

DOI: 10.15643/mmcct-2023-11

# Механизм окисления монооксида углерода на золотых катализаторах по данным квантовохимических расчётов

М. Н. Голосная\*, Д. А. Пичугина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,  
химический факультет.

\*Email: mashagolosnaya@gmail.com

Предложен и изучен квантовохимическими методами механизм окисления монооксида углерода на кластерах золота.

**Ключевые слова:** окисление монооксида углерода, катализ, кластеры золота, фосфиновые лиганды, методы теории функционала плотности.

Сегодня изучение каталитических свойств наночастиц золота является перспективным направлением в современной химии благодаря их эффективному применению в качестве биохимических сенсоров, лекарственных препаратов и катализаторов [1, 2]. В восьмидесятых годах прошлого века, Харута установил, что золото на подложке из оксида можно использовать для окисления монооксида углерода (CO) при температуре менее 0 °C [3], а Хатчигс доказал, что золото на углероде является лучшим катализатором для гидрохлорирования ацетилена. Эти важные открытия обусловили интерес к каталитической активности золота.

Свойства кластеров этого благородного металла в первую очередь определяются их пространственным строением, экспериментальное изучение которого усложнено неоднородностью системы. Для понимания и описания свойств в качестве модельных систем с точно заданной молекулярной формулой и структурой используют кластеры золота, стабилизированные лигандами. Это позволяет соотносить наблюдаемые физико-химические свойства с параметрами кластера. Кластеры общей формулой  $[(PR_3)_s Au_n X_m]^q$  содержат ядро  $Au_n$  и электроноакцепторные X (X = SR, Hal) и другие группы  $PR_3$  (R =  $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_6H_5$ ) [4].

С развитием компьютерных технологий стало возможным применять современные неэмпирические методы квантовохимического моделирования для прецизионных расчетов структур данных кластеров, предсказывать их свойства и механизм реакций с их участием.

Цель работы – в сравнительное квантовохимическое исследование реакционной способности кластеров состава  $Au_{10}$  и  $[Au_4(dpmp)_2(C\equiv CPh)_2]^{2+}$  (*dpmp* – бис(дифенилфосфинометил)фенилфосфин) на примере модельной реакции окисления CO. С позиции квантовой химии поставленная задача заключалась в поиске координат атомов кластеров, соответствующих минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Проведено квантовохимическое моделирование адсорбции  $O_2$  и CO на кластере  $[Au_4(dpmp)_2(C\equiv CPh)_2]^{2+}$  и осуществлен поиск интермедиатов в реакции окисления CO методом функционала плотности (DFT) с неэмпирическим локальным функционалом PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [5]. Выбранный метод расчета, как показало проведенное ранее тестирование [6], достаточно хорошо воспроизводит строение многоатомных золотосодержащих молекул. Расчеты проводились с помощью программы «Природа-06» [7]. Для учета релятивистских эффектов золота вычисления проводились в скалярно-релятивистском подходе с применением гамильтониана Дирака–Кулона–Брейта [8]. Для большой компоненты биспинора использовался оптимизированный по энергии расширенный базисный набор гауссового типа triple- $\xi$  quality ( $\Lambda$ -базис), для малой компоненты – соответствующий кинетически сбалансированный базисный набор: Au [30s29p20d14f/8s7p5d2f], H [6s2p/2s1p], O [10s7p3d/3s2p1d], P[15s11p3d/4s3p1d], C[10s7p3d/3s2p1d] [9].

Начальное приближение структуры переходного состояния (ПС) задавалось на основе исходного соединения или продукта стадии. Для предполагаемой структуры ПС была рассчитана матрица вторых производных энергии по координатам ядер. Далее была выбрана частота колебаний, соответствующая координате реакции и проведена оптимизация ПС. Идентификацию ПС проводили движением по внутренней координате реакции (вычисления IRC) [10].

