

УДК 544.47+544.42+544.322+57.037

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАЄМОДІЇ ГІДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА З ГРАФІТОПОДІБНИМИ ПЛОЩИНАМИ

К.В. Войтко *, Є.М. Дем'яненко, О.М. Бакалінська, Ю.О. Тарасенко, В.С. Куць, М.Т. Картель

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Досліджено каталітичну реакцію розкладання розчинів H_2O_2 зразками активного вугілля та його модифікованими формами при різних рН середовища. Проведено порівняльний аналіз одержаних експериментальних даних з результатами квантовохімічних розрахунків електронних характеристик модельних нанокластерів та енергетичних параметрів реакції. Встановлено, що найнижче розраховане значення енергії активації (~ 1.3 кДж/моль) відповідає найвищому значенню константи швидкості реакції і властиве азотовмісним вуглецевим матеріалам. Розраховані значення енергії хемосорбції корелюють з результатами досліджень стабільності каталітичної активності вуглецевих матеріалів у часі. З використанням запропонованої розрахункової моделі встановлено, що каталітична активність вуглецевих матеріалів визначається їхньою електронодонорною здатністю.

ВСТУП

Вуглецеві матеріали широко використовуються в гетерогенному каталізі. Серед них провідне місце займає активне вугілля (АВ) завдяки розвиненій поверхні ($S_{\text{пит}} = 600\div 2000$ м²/г) та великому (до 30 %) вмісту пор з розмірами від 30 до 100 нм [1]. Сьогодні АВ використовують як каталізатори в реакціях розкладання пероксиду водню [2, 3], біфенілу [4], метану [5], хлорування та дехлорування вуглеводнів, окиснення органічних та неорганічних сполук, зокрема H_2S та SO_2 тощо [6, 7].

Для оцінки каталітичної здатності матеріалів найчастіше використовують модельну реакцію розкладання H_2O_2 . Активність вуглецевих каталізаторів у ній пов'язують з наявністю делокалізованих π -електронів у спряженій системі поверхні. У літературі приведено декілька можливих механізмів розкладання пероксиду водню в присутності АВ та/або інших вуглецевих структур, однак жоден з них не може вважатися достовірним [2, 3, 8, 9]. Відомо, що введення гетероатомів (В, N, O) у матрицю вуглецевих матеріалів приводить до зміни їх

адсорбційних, каталітичних та електрохімічних властивостей [6, 10–16] відповідно зі зміною роботи виходу електрона на межі поділу «вугілля–рідка (або газоподібна) фаза». Показано, що каталітична активність таких матеріалів обумовлена саме зміною енергетичних характеристик їхніх граничних молекулярних орбіталей внаслідок взаємодії π -електронів гетероатома в спряженій системі АВ з конденсованою графітоподібною сіткою. Так, встановлено, що процес розкладання H_2O_2 суттєво посилюється при введенні в структуру АВ атомів азоту (знижується робота виходу електрона з вугільної ґратки), а також зменшується ширина забороненої зони і, відповідно, підвищується активність АВ в каталітичних реакціях електронного типу [7, 10–13]. Введення ж кисневмісних функціональних груп зменшує активність АВ [13–17], а сильно окиснені зразки взагалі не виявляють каталітичної здатності в даній реакції. Останнє обумовлене (окрім згаданих причин) утворенням водневих зв'язків H_2O_2 з поверхневими кисневмісними групами вуглецевих матриць [14, 17].

* контактний автор kvoitko@gmail.com
ХФТП 2013. Т. 4. № 1

У низці робіт [17–21] було показано, що розкладання пероксиду водню твердою поверхнею – складний гомолітичний ланцюговий процес, лімітуючою стадією якого в багатьох випадках є розпад молекули H_2O_2 на два HO^\bullet -радикали. Це підтверджується даними робіт [14, 17], в яких квантовохімічними розрахунками (метод РМ3) систем «вуглецева матриця– H_2O_2 » показано, що спочатку утворюється π -H-комплекс $[C_{96}\cdot H_2O_2]$, в якому електронна густина переноситься з π -системи вуглецевої матриці $[C_{96}]$ на молекулу H_2O_2 ; при цьому довжина зв'язку O–O в молекулі H_2O_2 збільшується від 1.48 до 1.94 Å і на вуглецевій матриці виникає заряд ($\Delta\rho = 0.263$). Кінцевим результатом такої взаємодії є утворення зв'язку C–OH з sp^3 -гібридизованим атомом вуглецю, що вказує як на окиснення вуглецевої матриці, так і на звуження зони π -спряження $[C_{96}]$.

Оскільки експериментальне дослідження впливу електронної будови АВ на взаємодію з гідроксильним радикалом (HO^\bullet) утруднене, актуальним є вивчення таких процесів методами квантової хімії. Мета даної роботи – порівняння одержаних експериментальних даних розкладання H_2O_2 зразками АВ та його модифікованими формами з результатами квантовохімічних розрахунків електронної будови модельних вуглецевих кластерів (енергією вищої зайнятої молекулярної орбіталі $E_{VZMO} = -I_p$) та електронними (спіновою заселеністю « P_α – P_β » на атомах HO^\bullet -радикала), термодинамічними і активаційними характеристиками взаємодії гідроксильного радикала з модельними графітоподібними площинами, в яких атоми вуглецю заміщені на атоми азоту, кисню або бору.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

У роботі використовували АВ медичного призначення – кісточкове активоване вугілля «КАВ» (АВ) та його окиснену форму (АВ–О), отриману з використанням азотної кислоти за методикою [22], а також синтетичне азотовмісне вугілля «СКН» (АВ–N). Зразки були охарактеризовані (з використанням адсорбції азоту) визначенням питомої площі поверхні ($S_{\text{пит}}$), сумарного об'єму сорбційних пор (V_s) і середнього радіуса пор ($r_{\text{пор}}$) та встановленням природи та кількості поверхневих функціональних груп (за методом Бьома). Для визначення елементного

складу зразків використовували кількісний аналіз вмісту водню та вуглецю за методом Прегля, азоту – за методом Дюма [23, 24], а кисню – за різницею отриманих значень (табл. 1 та 2).

