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation//Science. –2008. –V. 321. –P. 1331–1335.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple// Phys. Rev. Lett. –1996. –V. 77. –P. 3865–3868.
4. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms// Can. J. Chem. –1992. –V. 70. –P. 612–630.
5. Dyall K.G. An exact separation of the spinfree and spindependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian // J. Chem. Phys. –1994. –V. 100. –P. 2118–2127.
6. Levchenko L.A., Sadkov A.P., Lariontseva N.V., Koldasheva E.M., Shilova A.K., Shilov A.E. Methane oxidation catalyzed by the Au-protein from micrococcus luteus// Doklady Biochemistry and Biophysics. –2001. –V. 377. – № 1. –P. 123–124.
7. Ибрагимова Р.И., Гребенников С.Ф., Гурьянов В.В., Кубышкин С.А., Воробьев-Десятовский Н.В. Адсорбция ионов $\text{Au}(\text{CN})_2$ из водных растворов активными углями. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – № 4. – С. 378–384.
8. Nam H.C., Hwang G.S., Han J., Nam S.W., Lim T.H. Geometric parameter effects on ensemble contributions to catalysis: H_2O_2 formation from H_2 and O_2 on AuPd Alloys. A first principles study //J. Phys. Chem. C. 2010, –V. 114. –P. 14922–14928.
9. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений//Известия РАН, серия химическая. –2005. № 3. –С. 804–810.
10. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. // Computer Physics Communications. –2010. – V.181. –P. 1477–1489.
11. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. //J. Comp. Chem. –1982. –V.3. –P. 214–218.

12. Ervin K.M., Gronert S., Barlow S.E., Gilles M.K., Harrison A.G., Bierbaum V.M., DePuy C.H., Lin W.C. Bonds strengths of ethylene and acetylene. // J. Am. Chem. Soc. –1990. –V. 112. –P. 5750 – 5759.
13. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson J.R.F., Kerr J.A., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement IV. IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. –1992. –V. 21. –P. 1125–1568.
14. Lee J.H., Michael J.V., Payne W.A., Stief L.J. Absolute rate of the reaction of atomic hydrogen with ethylene from 198 to 320 K at high pressure// J. Chem. Phys. –1978. –V. 68. –P. 1817–1820.
15. Segall M.D., Lindan P.J.D., Probert M.J., Pickard C.J., Hasnip P.J., Clark S.J., Payne M.C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code// J. Phys.: Condens. Matter. –2002. –V. 14. –P. 2717–2744.
16. Несмеянов А.Н., Грандберг К.И., Дядченко В.П., Леменовский Д.А., Перевалова Э.Г. Соли трис(трифенилфосфинзолото)оксония// Известия Академии наук, серия химическая. –1974. С. –740–742.
17. Pyykkö P. Theoretical chemistry of gold// Angew. Chem., Int. Ed. –2004. –V. 43. –P. 4412–4456.
18. Pauwels B., Tendeloo G.V., Bouwen W. et al. Low-energy-deposited Au clusters investigated by high-resolution electron microscopy and molecular dynamics simulations// Phys. Rev. B. –2000. –V. 62. –P. 10383 – 10393.
19. Wang Z.W., Palmer R.E. Direct atomic imaging and dynamical fluctuations of the tetrahedral Au₂₀ cluster// Nanoscale. –2012 –V. 4. –P. 4947–4949.
20. Fujitani T., Nakamura I., Akita T., et al. Hydrogen dissociation by gold clusters// Angew. Chem. Int. Ed. –2009. –V. 48. –P. 9515–9518.
21. Horiuti J., Polanyi M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts // Trans. Faraday Soc. –1934. –V. 30. –P. 1164–1172.

