

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ В
ПРИСУТСТВИИ БИЯДЕРНОГО АКВАКВЕРЦЕТИНОВОГО КОМПЛЕКСА
ЗОЛОТА (I)**

Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков

Институт Проблем Химической Физики РАН

Недавно экспериментально разработана биомиметическая модель на основе комплексов золота с кверцетином, в присутствии которых происходит селективное окисление метана до метанола кислородом воздуха при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для выяснения строения активного центра, механизма активации и окисления С-Н-связи метана нами было выполнено квантово-химическое моделирование данного процесса. Все расчеты выполнены в программе «Природа» методом функционала плотности PBE с использованием расширенного базисного набора для псевдопотенциала SBK.

Установлено, что наиболее вероятным активным центром в реакционной системе является биядерный аквакверцетиновый комплекс золота (I), $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Qc})_2]$. Выяснено, что активация С-Н-связи метана протекает через стадию вытеснения молекулы воды и образования комплекса с координированной молекулой метана. Дальнейшее расщепление С-Н-связи рассмотрено по двум возможным механизмам: окислительному присоединению или электрофильному замещению. Оказалось, что наиболее выгодным с кинетической и термодинамической точки зрения является второй механизм, который связан с переносом протона от метана на атом кислорода кверцетинового лиганда через молекулу воды с образованием метильного комплекса золота (I). Процесс протекает с большим энергетическим выигрышем, если один из Qc-лигандов депротонирован по пирокатехиновому фрагменту. Затем нами рассмотрена трансформация метильного комплекса с молекулярным кислородом в продукты реакции – метанол и комплекс Au (I) с координированной молекулой перекиси водорода. В ходе процесса наблюдается термодинамический выигрыш, а также невысокие активационные барьеры, которые приводят к выводу о возможности протекания реакции в мягких условиях по предложенному механизму.