Таблиця 1. Елементний склад (мас. %) та структурно-сорбційні параметри вугільних матеріалів

Зразок	Елементний склад, мас. %				V_s , см ³ /г	$r_{\text{пор}}$, нм	$S_{\text{пит}}$, м ² /г
	С	Н	О	N			
	АВ–О	96.3	1.1	2.0			
АВ	99.4	0.2	0.1	0.3	0.50	2.10	1070
АВ–N	91.2	1.0	6.5	1.3	0.75	0.95	1970

Таблиця 2. Вміст кисневмісних поверхневих груп зразків активного вугілля (ммоль/г)

Зразок	Функціональні поверхневі групи				
	карбок-сильні	лактонні	фенольні	Σ кисл. груп	основні
АВ–О	0.840	0.195	1.390	2.425	0.000
АВ	0.042	0.058	0.022	0.122	0.000
АВ–N	0.080	0.019	0.022	0.120	0.115

Для дослідів використовували водні розчини H_2O_2 концентрацією від 1 до 8 %, які готували на 0.067 М фосфатному буфері ($Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$) в інтервалі рН 4.6÷8.1. Розкладання пероксиду водню досліджували в термостатованій комірці з перемішуванням. Об'єм розчину пероксиду водню в кожному досліді становив 50 мл, наважка зразків АВ була оптимізована і складала 0.1 г. Усі досліді проводили при 20 °С. Аналіз зміни концентрації пероксиду водню в часі виконували шляхом періодичного відбору проб протягом 30 хв. Концентрацію розчинів H_2O_2 визначали перманганатометричним методом [25].

Каталітичну активність досліджуваних зразків (при різних значеннях $[H_2O_2]_{oi}$ в системі) оцінювали за константою швидкості реакції (k , с⁻¹), яку розраховували з концентраційних залежностей

$$[H_2O_2]_{ti}/[H_2O_2]_{oi} \leftrightarrow t,$$

де $[H_2O_2]_{ti}$ – концентрація пероксиду водню на момент t , $[H_2O_2]_{oi}$ – його початкова концентрація.

Як приклад, на рис. 1 наведено кінетичні криві розкладання пероксиду водню для системи $[AB-N \cdot H_2O_2]$ (рН 4.7). Видно, що одержані залежності мають експоненціальний характер і описуються рівнянням $y_i = y_{oi} \exp(-k_i \cdot t)$ із середнім коефіцієнтом кореляції 0.986 ± 0.008 . Константу швидкості розкладання H_2O_2 визначали як середнє значення масивів k_i ($k_{cp} = \sum k_i / n = (7.9 \pm 0.48) \cdot 10^{-3}$). Аналогічні розрахунки були проведені для всіх досліджуваних систем.

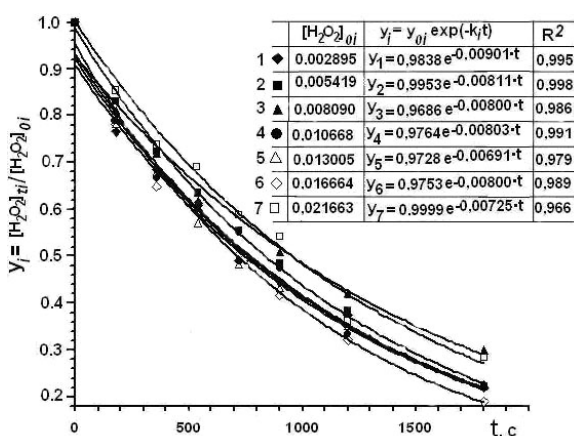


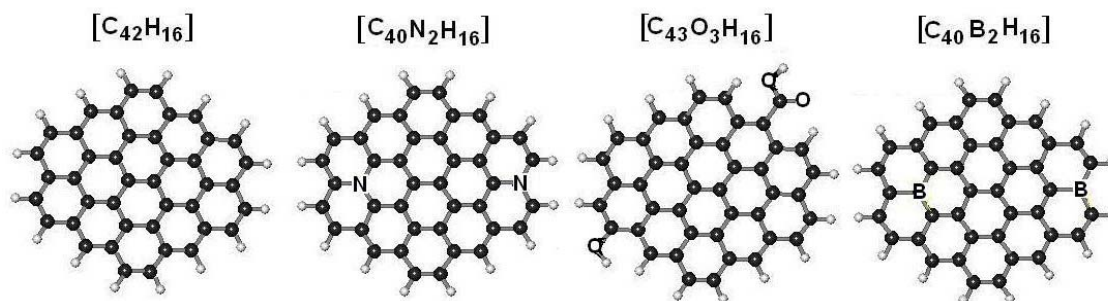
Рис. 1. Зміна концентрації H_2O_2 в часі для системи $[AB-N \cdot H_2O_2]$

Важливою характеристикою каталітичних матеріалів є стабільність каталітичної активності (СКА) у часі, що дає можливість багаторазового використання зразків без додаткової регенерації, а використані каталізатори є екологічно та економічно вигідними. Параметр СКА зразків у часі досліджували протягом 8–10 циклів по 30 хв

кожний. Для цього наважку вуглецевого матеріалу заливали 1 % H_2O_2 (рН 7.2), а після закінчення експерименту наважку відділяли від реакційної суміші та тричі промивали фосфатним буфером (рН 7.2, $V = 10$ мл) і заливали новою порцією 1 % пероксиду водню.

З метою встановлення механізму впливу електронної природи модифікованих АВ на розкладання H_2O_2 проводили квантово-хімічні розрахунки енергетичних параметрів взаємодії радикалів HO^{\bullet} із графітоподібною площиною модельних нанокластерів АВ методом теорії функціонала густини з базисним набором 3–21G(d,p) та функціоналом B3LYP [26, 27] за допомогою програми USGAMES [28]. Водне середовище враховували в межах супрамолекулярного наближення та континуальної моделі розчинника PCM (модель поляризаційного континууму) з діелектричною проникністю $\epsilon = 79.39$ [28]. Знайдені енергетичні мінімуми і перехідні стани перевіряли згідно з теорією Маррела–Лейдлера додатковим розрахунком матриці Гессе [29], що дозволяє встановити термодинамічні – вільні енергії фізичної та хімічної сорбції ($\Delta G_{фс}$, $\Delta G_{хс}$) і кінетичні – вільна енергія активації Гіббса ($\Delta G_{ак}$) характеристики цієї реакції при 25 °С [30]. Величини зарядів ($\Delta\rho$) та заселеностей ($P_{\alpha}-P_{\beta}(X)$) на атомах досліджуваних систем наведені в атомних одиницях.

