
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

Научная статья

УДК 544.412

DOI: 10.15372/KhUR2025634

EDN: OQMNSY

Активация и превращения фенилэтанола на тетраэдрическом кластере золота

Ц. ЦЗЯН, Д. А. ПИЧУГИНА[✉]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: 464437160@qq.com, dashapi@mail.ru[✉]*

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование адсорбции фенилэтанола на тетраэдрическом кластере Au_{20} методом функционала плотности DFT/B3LYP/LANL2DZ. Показано, что атомы золота, находящиеся в вершине кластера, обладают наибольшей активностью в адсорбции спирта. Исследованы возможные превращения фенилэтанола на кластере Au_{20} , приводящие к образованию фенилацетальдегида. На основе рассчитанных термодинамических и кинетических величин сделан вывод о преимущественном протекании процесса через металлоргидридный механизм.

Ключевые слова: механизм, активный центр, нанокластер, катализ, золото, фенилэтанол

Финансирование: исследование выполнено в рамках государственного задания “Строение и динамика атомно-молекулярных систем” кафедры физической химии Химического факультета МГУ № 121031300176-3.

Для цитирования: Цзян Ц., Пичугина Д. А. Активация и превращения фенилэтанола на тетраэдрическом кластере золота // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 1. С. 93–98. DOI: 10.15372/KhUR2025634. EDN: OQMNSY.

Original article

Activation and transformations of phenylethanol on a tetrahedral gold cluster

C. JIANG, D. A. PICHUGINA[✉]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia**E-mail: 464437160@qq.com, dashapi@mail.ru[✉]*

Abstract

Quantum chemical simulation of the adsorption of phenylethanol on a tetrahedral Au_{20} cluster was carried out using the density functional theory, DFT/B3LYP/LANL2DZ. It has been shown that gold atoms located at the top of the cluster have the highest activity in the adsorption of alcohol. Possible reactions of phenylethanol on

Au_{20} cluster to form phenylacetaldehyde were studied. Based on the calculated thermodynamic and kinetic values, it is concluded that the transformation proceeds predominantly through the metal hydride mechanism.

Keywords: mechanism, active centre, nanocluster, catalysis, gold, phenylethanol

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных промышленных процессов в органической химии с точки зрения “зеленой химии” является окисление спиртов [1]. Традиционные методы их получения включают использование токсичных окислителей (например, оксиды и соли хрома, 2-иодоксибензойная кислота, гипохлорит натрия) или вредных органических растворителей (диметилсульфоксид – при окислении по Сверну, карбодиимиды – при окислении по Пфитцнеру–Моффату) и часто требуют жестких условий реакции [2–6]. Вследствие этого проводится поиск катализаторов, позволяющих эффективно реализовать экологический процесс окисления спиртов в мягких и безопасных условиях, используя в качестве окислителя кислород или пероксиды.

Одним из многообещающих катализаторов низкотемпературного окисления являются наночастицы золота, нанесенные на различные оксидные носители [7]. Известны каталитические свойства наночастиц золота в окислении СО, ароматических и алифатических спиртов, карбонильных соединений, алкенов [8–10]. В частности, исследованы каталитические свойства наночастиц золота в окислении фенилэтанола [11] с образованием фенилацетальдегида, применяющегося в косметической и пищевой химии.

Каталитическое окисление фенилэтанола на наночастицах золота рассмотрено в ряде работ [11–18]. Так, обнаружена связь между активностью катализатора и размером частиц металла [12]: сферические наночастицы золота размером менее 3 нм способны окислять различные спирты с высоким выходом до соответствующих карбонильных соединений, обладая при этом высокой селективностью. Ведется дискуссия о влиянии электронных свойств золота на механизм протекания процесса. По мнению ряда исследователей, высокодисперсное золото без заряженных центров ответственно за активность [13–15], однако есть и сторонники катионной или анионной природы активных центров золота в этом процессе [16–18].

Современные методы квантовой химии являются мощным инструментом исследования в катализе. Они позволяют не только моделиро-

вать каталитический процесс на молекулярном уровне, но и изучать строение активного центра, прогнозировать механизм реакции.

В настоящей работе проведено моделирование активации фенилэтанола и его дальнейшего превращения в фенилальдегид на тетраэдрическом кластере Au_{20} с целью выяснения природы активных центров и механизма этой реакции.

