

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

© 2024 г. О.И. Гриневич^{а,*}, А.К. Буряк^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: oksigrinevich@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2023

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023

Изучена адсорбция 1Н-пиразола, 1Н-имидазола и 1Н-1,2,4-триазола на поверхности однородного графена с помощью теории функционала плотности. Рассчитаны атомные заряды по методу Малликена для индивидуальных азолов, согласно которым электронная структура 1Н-имидазола с выраженным диполем является наиболее благоприятной для адсорбции на поляризуемом графене. Построены кривые потенциалов Леннард-Джонса, из которых найдены значения энтальпий адсорбции азолов. Оценены электронные возмущения, возникающие как изменения электронной плотности в ходе связывания с графеном. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными о характере адсорбции азолов на неполярных сорбентах. Отмечена необходимость учета распределения электронной плотности при объяснении механизма адсорбции на поверхности графена.

Ключевые слова: адсорбция, азолы, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S0044453724010193, **EDN:** SEGCMW

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия природных и синтетических азотсодержащих гетероциклических соединений наибольший теоретический и практический интерес в настоящее время представляют собой молекулы, содержащие в своей структуре пяти- и шестичленное ароматическое ядро [1], имеющие один или несколько атомов азота в составе, а также конденсированные полициклические структуры [2]. Многие азолы — структуры, содержащие пятичленное гетероциклическое кольцо, — известны своей выраженной биологической активностью, которая используется в сфере фармацевтической промышленности, а также в ходе поиска количественных соотношений «структура—свойство» [3]. Помимо этого, азолы могут образовываться в ходе окислительных превращений при попадании в окружающую среду экотоксикантов, в частности при разливах ракетного топлива [4].

На протяжении многих лет интерес вызывает поведение пятичленных гетероциклов при адсорбции из газа или жидкости. Исследования по адсорбции на графитированной термической саже, проведенные группой ученых под руководством А.В. Киселева, стали одними из первых в этой области [5–7]. Закономерности адсорбции ге-

тероциклических соединений из газов и жидкостей в зависимости от количества гетероатомов и их положения в ядре изучались в последующие годы с применением индексов удерживания и корреляционных уравнений [8–11]. Для объяснения обнаруженных эффектов сорбции, как правило, использовались физико-химические свойства индивидуальных сорбатов, в то время как особенности межмолекулярных взаимодействий между сорбатом и сорбентом освещались не полностью.

Квантовохимические подходы, среди которых наибольшую популярность имеют методы теории функционала плотности (ТФП), позволяют моделировать различные физико-химические системы, а также изучать механизмы протекания реакций в ходе расчета термодинамических величин и электронных эффектов [12,13]. В рамках поверхностных явлений особую популярность имеет изучение сорбционных и каталитических свойств такого углеродного материала, как графен. В литературе обширно представлены исследования, посвященные изучению сорбции на графене молекул и сложных молекулярных структур, выполненных с помощью ТФП [14–18]. Адсорбция азотсодержащих гетероциклов на графене исследована довольно слабо [19,20], хотя известно, что исследование особенностей их взаимодействия

с графеном может носить не только теоретический, но и практический интерес. Особенно это касается изомерных структур, где механизмы сорбции во многом определяются электронными эффектами, возникающими на поверхности графена [21].

В связи с этим целью настоящей работы стало изучение сорбционного поведения трех азолов на графеновом монослое с помощью ТФП. Структурные формулы выбранных соединений приведены на рис. 1.

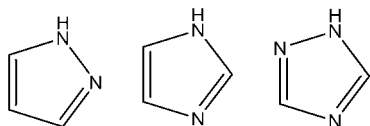


Рис. 1. Структурные формулы 1Н-пиразола, 1Н-имидазола и 1Н-1,2,4-триазола.

По результатам серии статических вычислений получены энергетические и электронные характеристики структур, которые далее сравнивались с ранее представленными данными о характере адсорбции азолов на неполярных фазах [6, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статические вычисления энергетических и электронных эффектов адсорбции азолов на графене проводились по методике, разработанной авторами ранее [21]. Программное обеспечение SP2K использовалось для вычислений по методу самосогласованного поля теории функционала плотности Кона — Шэма [22]. Адсорбция моделировалась на однородной поверхности графена с размерами гексагональной суперячейки $14.7672 \times 14.7672 \text{ \AA}$. С учетом рассмотрения физической адсорбции азолов вид обменно-корреляционной функции задавался с использованием функционала Пердю — Берка — Эйзенхофа (PBE) [22, 23] с применением поправки на дисперсионные взаимодействия [24]. Все моделируемые структуры были оптимизированы с использованием двойных валентно-расщепленных базисных наборов с поляризационными функциями [25] для псевдопотенциалов Годекера — Тетера — Хаттера [26]. Погрешность при расчете величин энергии составила 10^{-10} Хартри. Величина конвергенции в рамках метода самосогласованного поля составила 10^{-6} Хартри.