Зразки активного вугілля моделювали нанокластерами [НК] складу $[C_{42}H_{16}]$ (AB) та подібними до нього $[C_{42}N_2H_{16}]$, $[C_{43}O_3H_{16}]$, $[C_{40}B_2H_{16}]$, в яких атоми вуглецю заміщені атомами азоту (AB–N), кисню (AB–O) та бору (AB–B):



Вуглецева матриця всіх модельних кластерів є пласкою, атоми вуглецю перебувають у sp^2 -гібризованому стані. Вміст гетероатомів

(B, N, C, O) у вугільних матрицях та в поверхневих функціональних групах є близьким до величин, визначених елементним аналізом

досліджуваних зразків (табл. 1, 2). Такі моделі є зручними для дослідження впливу електронної будови вугільних НК з гетероатомами (кількості π -електронів у спряженій системі вуглецевої матриці) на каталітичні властивості вуглецевих структур. Розраховані електронні параметри наведені в табл. 3, де $E_{ВЗМО}$ – характеристика їх електроннодонорної, а $E_{НВМО}$ – електроноакцепторної здатності.

Таблиця 3. Енергетичні характеристики ($E_{ВЗМО}$, $E_{НВМО}$) вуглецевих кластерів

Вуглецевий кластер	$-E_{ВЗМО}$, eВ	$-E_{НВМО}$, eВ
AB-B	5.262	3.413
AB-O	5.044	3.841
AB	4.941	2.370
AB-N	3.412	1.904

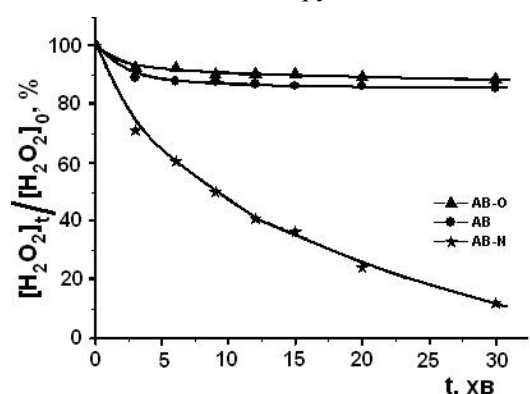
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальна частина. Кінетику розкладання H_2O_2 зразками модифікованого АВ представлено на рис. 2, а. Аналіз одержаних залежностей дозволяє розташувати досліджені матеріали за їх здатністю розкладати пероксид водню в обраних умовах у послідовності:

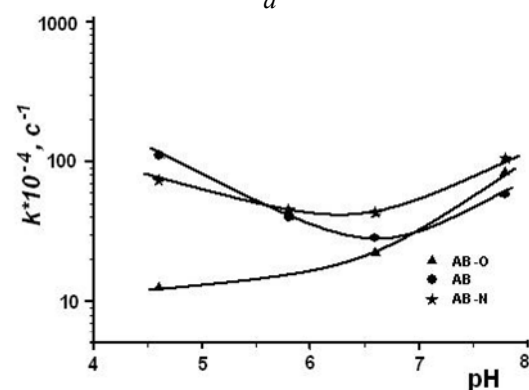


Вихідний зразок [AB] та його окиснена форма [AB-O] мають низьку каталітичну активність, тоді як азотовмісний [AB-N] – достатньо високу. Суттєва відмінність в активності між зразками вугілля пояснюється такими факторами: по-перше, розбіжність в їхніх структурно-сорбційних характеристиках, а саме, [AB-N] є мікропоруватим, тоді як [AB] та [AB-O] – мезопоруватими (табл. 1). За рахунок цього азотовмісне вугілля має більшу поверхню, що значно збільшує кількість активних центрів і підвищує активність в каталітичних реакціях [8, 12]. По-друге, зразки [AB-N] у π -спряженій структурі містять гетероатоми азоту. Відповідно до концепції, розвинутої в роботах [7, 10, 11, 15] (квантово-хімічний підхід), що описує зв'язок між кількістю та положенням атомів азоту в графенових площинах вугілля та їхніми енергетичними параметрами (значеннями енергій граничних молекулярних орбіталей $E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$), стверджується, що позитивний вплив гетероатомів азоту на каталітичні властивості вугілля в реакціях перенесення електронів обумовлено зменшенням ширини забороненої

зони АВ, тобто забезпечує більшу рухливість електронів (зарядів) у вуглецевій матриці та знижує роботу виходу електрона на межі «вугілля – рідка/газоподібна фаза». Окиснення зразків активованого вугілля призводить до зменшення їхніх каталітичних властивостей. Це зумовлено тим, що окиснене АВ, порівняно з активованим АВ-N, характеризується підвищеною роботою виходу електрона: перенесення електронів до молекул пероксиду водню відбувається важче, ніж за відсутності кисневмісних кислотних груп.



а



б

Рис 2. Кінетичні криві розкладання H_2O_2 ($[H_2O_2]_0 = 1\%$; $pH \sim 5.8$) (а) та залежність константи швидкості реакції від pH (б) для зразків АВ і його модифікованих форм

Залежність константи швидкості реакції від pH для зразків АВ має екстремальний характер (рис. 2, б). Збільшення як кислотності, так і основності розчину H_2O_2 приводить до збільшення каталітичної активності систем $[AB \cdot H_2O_2]$ та $[AB-N \cdot H_2O_2]$. Це можна пояснити утворенням у цих системах додаткових каталітичних центрів розкладання H_2O_2 , обумовлених взаємодією H_2O_2 з іонами H_3O^+ та $H_3O_2^-$ [22]. У системах з окисненим зразком $[AB-O \cdot H_2O_2]$ при збільшенні pH (від 4.7 до 8.1)

каталітична активність монотонно зростає, що може бути пов'язано зі станом груп COOH. Відомо, що при $\text{pH} > 7$ карбоксильні групи переходять в іонну (сольову) форму $[\text{COO}^-]$, що сприяє каталітичному акту. Крім того, в слабо кислому середовищі поверхневі кисневмісні функціональні групи (COOH, OH, HCO тощо) можуть утворювати досить стабільні водневі зв'язки з молекулою H_2O_2 ; це і приводить до пригнічення розкладання H_2O_2 [14, 17].