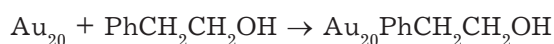
РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

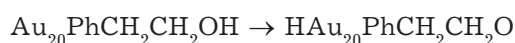
В качестве модели наночастицы золота рассмотрен тетраэдрический кластер Au_{20} . Его стабильной структурой является правильный тетраэдр, что подтверждено многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями [19–22]. В кластере содержатся атомы с различным координационным числом, находящиеся в вершине, на ребре и грани. Каждую грань кластера Au_{20} можно рассматривать как фрагмент поверхности $\text{Au}(111)$.

Методика исследования

Основные стадии окисления фенилэтанола на кластере золота можно представить следующим образом. Сначала происходит адсорбция и активация спирта (стадия 1):



далее следует разрыв связи О–Н в адсорбированном спирте (стадия 2):



и последующее дегидрирование с образованием фенилацетальдегида (стадия 3):



Для всех трех стадий рассмотренного процесса были рассчитаны изменения энергии и найдены переходные состояния для расчета энергий активации и констант скоростей реакций.

Метод исследования

Структуры кластера Au_{20} , его комплексов с фенилэтанола и всех участников реакции были полностью оптимизированы методом функцио-

нала плотности DFT с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беске–Ли–Янг–Парр (B3LYP) [23]. Расчеты проводились в базисном наборе LANL2DZ с эффективным псевдопотенциалом LANL2DZ-ECP, который используется для описания релятивистских эффектов золота [24]. Оптимизация локальных и глобальных минимумов на поверхности потенциальной энергии проводилась по алгоритму BFGS [25]. Расчет частот колебаний, проведенный для всех участников реакции с целью проверки отсутствия мнимых частот в исходных веществах и продуктах каждой стадии, а также наличия мнимой частоты, соответствующей координате реакции, выполнялся в гармоническом приближении. Идентификация переходного состояния проводилась методом IRC. Расчеты выполнялись с использованием программного пакета ORCA 5.0.3 [26, 27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция и активация фенилэтанола на Au_{20} (стадия 1)

Нами проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия фенилэтанола с кластером Au_{20} (стадия 1). Рассмотрена координация спирта по различным атомам золота, расположенным в вершине, на ребре и на грани кластера. Полученные в результате оптимизации три изомерные структуры представлены на рис. 1. Наиболее выгодно образование комплекса IM_1 , в котором фенилэтанол координирован по атому золота в вершине кластера: изменение энергии на стадии 1 в этом случае составляет -45 кДж/моль. При активации ОН-связи на ребре кластера образуется комплекс IM_2 , изменение энергии при этом равно -28 кДж/моль. Найдена структура IM_3 , в которой спирт распо-