В качестве энергии адсорбции молекул  $O_2$  и CO на поверхности кластера рассматривали значение энергии связи в адсорбированном комплексе ( $E_b$ ). Значение  $E_b$  рассчитывалась для каждого комплекса  $Au_nX$  ( $X = O, CO$ ) как разница суммарной полной энергий изолированного  $Au_n$  и молекулы  $X$  и образовавшегося комплекса:

$$E_b(X) = E(Au_nX) - E(Au_n) - E(X)$$

Энергия Гиббса рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = E_b(X) + (dG(\text{Au}_n X) - dG(\text{Au}_n) - dG(X))$$

где  $dG$  – поправка к термодинамической функции.

Для моделирования взаимодействия  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$  с кластером  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$  была предварительно проведена оптимизация структуры комплекса (рис. 1А). Предсказанная структура согласуется с экспериментальными данными [11]. Для последующего моделирования все лиганды  $\text{C}_6\text{H}_5$  в  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$  заменены на группы  $\text{CH}_3$  для уменьшения времени расчета. Было показано, что такая замена несущественно влияет на геометрические параметры и свойства [12].

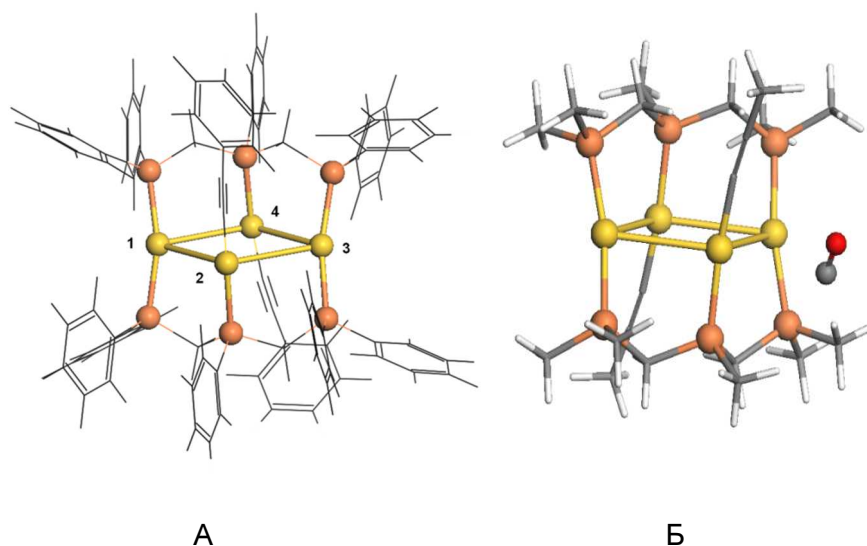


Рис. 1. Оптимизированные структуры  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$  (А) и  $[\text{COAu}_4(\text{dmp})_2(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$  (Б).

Последовательное рассмотрение разных стартовых координаций  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$  около неэквивалентных атомов в  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$  позволило выявить наиболее стабильные структуры.

При взаимодействии с  $\text{CO}$  обнаружен один устойчивый комплекс  $[\text{COAu}_4(\text{dmp})_2(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$  (рис. 1Б). Разность энергий составляет всего  $-0.08$  эВ ( $-0.05$  эВ с учетом дисперсионных поправок). По данным частоты колебаний  $\text{CO}$  можно заключить, что кластер слабо реагирует с  $\text{CO}$  и инертен к заметному связыванию или активации  $\text{CO}$ .

При взаимодействии  $\text{O}_2$  с кластером обнаружено 6 устойчивых структур  $[\text{O}_2\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$  с различной координацией  $\text{O}_2$ : вдоль  $\text{Au}(1)\text{-P}$ ,  $\text{Au}(2)\text{-P}$ ,

Au(2)–C (рис. 2). Таким образом, реакция  $O_2$  с кластером может начинаться с промежуточного соединения Int\_3, а затем образуются более устойчивые пероксоподобные комплексы (Int\_5 или Int\_6).