Дослідження стабільності каталітичної активності обраних об'єктів у часі показало, що їхня хімічна природа, коли гетероатоми (азот, кисень) можуть бути як у поверхневих функціональних групах, так і в структурі вуглецевої матриці, суттєво впливає на швидкість і стабільність перебігу реакції розкладання H_2O_2 . Так, вугілля $[\text{AB-N}]$ працює 8 циклів до повної втрати своєї активності, тоді як $[\text{AB}]$ та $[\text{AB-O}]$ лише 3 (рис. 3). Варто зазначити, що $\sim 40\%$ своєї активності азотовмісні зразки $[\text{AB-N}]$ втрачають протягом 6 циклів, що свідчить про високу каталітичну стабільність зразків AB, модифікованих саме гетероатомами азоту.

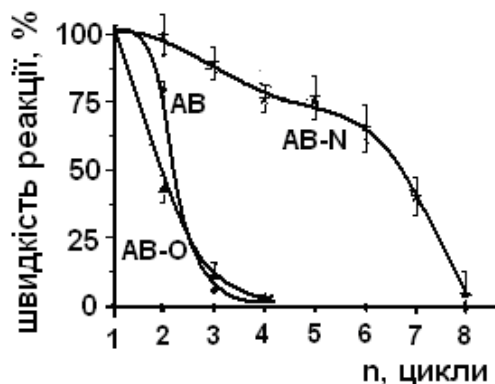


Рис. 3. Стабільність каталітичної активності зразків AB і його модифікованих форм у часі

Теоретична частина. Одна з можливих моделей реакції розкладання H_2O_2 графітоподібними структурами представлена на рис. 4. Аналіз її дозволяє припустити, що механізм каталізу полягає у збільшенні швидкості утворення гідроксил-радикалів, за рахунок хемосорбції останніх на поверхні вугілля, підвищуючи швидкість розкладання H_2O_2 . Кінцевим продуктом такої реакції є окиснений вуглецевий матеріал (схема):

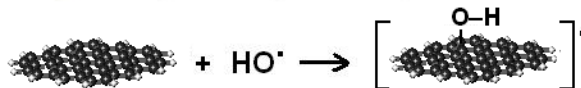
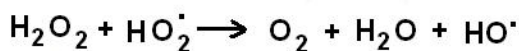
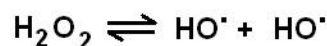


Рис. 4. Схема розкладання H_2O_2

Встановлено, що взаємодія графітоподібної площини з радикалом HO^\bullet відбувається у два етапи: утворення фізично-адсорбованого комплексу та формування хімічного зв'язку між реагентами після подолання енергетичного бар'єру перехідного стану (рис. 5; ^(*)геометрію відповідних комплексів показано на прикладі азотовмісного нанокластера $[\text{C}_{40}\text{N}_2\text{H}_{16}]$). При фізичній адсорбції утворюються парамагнітні комплекси $[\text{OH}\dots\text{HK}]$, в яких радикал HO^\bullet координується з графітоподібною площиною через атом водню, а електронна густина переноситься від π -системи вуглецевої матриці на радикал HO^\bullet (рис. 5, a). Величина перенесеного заряду не перевищує -0.073 а.о. (для комплексу $[\text{OH}\dots\text{AB-N}]$, табл. 4), що свідчить про слабку взаємодію електронних систем вуглецевих нанокластерів та гідроксильного радикала.

Вільну енергію фізичної адсорбції ($\Delta G_{\text{фс}}$) розраховували (з відповідними термодинамічними поправками) як різницю повної енергії фізично-адсорбованих комплексів і суми повних енергій окремо взятих радикалів HO^\bullet та графітоподібних нанокластерів $[\text{HK}]$ (1):

$$\Delta G_{\text{фс}} = \Delta E [\text{OH}\dots\text{HK}] - \Delta E [\text{HO}^\bullet] - \Delta E [\text{HK}]. \quad (1)$$

Як видно з рис. 5 і табл. 4, найбільш міцним фізично-сорбованим комплексом є $[\text{OH}\dots\text{AB-N}]$, оскільки така система має найнижче значення величини енергії фізичної адсорбції $\Delta G_{\text{фс}}$; а найменш міцним – $[\text{OH}\dots\text{AB-B}]$. Величини енергії адсорбції ($\Delta G_{\text{фс}}$), перенесення заряду ($\Delta\rho_{\text{HO}^\bullet}$) та відстань від атома водню радикала HO^\bullet до площини нанокластерів $[\text{HK}]$ (d) у таких системах корелюють з електродонорною здатністю досліджуваних нанокластерів, а саме з величиною енергій $E_{\text{ВЗМО}}$ (вертикальних потенціалів іонізації вуглецевих кластерів I_p).

Показано, що хемосорбція радикала HO^\bullet графітоподібною площиною відбувається через

утворення активованого (перехідного) стану $[\text{HO}^{\bullet}\dots\text{HK}]^*$, в якому атом водню радикала HO^{\bullet} віддаляється від площини з одночасним наближенням до неї атома кисню, причому вісь радикала залишається майже паралельною до площини НК (рис. 5, б). Достовірність існування перехідних станів підтверджується наявністю однієї уявної коливальної моди ($\nu_{\text{пв}}$) (табл. 4), що відповідає перехідному вектору,

який характеризує напрям зміщення координат ядер атомів при переході від вихідних речовин до продуктів реакції [31]. Абсолютне значення $\nu_{\text{пв}}$ пов'язане з величиною крутизни енергетичного бар'єру на поверхні потенціальної енергії реагуючої системи. У комплексах перехідного стану радикал координується з графітоподібними площинами через атом кисню.