Список статей по теме диссертации

1. Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E. Quantum chemical study of [AuCl_x(H₂O)_{4-x}]^{3-x} (x = 4, 2) complexes // Proceedings of SPIE. –2003. –V. 5311. –P. 144–147.
2. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Анализ термодинамики реакции получения и разложения комплекса [(AuPH₃)₆(N₂)]²⁺ методом функционала плотности // Ж. физ. хим. –2004. –Т. 78. –№ 11. –С. 2014–2019.

3. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование активации С–Н связи в метане аквахлоридными комплексами золота(III) //Известия АН, серия химическая. –2006. –Т. 55. – № 2. –С. 191–201.
4. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое моделирование реакции метана с ацетилацетонатными и акваацетилацетонатными комплексами золота(I) //Кинетика и катализ. – 2007. –Т. 48. –№ 2. –С. 321–331.
5. Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E. Spectroscopy of Au_n, Au₂₀O and Au₂₀O₂ gold cluster: structure identification from IR spectrum //Proceedings of SPIE. –2006. –V. 6580. –P. 658003.
6. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Теоретическое исследование активации метана гомолептическими комплексами золота(III) //Ж. физ. хим. –2007. –Т. 81. –№ 6. –С. 1015–1027.
7. Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. Gold Complexes with O-containing Ligands as a Catalyst of Methane Oxidation //Gold Bull. –2007. –V. 40. –№ 2, –P. 115–120.
8. Кулаковская С.И., Левченко Л.А., Куликов А.В., Садков А.П., Шестаков А.Ф., Пичугина Д.А. Исследование влияния рибофлавина, рутина, 1,1-дипиридила и 1-нафтола на восстановление Au(III) в Трис-НCl- буфере// Электрохимия. –2007. –Т. 43. –№ 1. –С.94–107.
10. Пичугина Д.А., Ибрагимова Р.И., Емельянова Н.С., Корягина Н.Л., Шестаков А.Ф., Воробьев-Десятковский Н.В. О механизме фиксации азота из воздуха на поверхности активированного угля в воде// Журнал общей химии. –2008. –Т. 78. –№ 4. –С. 574–585.
11. Pichugina D.A., Ibragimova R.I., Shestakov A.F., Vorob'ev-Desyatovskii N.V. Nitrogen Fixation at the Activated Carbon Surface: A Possible Mechanism of the Process. Chapter 2 in “Nitrogen Fixation Research Progress”, Editor Guilherme N. Couto. –2008. –Nova Science Publishers. –P. 131–150.
12. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Адсорбция атомарного и молекулярного кислорода на нанокластере золота//Журнал Цветные металлы. –2008. –№ 2. –С. 78–83.
13. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование изомеризации бутена–1 в присутствии атома золота// Известия АН, серия химическая. –2008. –№ 8. –С. 1330–1337.
14. Pichugina D.A., Beletskaya A.V., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. Application of Quantum-Chemical Methods for Investigation of Gold Nanoclusters Properties// Rev. Adv. Mater. Sci. –2009. –V. 20. –№ 1. –P. 48–54.

15. Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А., Ланина К.С., Васильков А.Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А.В. Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование//Журн. физ. хим. –2010. –V. 84. –№ 12. –P. 2133–2142.
16. Pichugina D.A., Beletskaya A.V., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. Quantum-chemical study of interaction of hydrocarbons and gold nanoclusters. // Proceedings of the International Conference on Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. –2007.–P. 340–342.
17. Majouga A., Pichugina D., Ananieva I., Kurilova S., Shpigun O., Kuz'menko N., Zyk N. New separation materials based on gold nanoparticles// Journal of Manufacturing Technology Management. –2010. –V. 21. –№ 8. P. 950–955.
18. Пичугина Д.А., Ланин С.Н., Ковалева Н.В., Ланина К.С., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Адсорбция углеводородов на кластерах Au₁₀: влияние строения и заряда// Известия АН, серия химическая. –2010. –№ 11. –С. 1987–1993.
19. Пичугина Д.А., Николаев С.А., Мухамедзянова Д.Ф., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое моделирование аллильной изомеризации аллилбензола в присутствии атома золота// Ж. физ. хим. – 2011. –Т. 85. –№ 4. –С. 646–653.
20. Romashkina R.B., Beloglazkina E.K., Khlobystov A.N., Majouga A.G., Pichugina D.A., Terenin V.I., Zyk N.V., Zefirov N.S. Copper (II) coordination compounds as building blocks for the formation of gold nanoparticles dimmers// Mendeleev Communications. –2011. –V. 21. –P. 129–131.
21. Мухамедзянова Д.Ф., Пичугина Д.А., Аскерка М.С., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование механизма миграции двойной связи аллилбензола на наноразмерном золоте// Известия АН серия химическая. –2011. –№ 8. –С. 1521–1531.
22. Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. Активация кислорода на нанокластере палладия// Российские нанотехнологии. –2011. –т. 6. –№ 11–12. –С. 717–722.
23. Воробьев-Десятовский Н.В., Кубышкин С.А., Ибрагимова Р.И., Каичев В.В., Дубровский Я.А., Бабаков В.Н., Пичугина Д.А. Изучение поглощения цианометаллатных комплексов платины и палладия на активированном угле, как ключ к пониманию механизмов связывания аниона [Au(CN)₂]⁻ с углеродными сорбентами// Журнал общей химии. –2012. –№ 1. –С. 390–404.

24. Mukhamedzyanova D.F., Ratmanova N.K., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. A structural and stability evaluation of Au₁₂ from an isolated cluster to the deposited material// J. Phys. Chem. C. –2012. –V. 116. –P. 11507–11518.
25. Askerka M., Pichugina D., Kuz'menko N., Shestakov A. Theoretical Prediction of S–H bond rupture in methanethiol upon interaction with gold// J. Phys. Chem. A. –2012. –V. 116. –P. 7686–7693.
26. Елфимова Я.А., Пичугина Д.А., Ананьева И.А., Мажуга А.Г., Шпигун О.А. Закономерности удерживания аминопиридинов на силикагеле, модифицированном наночастицами золота// Журн. физ. хим. –2012. –Т. 86. –№ 10. –С. 1739–1746.
27. Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F. Sites for the selective hydrogenation of ethyne to ethane on supported NiO/Au catalysts// Gold Bulletin. –2012. –V. 45. –P. 221–231.
28. Ромашкина Р.Б., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Пичугина Д.А., Аскерка М.С., Моисеева А.А., Рахимов Р.Д., Зык Н.В. Серосодержащие производные терпиридина: синтез, координационные свойства, адсорбция на поверхности золота// Известия АН серия химическая. –2012. –№ 12. –С. 2244–2260.
29. Beletskaya A.V., Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E. Formation of H₂O₂ on Au₂₀ and Au₁₉Pd clusters: understanding the structure effect on the atomic level// J. Phys. Chem. A. –2013. –V. 117. –P. 6817–6826.
30. Пичугина Д.А., Мажуга А.Г., Шестаков А.Ф. Глава «Наночастицы золота: получение, строение, свойства и применения» в монографии «Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы». – Иваново: Иван. Гос. ун-т. –2013. –С. 147–180.
31. Пичугина Д.А., Николаев С.А., Мухамедзянова Д.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое моделирование адсорбции этилена и ацетилен на кластерах золота// Журн. физ. хим. –2014. –Т. 88. –№ 6. –С. 991–996.
32. Pichugina D., Nikolaev S., Kuzmenko N. Quantum-chemical simulation of adsorption and catalytic properties of gold nanoparticles in the cluster approach. // CEUR Workshop Proceedings. –2015. –V. 1482. –P. 556–567.
33. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. Correlation between electronic properties and reactivity toward oxygen of tetrahedral gold–silver clusters// Computational and Theoretical Chemistry. –2015. –V. 1055. –P. 61–67.
34. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Индивидуальные кластеры золота, стабилизированные лигандами: строение, синтез и применение// Успехи химии. –2015. –Т. 84. –С. 1114–1144.