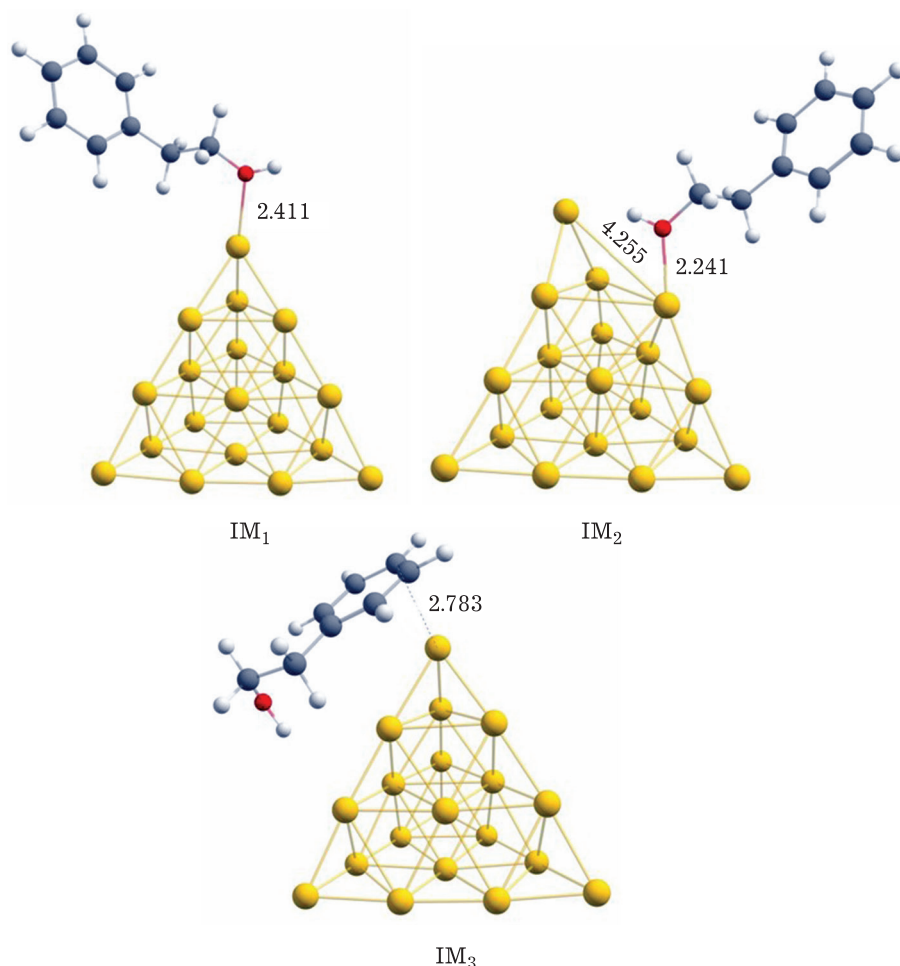


Рис. 1. Оптимизированные структуры комплексов фенилэтанола и кластера золота Au_{20} . Межатомные расстояния приведены в ангстремах (Å). Здесь и на рис. 2, 3: желтым цветом показан кластер золота, серым – комплекс фенилэтанола, красным – атом кислорода фенилэтанола.