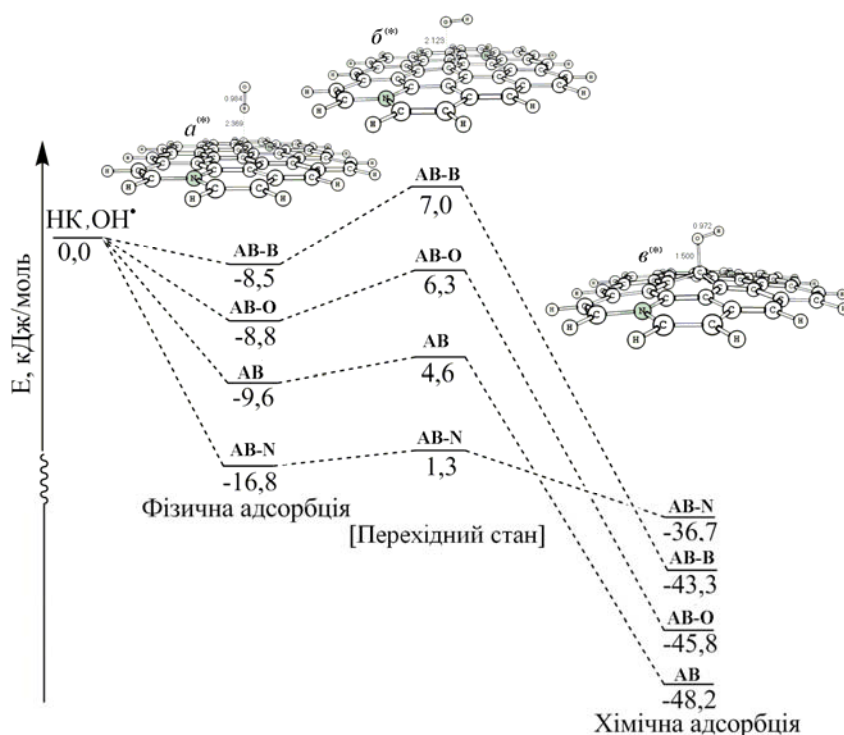


Рис. 5. Енергетична діаграма взаємодії радикала HO^{\bullet} з графітоподібними площинами [НК], де значення повних енергій: *a* – фізично-адсорбованих комплексів $[\text{OH}\dots\text{HK}]$; *b* – комплексів перехідного стану $[\text{HO}^{\bullet}\dots\text{HK}]$; *v* – хемосорбованих комплексів $[\text{HO}-\text{HK}]^*$

Таблиця 4. Характеристики взаємодії гідроксильного радикала з вуглецевими кластерами

Вуглецевий нанокластер	$I_p = E_{\text{взмо}}$ (eV)	Константа швидкості $k \cdot 10^{-4}$, с^{-1} , $rH \sim 5.8$	Y								
			Фізична адсорбція			[Перехідний стан]			Хімічна адсорбція		
			$-\Delta G_{\text{фс}}$ кДж/моль	$-\Delta r_{\text{HO}^{\bullet}}$	d , Å	$\Delta G_{\text{пс}}$ кДж/моль	$-\Delta r_{\text{HO}^{\bullet}}$	$\nu_{\text{пв}}$, см^{-1}	$-\Delta G_{\text{хе}}$ кДж/моль	$-\Delta r_{\text{HO}^{\bullet}}$	$\Sigma \Phi_{\text{св}}$ град.
AB-B	5.262	5.262	8.5	0.0088	2.447	7.0	0.051	425.5	43.3	0.102	340.4
AB-O	5.044	22.3	8.8	0.0092	2.394	6.3	0.067	398.6	45.8	0.116	339.1
AB	4.941	28.5	9.6	0.0098	2.421	4.6	0.069	396.5	48.2	0.120	338.6
AB-N	3.412	43.3	16.8	0.0728	2.356	1.3	0.115	277.2	36.7	0.152	334.9
коефіцієнт кореляції $Y-I_p$			0.970	0.997	0.879	0.963	0.989	0.998	<0.65	0.981	0.986

Величини енергій активації ΔG_{nc} реакції взаємодії радикала HO^\bullet з графітоподібними площинами в активованих комплексах $[\text{HO}^\bullet \dots \text{HK}]^*$ розраховували (з урахуванням термодинамічних поправок) як різницю між повними енергіями фізично адсорбованих структур (рис. 5, а) і комплексів перехідних станів $[\text{HO}^\bullet \dots \text{HK}]^*$ (рис. 5, б). Отримані величини ΔG_{nc} та уявні частоти нормальних коливань перехідних векторів $\nu_{\text{пв}}$ в активованих комплексах зменшуються зі збільшенням електронодонорних властивостей НК (табл. 4), причому між величинами $\nu_{\text{пв}}$ та ΔG_{nc} спостерігається лінійна залежність:

$$\nu_{\text{пв}} = 25,00\Delta G_{\text{nc}} + 254,45 \quad (n=4; r=0,960). \quad (2)$$

Порівнюючи розраховані величини ΔG_{nc} та константи швидкості розкладання пероксиду водню, отримані експериментальним шляхом (табл. 4), можна зробити висновок, що найменше значення енергії активації (~ 1.3 кДж/моль) відповідає найвищому значенню константи швидкості реакції, що спостерігається для азотовмісних вуглецевих матеріалів $[\text{AB}-\text{N}]$. Наявність лінійних залежностей між величинами ΔG_{nc} та $\ln(k)$:

$$\Delta G_{\text{nc}} = -7.573 \ln(k) - 39.878 \quad (n=3; r=0.999) \quad (3)$$

підтверджує правильність вибору структури активаційних комплексів типу [гідроксильний радикал – нанокластер вуглецевого матеріалу]*.

Кінцевою стадією процесу взаємодії графітоподібних нанокластерів з радикалом HO^\bullet є утворення хемосорбованих комплексів (рис. 5, в). Як видно з рисунку, геометрична будова активованого комплексу $[\text{HO}^\bullet \dots \text{HK}]^*$ подібна до структури хемосорбованого комплексу $[\text{HO}-\text{HK}]$: в обох випадках радикал HO^\bullet координується з графітоподібними площинами через атом кисню. При цьому поверхня вуглецевої матриці окиснюється і утворюються ковалентні зв'язки $\text{C}_\alpha-\text{OH}$, а сума кутів при атомі C_α ($\sum \varphi_{\text{C}_\alpha}$) становить $< 360^\circ$ (табл. 4), що свідчить про вихід атома C_α з площини вуглецевої матриці і зміну його гібридизації ($sp^2 \rightarrow sp^3$). Це приводить до зменшення області π -спряження вуглецевої матриці $[\text{HK}]$ та збільшення потенціалу іонізації таких систем. Наприклад, для нанокластера $[\text{HO}-\text{AB}-\text{N}]^*$ адіабатичний потенціал іонізації дорівнює 4.42 еВ, що на 1 еВ перевищує значення потенціалу іонізації 3.41 еВ нанокластера $[\text{AB}-\text{N}]$.