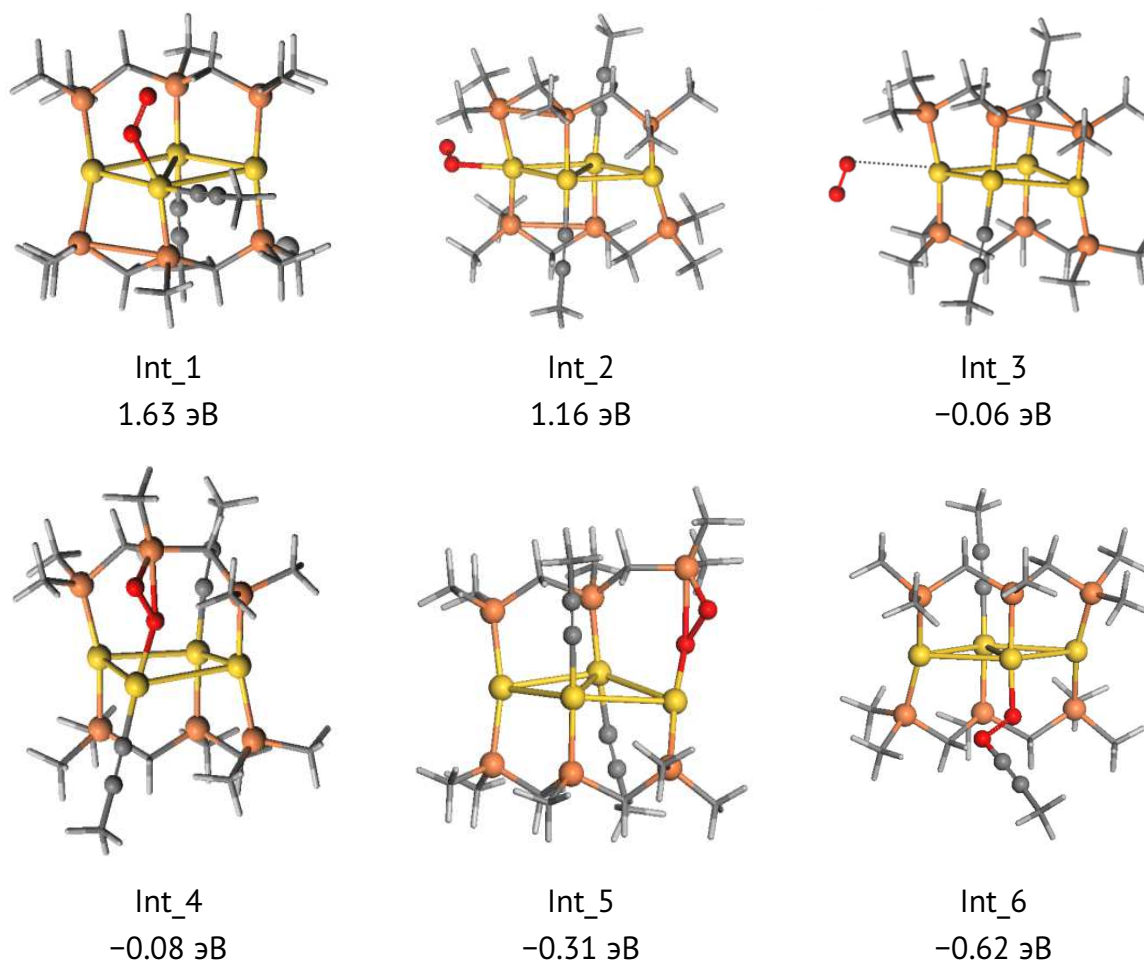


Рис. 2. Оптимизированные структуры  $[O_2Au_4(dpmp)_2(CcCH_3)_2]^{2+}$ .

При дальнейшем моделировании окисления CO на  $[O_2Au_4(dpmp)_2(C\equiv C_6H_5)_2]^{2+}$  было найдено 2 возможных пути – с сохранением лигандной оболочки (ligand-on) и с частичным удалением одного из лигандов dpmp (ligand-off), что может быть реализовано при термической обработке нанесенных катализаторов. В первом случае (рис. 3) реакция начинается с наиболее устойчивого Int\_6 и идет через образование формиатного комплекса с элиминацией  $CO_2$ .