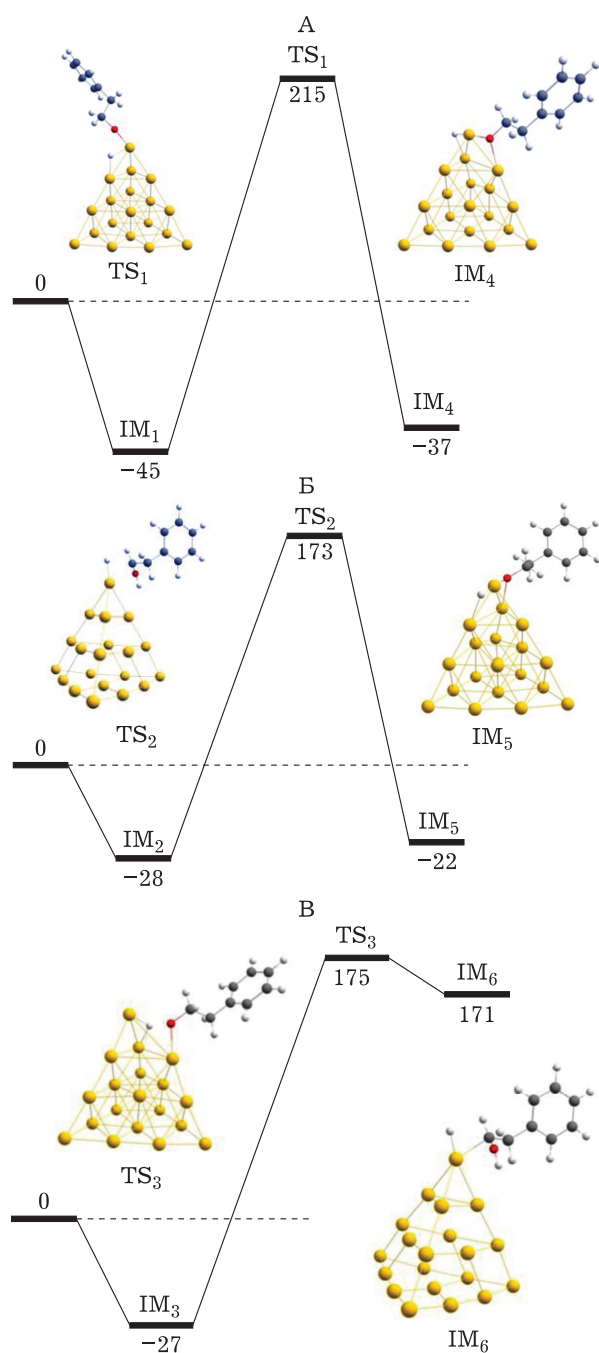


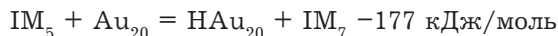
Рис. 2. Энергетические диаграммы, иллюстрирующие изменение энергии (кДж/моль) при превращениях фенилэтанола на Au_{20} (относительно суммарной энергии фенилэтанола и Au_{20}): разрыв ОН-связи при участии атома золота, находящегося в вершине (А) и на ребре (Б) кластера; В – разрыв С–Н-связи при углеороде, связанном с гидроксильной группой, при участии атома золота, находящегося в вершине кластера. Ключевые межатомные расстояния в структурах: TS_1 $R(Au-O) = 2.172 \text{ \AA}$, $R(Au-H) = 1.180 \text{ \AA}$; IM_4 $R(Au-O) = 2.123 \text{ \AA}$, $R(Au-H) = 1.640 \text{ \AA}$; TS_2 $R(Au-O) = 2.241 \text{ \AA}$; IM_5 $R(Au-O) = 2.117 \text{ \AA}$, $R(Au-H) = 1.652 \text{ \AA}$; TS_3 $R(Au-O) = 2.387 \text{ \AA}$, $R(Au-H) = 1.639 \text{ \AA}$; IM_6 $R(Au-O) = 2.252 \text{ \AA}$, $R(Au-H) = 1.622 \text{ \AA}$. Обозн. см. рис. 1.

ложен вдоль ребра Au_{20} . Рассчитанное изменение энергии при образовании IM_3 равно -27 кДж/моль. Для более глубокого исследования взаимодействия был проведен анализ локализованных молекулярных орбиталей в структуре IM_3 , который показал отсутствие ковалентной связи между атомом углерода в бензольном кольце и атомом Au в кластере. Следовательно, ароматическая система напрямую не участвует во взаимодействии с кластером. Стабильного комплекса, соответствующего расположению фенилэтанола на грани кластера, не обнаружено. Таким образом, в активации спирта важную роль играют атомы золота, расположенные в вершине и на ребре кластера.

Разрыв связи О–Н фенилэтанола на Au_{20} (стадии 2 и 3)

Рассмотрим возможность разрыва связи О–Н в исследуемом спирте при образовании адсорбированных комплексов IM_1 , IM_2 и IM_3 . Результат квантово-химического моделирования показан на рис. 2 в виде энергетических диаграмм как изменение энергии в трех процессах: А – разрыв связи О–Н при участии атома золота, находящегося в вершине кластера; Б – разрыв связи О–Н при участии атома золота, находящегося на ребре кластера; В – разрыв связи С–Н при углеороде, связанном с гидроксильной группой, при участии атома золота, находящегося в вершине кластера. По данным расчета, разрыв связи О–Н в процессе А требует преодоления значительного активационного барьера и приводит к стабильному гидридному комплексу IM_4 , в котором образованная структура $HAu_{20}-PhCH_2CH_2O$ координирована по ребру кластера. Снижение энергии активации возможно при разрыве связи О–Н на ребре кластера. Образующийся также стабильный гидридный комплекс IM_5 является изомером IM_4 со схожей структурой.

Рассмотрим возможные дальнейшие превращения комплексов $HAu_{20}-PhCH_2CH_2O$, образующихся в процессах А и Б. При протекании возможных реакций с участием водорода, например для IM_5 :



образуется комплекс IM_7 (рис. 3), в котором структура $PhCH_2CH_2O$ координируется кислотом по атому золота, находящемуся в вершине кластера. Далее через переходное состояние TS_4 (см. рис. 3) с энергией активации