При хемосорбції (утворенні парамагнітних нанокластерів $[\text{HO}-\text{HK}]^*$) негативний заряд на групі OH зі збільшенням електронодонорної здатності (зменшення I_p) вуглецевих матриць також зсувається (від -0.102 для кластера $[\text{HO}-\text{AB}-\text{B}]^*$ до -0.152 для кластера $[\text{HO}-\text{AB}-\text{N}]^*$). Енергетичні ефекти реакції хемосорбції радикала HO^\bullet на поверхні таких парамагнітних $[\text{HK}]$ (ΔG_{xc}) визначали (з урахуванням відповідних поправок), як різницю величин повних енергій хімічно- $[\text{HO}-\text{AB}]^*$ та фізично-адсорбованих $[\text{OH} \dots \text{AB}]$ комплексів (табл. 4). Встановлено, що величини ΔG_{xc} для нанокластера $[\text{HO}-\text{AB}-\text{N}]^*$ є найвищими, тоді як для кластерів $[\text{HO}-\text{AB}]^*$ та $[\text{HO}-\text{AB}-\text{O}]^*$ – найнижчими. Отже, при хімічній адсорбції парамагнітні нанокластери з атомами кисню та бору є стабільнішими, порівняно з вуглецевими матрицями, що містять атоми азоту.

Це означає, що чим вища електронодонорна здатність активованого вугілля, тим меншим є значення енергії хемосорбції ΔG_{xc} , тому з такої поверхні легше десорбується група OH і, відповідно, краще проходить регенерація вуглецевого каталізатора. Отже, величину енергії хемосорбції (ΔG_{xc}) можна пов'язати зі значенням стабільності каталітичної активності зразків у часі. Відповідно до результатів розрахунків, найкращі експлуатаційні властивості повинні мати азотовмісні вуглецеві матеріали, а найгірші – вихідні, не модифіковані зразки, що і спостерігається в експерименті (рис. 3).

Варто зазначити, що у парамагнітних комплексах складу $[\text{OH} \dots \text{HK}]$ величини атомної спінової заселеності [32] на атомах радикала HO^\bullet $[P_\alpha-P_\beta(\text{O})]$ та $[P_\alpha-P_\beta(\text{H})]$ для кластерів $[\text{AB}-\text{B}]$, $[\text{AB}-\text{O}]$ та $[\text{AB}]$ (табл. 5) практично не відрізняються від таких значень для вільного радикала, де $[P_\alpha-P_\beta(\text{O})] = 1.029$ та $[P_\alpha-P_\beta(\text{H})] = -0.029$. Тобто, у даних парамагнітних комплексах атомна спінова заселеність (α -спін, $P_\alpha=1.000$) зосереджена на радикалі. Отже, в таких системах практично відсутня взаємодія спінових систем радикала HO^\bullet та вуглецевої матриці $[\text{HK}]$. Для нанокластера $[\text{OH} \dots \text{AB}-\text{N}]$ сумарна атомна спінова заселеність $[P_\alpha+P_\beta]$ на радикалі HO^\bullet дорівнює 0.861, що свідчить про перенесення електронної густини від β -орбіталей кластера $[\text{AB}-\text{N}]$ на радикал HO^\bullet , тоді як на вуглецевій матриці зосереджується близько 16 % густини α -спіну гідроксильного радикала.

Таблиця 5. Величини спінової заселеності $[P_{\alpha}-P_{\beta}]$ на атомах радикала HO^{\bullet} , який взаємодіє з вуглецевими нанокластерами

Вуглецевий кластер	$I_p = -E_{\text{ВЗМО}}$, eV	Фізична адсорбція		[Перехідний стан]		Хімічна адсорбція	
		$P_{\alpha}-P_{\beta}(\text{O})$	$P_{\alpha}-P_{\beta}(\text{H})$	$P_{\alpha}-P_{\beta}(\text{O})$	$P_{\alpha}-P_{\beta}(\text{H})$	$P_{\alpha}-P_{\beta}(\text{O})$	$P_{\alpha}-P_{\beta}(\text{H})$
AB-B	5.262	1.035	-0.035	0.720	-0.021	0.071	0.002
AB-O	5.044	1.035	-0.035	0.724	-0.022	0.072	0.000
AB	4.941	1.034	-0.035	0.720	-0.022	0.073	0.000
AB-N	3.412	0.891	-0.030	0.751	-0.024	0.018	0.002

У активованих комплексах перехідного стану $[\text{HO}^{\bullet}\dots\text{НК}]^{\bullet}$ величина сумарного заряду ($\Delta\rho_{\text{HO}^{\bullet}}$) на радикалі HO^{\bullet} негативна і пропорційна електродонорній здатності $[\text{НК}]$ (коефіцієнт кореляції 0.989), тобто в таких системах електронна густина також переноситься від π -системи вуглецевої матриці на радикал HO^{\bullet} . У комплексах перехідного стану атомна спінова заселеність $[P_{\alpha}-P_{\beta}]$ на атомі кисню радикала HO^{\bullet} змінюється від 0.720 для $[\text{HO}^{\bullet}\dots\text{AB-B}]^{\bullet}$ до 0.751 $[\text{HO}^{\bullet}\dots\text{AB-N}]^{\bullet}$, тоді як на атомі

водню залишається практично незмінною – -0.022 ± 0.002 . У таких системах на вуглецеву матрицю переноситься вже близько $26\pm 2\%$ густини α -спіну гідроксильного радикала. На вуглецевих площинах $[\text{HO}^{\bullet}\dots\text{НК}]^{\bullet}$ атомна спінова заселеність обумовлена спін-поляризаційними ефектами [32], які виникають при контактній взаємодії радикала HO^{\bullet} та нанокластерів, що підтверджується чергуванням знаків величин атомної спінової заселеності $P_{\alpha}-P_{\beta}$ на вуглецевих атомах графітоподібних площин (рис. 6, а).