Механизм ligand-off (рис. 4) сопровождается разрушением кластера. Окисление CO происходит в две стадии через формирование промежуточного интермедиата (Int\_16) с низкими энергетическими барьерами (0.14 и 0.27 эВ). Однако образование

CO<sub>2</sub> характеризуется меньшим выигрышем в энергии, чем в механизме ligand-on. Кроме того, существенно меняется структура кластера (Int\_17) [13].

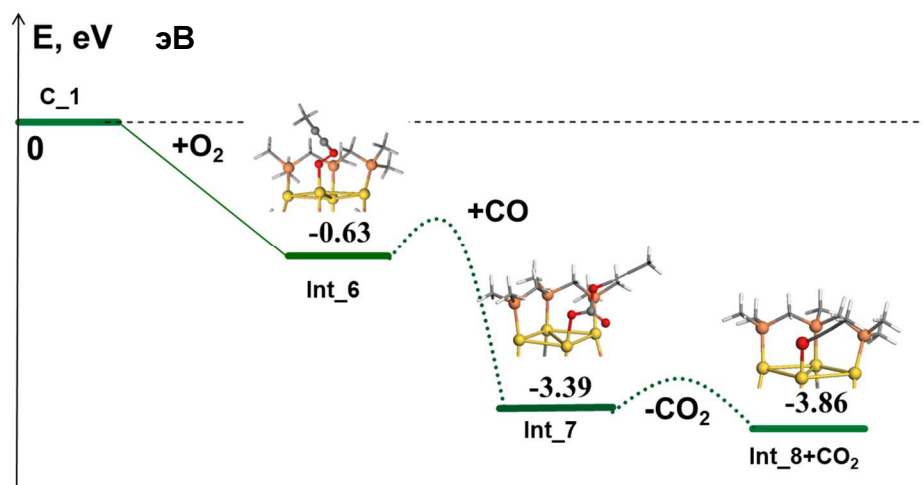


Рис. 3. Энергетическая диаграмма окисления CO по механизму ligand-on.

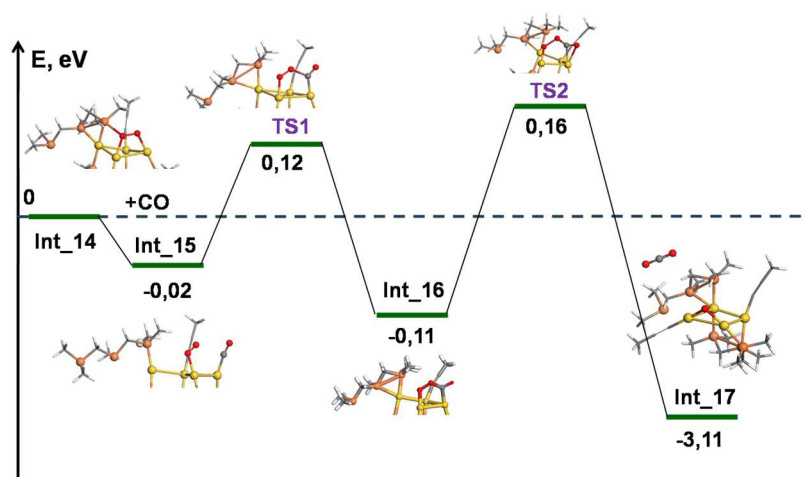


Рис. 4. Энергетическая диаграмма окисления CO по механизму ligand-off.

Для кластера Au<sub>10</sub> рассмотрено два возможных пути окисления CO (рис. 5). В первом – за активацией CO следует образование промежуточного карбонильного интермедиата и второй путь, когда реакция начинается с адсорбции кислорода и последующего образования пероксоформатного интермедиата. Оба механизма имеют низкие значения энергии активации. Однако для комплексов с фосфиновыми лигандами реакция окисления CO энергетически более выгодна.