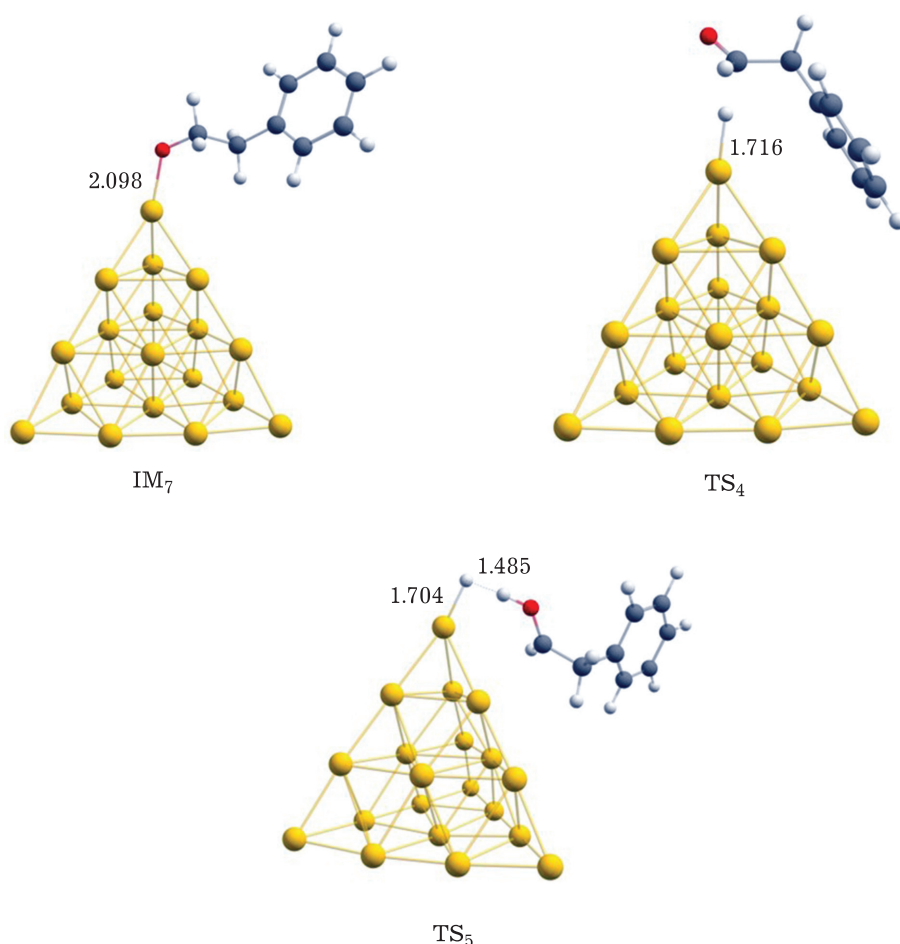


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплекса $\text{Au}_{20}\text{-PhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (IM_7), переходного состояния его дегидрирования (TS_4) и дегидрирования промежуточного комплекса IM_6 . Обозн. см. рис. 1.

103 кДж/моль происходит дегидрирование с образованием конечного продукта фенилацетальдегида и Au_{20}H :



Из комплекса IM_3 был найден путь $\text{IM}_3 \rightarrow \text{TS}_3 \rightarrow \text{IM}_6$, протекающий через отщепление водорода от атома углерода при гидроксильной группе (см. рис. 2). Комплекс IM_6 является неустойчивым и практически безбарьерно через переходное состояние TS_5 (см. рис. 3) превращается в основной продукт фенилацетальдегид, H_2 и исходный кластер:



Таким образом, данный путь является наиболее предпочтительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью уточнения деталей механизма каталитического окисления фенилэтанола на нано-

частицах золота и влияния содержания атомов с низким координационным числом проведено квантово-химическое моделирование методом функционала плотности активации фенилэтанола и дальнейшего его превращения в фенилацетальдегид на тетраэдрическом кластере Au_{20} . По данным расчета, спирт адсорбируется на атомах золота с низким координационным числом, которые находятся в вершинах или на ребре кластера. Дальнейшая диссоциация связи O-H требует преодоления высокого активационного барьера, который снижается при протекании процесса на ребре кластера. Найден альтернативный механизм, приводящий к образованию фенилацетальдегида через последовательное дегидрирование углерода при карбоксильной группе. Стоит отметить, что и этот путь требует преодоления высокого активационного барьера. Возможного снижения энергии активации можно добиться, используя биметаллические катализаторы или создавая на кластерах золота катионные или анионные центры. В дальней-