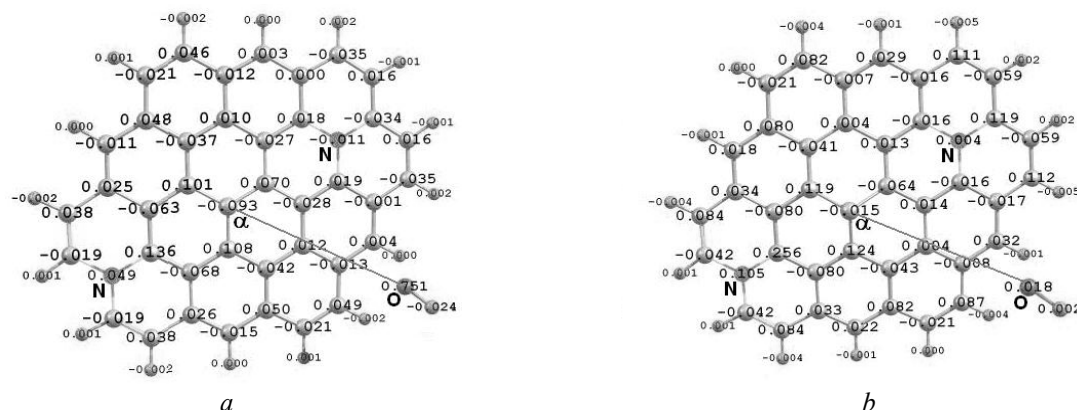


Рис. 6. Розподіл величин атомної спінової заселеності $[P_{\alpha}-P_{\beta}]$ по вуглецевій матриці $[\text{AB-N}]$ в: (а) комплексах перехідного стану $[\text{HO}^{\bullet}\dots\text{AB-N}]^{\bullet}$, (б) парамагнітних комплексах $[\text{HO-AB-N}]^{\bullet}$ (група OH винесена за межі площин вуглецевих кластерів)

Атомна спінова заселеність $[P_{\alpha}-P_{\beta}]$ на атомі кисню групи OH у ковалентних парамагнітних комплексах $[\text{HO-НК}]^{\bullet}$ змінюється від 0.072 ± 0.001 для комплексів $[\text{HO}\dots\text{AB-B}]^{\bullet}$, $[\text{HO}\dots\text{AB-O}]^{\bullet}$, $[\text{HO}\dots\text{AB}]^{\bullet}$ до 0.018 для $[\text{HO}\dots\text{AB-N}]^{\bullet}$, тоді як на атомі водню середнє значення $[P_{\alpha}-P_{\beta}]$ дорівнює 0.001 ± 0.00025 . Це означає, що атомна P_{α} -спінова заселеність на 93÷98 % зосереджена на вуглецевій матриці таких систем. Як і в комплексі перехідного стану, спінова атомна

густина $[P_{\alpha}-P_{\beta}]$ у вуглецевій матриці парамагнітних комплексів $[\text{HO-НК}]^{\bullet}$ розподіляється за спін-поляризаційним механізмом (рис. 6, б).

Аналіз діаграми енергій граничних орбіталей $E(139_{\alpha,\beta}$, $140_{\alpha,\beta}$ та 141_{α} , eV) для парамагнітного комплексу $[\text{HO-AB-N}]^{\bullet}$ (рис. 7, а) свідчить, що на вищій зайнятій молекулярній орбіталі $E(140_{\alpha})$ α -спін локалізований на периферії π -системи вуглецевої матриці (рис. 7, б). Величина

енергії однократно занятої МО $E(140_{\alpha}) = -3.347$ eV є дещо вищою за $E_{ВЗМО} = -3.412$ eV і значно нижчою від $E_{НВМО} = -1.904$ eV

вуглецевого кластера АВ–N (табл. 4). Аналогічні закономірності спостерігаються для всіх досліджуваних систем.

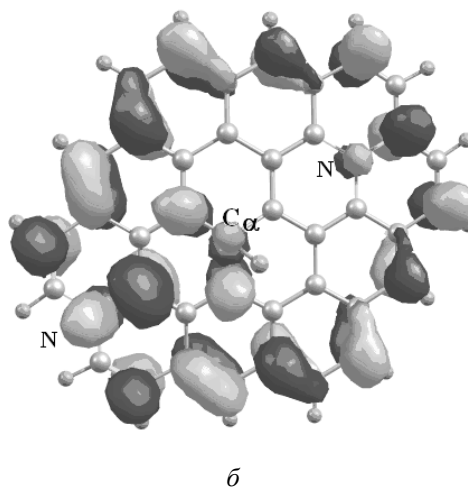
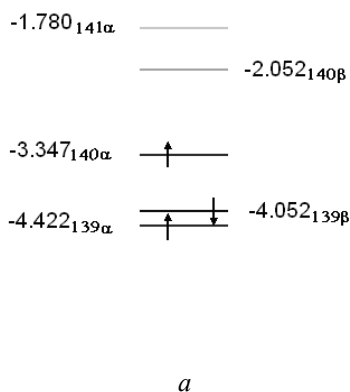


Рис. 7. Діаграма енергій граничних молекулярних орбіталей $E(139_{\alpha,\beta}, 140_{\alpha,\beta}$ та 141_{α} , eV) (а) та локалізація орбіталі неспареного електрона $E(140_{\alpha})$ по вуглецевій матриці $[\text{HO-AB-N}]^{\bullet}$ (б)

Отже, електроноакцепторна здатність вуглецевих парамагнітних комплексів $[\text{HO-AB-N}]^{\bullet}$, $[\text{HO...AB}]^{\bullet}$, $[\text{HO...AB-O}]^{\bullet}$, $[\text{HO...AB-B}]^{\bullet}$ значно переважає таку для вуглецевих діамагнітних нанокластерів $[\text{AB-N}]$, $[\text{AB}]$, $[\text{AB-O}]$ та $[\text{AB-B}]$, тоді як електронодонорні властивості даних парамагнітних та діамагнітних вуглецевих систем практично не змінюються.

ВИСНОВКИ

У результаті проведеного квантово-хімічного дослідження реакції взаємодії радикалу HO^{\bullet} з графітоподібними поверхнями встановлено, що запропонована модель є правомірною при моделюванні каталітичної реакції розкладання пероксиду водню зразками активного вугілля. Результати чисельних розрахунків показали, що каталітична активність таких зразків визначається їх електронодонорною здатністю. Отримані енергетичні параметри вуглецевих модельних нанокластерів ($E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$) корелюють з експериментальними константами швидкості та пояснюють результати дослідження стабільності каталітичної активності в часі. Виявлено, що кінцевим продуктом каталітичної реакції розкладання H_2O_2 зразками АВ є окиснена графітоподібна матриця, в якій α -спін локалізований на периферії π -системи.