Проведенное исследование позволяет провести сравнительный анализ каталитических свойств золотых нанокластеров в зависимости от наличия лигандной

оболочки, демонстрирует возможность применения кластера  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{2+}$  для окисления CO и указывает на важную роль стабилизирующих групп в этом процессе.

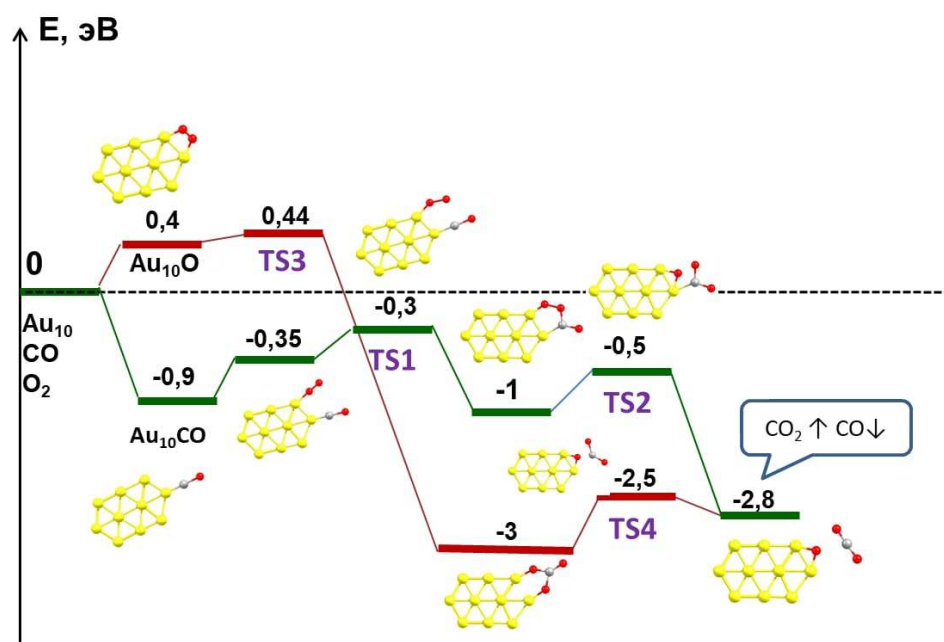


Рис. 5. Энергетическая диаграмма окисления CO на Au<sub>10</sub>.

## Литература

1. Walter M., Akola J., Lopez-Acevedo O., Jadzinsky P.D., Calero G., Ackerson C.J., Whetten R.L., Grö H., Hä H., Murray R.W. // *PNAS*. **2008**. V. 105. P. 9157.
2. Häkkinen H., Walter M., Grönbeck H. // *J. Phys. Chem. B*. **2006**. V. 110. P. 9927.
3. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijim S. // *Journal of Catalysis*. **1989**. V. 115. P. 301.
4. Häkkinen H. // *Front. Nanosci. Met. Nanoparticales Nanoalloys*. **2012**. V. 3. P. 129.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett*. **1996**. V. 77. P. 3865.
6. Golosnaya M.N., Pichugina D.A., Oleinichenko A.V., Kuz'menko N.E. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. **2017**. V. 91. P.346.
7. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. // *Russ. Chem. Bull*. **2005**. V. 54. P. 820.
8. Haberlen O.D., Chung S.C., Rosh N. // *Int. J. Quantum Chem*. **1994**. V. 52. P. 595.
9. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett*. **2005**. V. 416. P. 116.
10. Gonzalez C., Schlegel H.B. *J. Chem. Phys*. **1989**. V. 90. P. 2154.
11. Dau T.M., Chen Y., Karttunen A.J. // *Inorg Chem*. **2014**. V. 53. P. 12720.
12. Pei Y., Shao N., Gao Y., Zeng X.C. // *ASC Nano*. **2009**. Vol. 4. P. 2009.
13. Golosnaya M. N., Pichugina D. A., Kuz'menko N. E. // *Struct. Chem*. **2019**. V. 30. P. 501.