

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗЛОЖЕНИЯ  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
КАТАЛИЗИРУЕМОГО КЛАСТЕРОМ ЗОЛОТА  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$ Никитенко Н.Г.,<sup>а</sup> Шестаков А.Ф. <sup>а,б</sup><sup>а</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия,  
142432, Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1,  
e-mail: ng\_nikitenko@mail.ru<sup>б</sup>Факультет фундаментальной физико-химической инженерии  
Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр.51

Кластер золота  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ , стабилизированной глутатионовой оболочкой, под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  теряет 6 глутатионовых лигандов SG.<sup>1</sup> Экспериментально установлено, что в этой системе идут различные каталитические реакции, как разложения пероксида водорода, так и окисления субстратов, механизмы которых до конца не установлены. В этой связи проведено квантово-химическое моделирование реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  при взаимодействии с простейшим модельным кластером золота  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$  с целью установления природы промежуточных комплексов, которые могли бы выступать в качестве активных центров при окислении алканов. При взаимодействии молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  с кластером происходит ее координация на атоме  $\text{Au}^*$  одной из шести «скобок»  $[-(\text{SCH}_3)\text{-Au}^*\text{-Au}(\text{SCH}_3)\text{-}]$  на поверхности кластера с выигрышем 7.9 ккал/моль. Разрыв связи O-O в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит через четырехцентровое переходное состояние (Рисунок 1) с энергией активации 9.5 ккал/моль. При этом образуется терминальная группа OH на атоме  $\text{Au}^*$  и мостиковая группа OH между атомам  $\text{Au}^*$  и Au. Перенос протона от мостиковой на терминальную группу OH приводит к образованию молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и монооксигенированного кластера с  $\mu_2\text{-O}$  атомом. Его последующая реакция с  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к кластеру с двумя атомами O, который и может служить активным центром.



Рисунок 1. Фрагмент структуры переходного состояния

Расчеты проведены в рамках подхода РВЕ/СВК с помощью программного комплекса ПРИРОДА с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

## Литература

1. Wu Z., Jin R. ACS nano. 2009. 3. 2036.