ПОДЯКА

Розрахунки були проведені в Центрі суперкомп'ютерних обчислень НТУ України "КПІ".

ЛІТЕРАТУРА

1. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of coal-based activated carbon // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 3132–3143.
2. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I. et al. The effect of H_2 treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H_2O_2 decomposition // Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 2279–2284.
3. Михаловский С.В., Стрелко В.В., Бутылин Ю.П. О каталитическом разложении перекисей активными углями медицинского назначения // Теор. exper. химия. – 1989. – Т. 25, № 3. – С. 366–370.
4. Sun Y., Takaoka M., Takeda N. et al. Kinetics on the decomposition of polychlorinated biphenyls with activated carbon-supported iron // Chemosphere. – 2006. – V. 65. – P. 183–189.
5. Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon // Catal. Commun. – 2002. – V. 2. – P. 89–94.

6. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Ленинград: Химия, 1984. – 216 с.
7. Стрелко В.В. Механизм влияния гетероатомов на химию активных углей // Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – Киев: Наукова думка, 2008. – С. 5–44.
8. Щербицкий А.Б., Картель Н.Т., Михаловский С.В. и др. Исследование закономерностей разложения перекиси водорода углеродными гемосорбентами СКН // Адсорбция и адсорбенты. – 1983. – № 11. – С. 80–84.
9. Кублановский В.С., Обловатная С.Я. Каталитическая активность синтетических азотсодержащих углей в реакции разложения пероксида водорода // Укр. хим. журнал. – 2000. – Т. 66, № 1. – С. 18–20.
10. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reaction // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1499–1503.
11. Куць В.С., Клименко В.Е., Стрелко В.В. Кластерные модели активного угля // Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – Киев: Наукова думка, 2008. – С. 45–64.
12. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. Каталитические свойства азотсодержащих углей // Укр. хим. журнал. – 1983. – Т. 49, № 1. – С. 16–20.
13. Куць В.С., Копыл С.А., Тарасенко Ю.А. Кластерные модели поверхности окисленного угля и их электрохимические характеристики // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 156–175.
14. Куць В.С., Герасимюк И.П., Тарасенко Ю.А. Кинетическое и квантовохимическое исследование реакции разложения H_2O_2 на кластерах Sn, Pdm, Pdm/ Sn. // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 15. – С. 26–36.
15. Strelko V.V., Kartel N.T., Duchno I.N. et al. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry // Surf. Sci. – 2004. – V. 548, N 1–3. – P. 281–290.
16. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon. – New York: Marsel Dekker, 2001. – 387 p.
17. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – Москва: Наука, 1988. – 304 с.
18. Sugano M., Ikemizu R., Mashimo K. Effects of the oxidation pretreatment with hydrogen peroxide on the hydrogenolysis reactivity of coal liquefaction residue // Fuel Proc. Tech. – 2002 – V. 77–78. – P. 67–73.
19. Balbuena P.B., Calvo S.R., Lamas E.J. et al. Adsorption and dissociation of H_2O_2 on Pt-and Pt-alloy clusters and surface // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 17452–17459.
20. Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik T.A. Decomposition of H_2O_2 on activated carbon obtained from olive stone // J. Chem. Tech. Biotech. – 2001. – V. 76. – P. 1132–1140.
21. Шамб У., Самтерфилд С., Вентворс Р. Перекись водорода / пер. с англ. – Москва: Изд. иностр. литературы, 1958. – 578 с.
22. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.
23. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1967. – 208 с.
24. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – Москва: Химия, 1972. – 504 с.
25. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – Москва: Высш. школа, 1968. – 496 с.
26. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5653.
27. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
28. Schmidt W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic-structures system: Review // J. Comp. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
29. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций. – Уфа: ЧП Раянов, 2005. – 164 с.
30. Jensen F. Introduction to computational chemistry. – New York: Wiley, 2006. – 624 p.

31. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. – Москва: Химия, 1986. – 248 с.
32. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы – Москва: Химия, 1973. – 408 с.

Надійшла 19.04.2012, прийнята 18.01.2013

Квантовохимическое исследование термодинамических и кинетических характеристик взаимодействия гидроксильного радикала с графитоподобными плоскостями

К.В. Войтко, Е.Н. Демяненко, О.Н. Бакалинская, Ю.А. Тарасенко, В.С. Куць, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, kvoitko@gmail.com*

Исследована каталитическая реакция разложения H_2O_2 образцами активированного угля и его модифицированными формами при различных значениях рН среды. Проведен сравнительный анализ полученных экспериментальных данных с результатами квантовохимических расчетов электронных характеристик модельных нанокластеров и энергетических параметров реакции. Найдено, что наименьшее рассчитанное значение энергии активации (1.3 кДж/моль) отвечает наивысшему значению константы скорости реакции для азотсодержащих углеродных материалов. Рассчитанные значения энергии хемосорбции коррелируют с результатами исследования стабильности каталитической стабильности угольных материалов во времени. В рамках предложенной модели найдено, что каталитическая активность углеродных материалов определяется их электронодонорной способностью.

Quantum chemical study on thermodynamic and kinetic characteristics of the interaction between hydroxyl radical and graphite-like planes

K.V. Voitko, E.M. Demianenko, O.M. Bakalinska, Yu.O. Tarasenko, V.S. Kuts, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, kvoitko@gmail.com*

The catalytic reaction of H_2O_2 decomposition by activated carbon samples and by its modified forms at various pH values of solution has been studied. A comparative analysis has been carried out of the experimental data obtained with those of quantum chemical calculations of the electron characteristics of model nanoclusters and of the energy parameter of the reaction. The smallest calculated value of activation energy (1.3 kJ/mol) has been found to relate to the highest value of the reaction rate constant and to be a characteristic of nitrogen-containing carbon materials. The chemisorption energy values calculated correlate with the results of a study on the time-dependent catalytic stability of the materials. It has been found within the frameworks of the proposed computing model that the catalytic activity of carbon materials is controlled by their electron donor capability.