Реакционная способность и каталитические свойства субнаночастиц переходных металлов. Размер имеет значение?

Марьянов А.Н.[1] , Шестернин Н.В.[2], Киреев А.А.[3]

1. Кафедра ФОХ

2. Кафедра Органической химии

3. Кафедра Лазерного материаловедения

Что такое субнаночастицы? Это образование из двух и более атомов переходного металла, соединенных химической связью. Верхняя граница размеров условно принимается равной 10 нм. В литературе можно встретить названия «нанокластер», «кластер» и т.д., но все они обозначают примерно одно и то же.

В данной работе для иллюстрации размерной зависимости реакционной способности субнаночастиц мы рассмотрим два примера:

1) *Каталитические свойства нанокластеров золота ≈ Au_3-Au_{13}*. Авторы статьи [1] наблюдали за реакциями гидрататиции диметилпропаргилового спирта (А) и бромирования п-диметоксибензола (Б) (схема 1). Эти два превращения катализируются разными кластерами. Для реакции (А) наилучший катализатор – Au_3-Au_5. Для (Б) – Au_5-Au_9. Более того, при смешении прекурсоров **1**, **2**, **4** и **5** в одной колбе, сначала проходит бромирование диметоксибензола **4** (т.к. более крупные субнаночастицы образуются быстрее). И лишь после перехода кластеров в более мелкие, начинается гидратация алкина **1**.

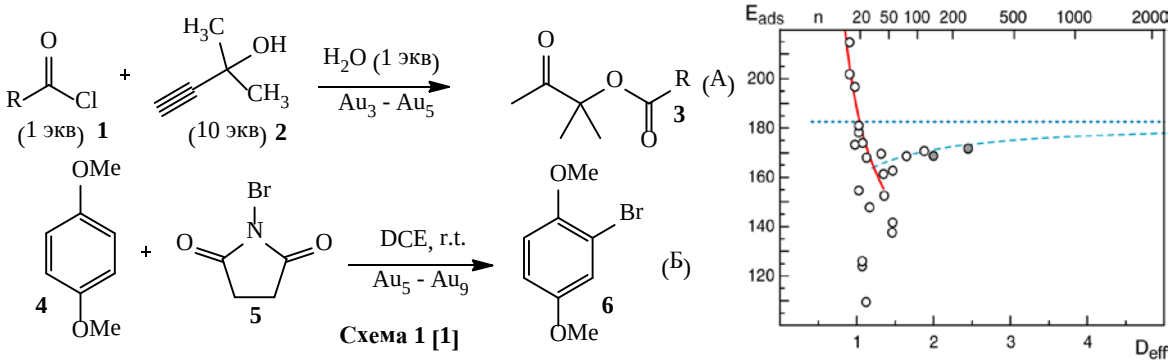

Схема 1 [1]

Рис. 1 [2]

2) *Адсорбционные свойства субнаночастиц палладия Pd_n*. В статье [2] методами DFT-расчетов показана зависимость теплоты адсорбсии CO на кластерах Pd_{13}-Pd_{116}. Наглядно результат представлен на рис. 1. Самое примечательное в этой работе – достаточно точная оценка критического размера наночастиц, при котором происходит резкий скачок свойств - 40-50 атомов.

Размерные эффекты субнаночастиц интенсивно исследуются. Особенный упор при обсуждении актуальности делается на то, что они являются истинными катализаторами крекинга углеводородов и некоторых синтетически важных органических реакций. Существует множество доказательств и примеров зависимости реакционной способности кластеров от их размера. Однако, в повседневной синтетической практике нанокластерный катализ пока не нашел широкого применения ввиду сложностей исследования механизма.

1. J. Oliver-Meseguer et al., Science, 2012, **338**, 1452-1455. IF 31.027

2. I.V. Yudanov et al., Nano Lett., 2012, **12**, 2134−2139. IF 13.025