шем планируется изучение влияния заряда и гетероатома на каталитическую активность наночастиц золота в окислении фенилэтанола квантово-химическим методом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Мингалев П. Г., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Парциальное каталитическое окисление спиртов. 2. Катализаторы на основе соединений металлов переменной валентности (обзор) // Нефтехимия. 2019. Т. 59, № 1. С. 3–13.
2. Collins J. C., Hess W. W., Frank F. J. Dipyrindine-chromium(VI) oxide oxidation of alcohols in dichloromethane // Tetrahedron Lett. 1968. Vol. 9, No. 30. P. 3363–3366.
3. Dess D. B., Martin J. C. A useful 12-I-5 triacetoxyperiodinane (the Dess–Martin periodinane) for the selective oxidation of primary or secondary alcohols and a variety of related 12-I-5 species // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113, No. 19. P. 7277–7287.
4. Anelli P. L., Biffi C., Montanari F., Quici S. Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two-phase conditions // J. Org. Chem. 1987. Vol. 52, No. 12. P. 2559–2562.
5. Mancuso A. J., Huang S.-L., Swern D. Oxidation of long-chain and related alcohols to carbonyls by dimethyl sulfoxide “activated” by oxalyl chloride // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43, No. 12. P. 2480–2482.
6. Pfitzner K. E., Moffatt J. G. Sulfoxide-carbodiimide reactions. I. A facile oxidation of alcohols // J. Am. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, No. 24. P. 5661–5670.
7. Carter J. H., Hutchings G. J. Recent advances in the gold-catalysed low-temperature water–gas shift reaction // Catalysts. 2018. Vol. 8, No. 12. Art. 627.
8. Prati L., Martra G. New gold catalysts for liquid phase oxidation // Gold Bull. 1999. Vol. 32, No. 3. P. 96–101.
9. Mobley J. K., Crocker M. Catalytic oxidation of alcohols to carbonyl compounds over hydrotalcite and hydrotalcite-supported catalysts // RSC Adv. 2015. Vol. 5, No. 81. P. 65780–65797.
10. Stratakis M., Garcia H. Catalysis by supported gold nanoparticles: beyond aerobic oxidative processes // Chem. Rev. 2012. Vol. 112, No. 8. P. 4469–4506.
11. Pakrieva E., Ribeiro A. P. C., Kolobova E., Martins L. M. D. R. S., Carabineiro S. A. C., German D., Pichugina D., Jiang C., Pombeiro A. J. L., Bogdanchikova N., Corber6n V. C., Pestryakov A. Supported gold nanoparticles as catalysts in peroxidative and aerobic oxidation of 1-phenylethanol under mild conditions // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, No. 1. Art. 151.
12. Abad A., Corma A., Garcia H. Catalyst parameters determining activity and selectivity of supported gold nanoparticles for the aerobic oxidation of alcohols: the molecular reaction mechanism // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14, No. 1. P. 212–222.
13. Mitsudome T., Noudjima A., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Efficient aerobic oxidation of alcohols using a hydrotalcite-supported gold nanoparticle catalyst // Adv. Synth. Catal. 2009. Vol. 351, No. 11–12. P. 1890–1896.
14. Wang L.-C., He L., Liu Q., Liu Y.-M., Chen M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. Solvent-free selective oxidation of alcohols by molecular oxygen over gold nanoparticles supported on β -MnO₂ nanorods // Appl. Catal., A. 2008. Vol. 344, No. 1–2. P. 150–157.
15. Nepak D., Darbha S. Selective aerobic oxidation of alcohols over Au–Pd/sodium titanate nanotubes // Catal. Commun. 2015. Vol. 58. P. 149–153.
16. Carabineiro S. A. C., Ribeiro A. P. C., Buijnsters J. G., Avalos-Borja M., Pombeiro A. J. L., Figueiredo J. L., Martins L. M. D. R. S. Solvent-free oxidation of 1-phenylethanol catalysed by gold nanoparticles supported on carbon powder materials // Catal. Today. 2020. Vol. 357. P. 22–31.
17. Abad A., Concepción P., Corma A., García H. A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44, No. 26. P. 4066–4069.
18. Wang L., Meng X., Xiao F. Au nanoparticles supported on a layered double hydroxide with excellent catalytic properties for the aerobic oxidation of alcohols // Chin. J. Catal. 2010. Vol. 31, No. 8. P. 943–947.
19. Nhat P. V., Tai T. B. Electronic structure of coinage metal clusters M₂₀ (M = Cu, Ag, Au) from density functional calculations and the phenomenological shell model // Chem. Phys. Lett. 2018. Vol. 706. P. 127–132.
20. Wang Z. W., Palmer R. E. Direct atomic imaging and dynamical fluctuations of the tetrahedral Au₂₀ cluster // Nanoscale. 2012. Vol. 4, No. 16. P. 4947–4949.
21. Li J., Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S. Au₂₀: a tetrahedral cluster // Science. 2003. Vol. 299, No. 5608. P. 864–867.
22. Gruene P., Rayner D. M., Redlich B., van der Meer A. F. G., Lyon J. T., Meijer G., Fielicke A. Structures of neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ clusters in the gas phase // Science. 2008. Vol. 321, No. 5889. P. 674–676.
23. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, No. 7. P. 5648–5652.
24. Hay P. J., Wadt W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, No. 1. P. 299–310.
25. Schlegel H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // Adv. Chem. Phys. 1987. Vol. 67, Part 1. P. 249–286.
26. Neese F. The ORCA program system // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. Vol. 2, No. 1. P. 73–78.
27. Neese F. Software update: the ORCA program system – Version 5.0 // WIREs Comput. Mol. Sci. 2022. Vol. 12, No. 5. Art. e1606.

Поступила в редакцию 08.05.2024

Одобрена после рецензирования 30.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024