Расчет потенциалов Леннард — Джонса проводился с первоначальной оптимизацией всех структур и последующим вычислением значений энергии в ходе варьирования расстояния по оси аппликата фиксированных атомов азолов и графена. Для оптимизированных азолов, не взаимодействующих с графеном, были также рассчитаны

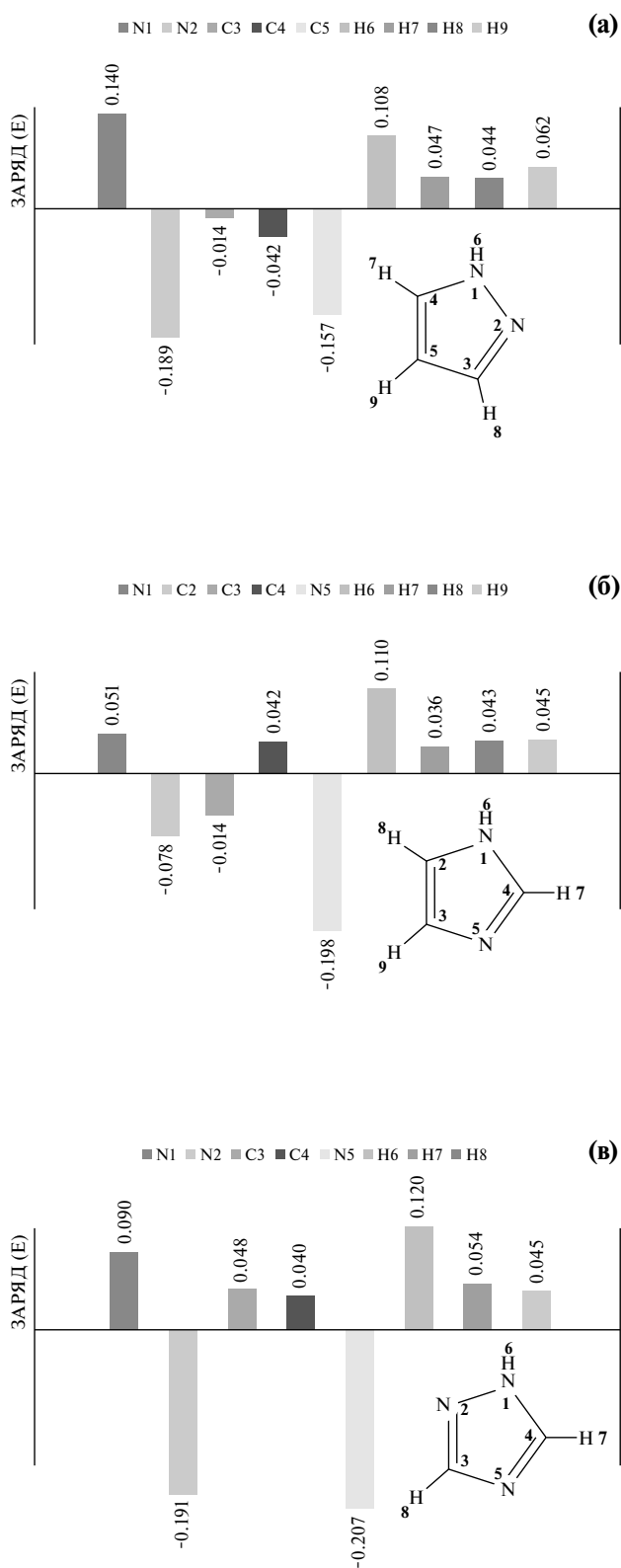


Рис. 2. Суммарные атомные заряды по Малликену для 1Н-пиразола (а), 1Н-имидазола (б), 1Н-1,2,4-триазола (в).

атомные заряды по методу Малликена. Электронные возмущения на поверхности графена, индуцированные адсорбцией, вычислялись как разность между электронной плотностью связанной системы «азол-графен» и плотностями, рассчитанными отдельно для невзаимодействующих азолов и графена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе данной работы изучалась адсорбция на графене изомерных диазольных молекул (1Н-пиразол и 1Н-имидазол) и 1Н-1,2,4-триазола. Выбор данных соединений был обусловлен в первую очередь литературными данными о различии в удерживании этих соединений, что во многом должно определяться разностью в электронной структуре. Предполагалось выявление эффектов, взаимосвязанных как с количеством атомов азота, так и их положением в гетероциклическом ядре, что обуславливает неодинаковое взаимодействие с поверхностью графена. В связи с этим на первом этапе для всех индивидуальных молекул были рассчитаны суммарные атомные заряды по методу Малликена. Гистограммы распределения зарядов приведены на рис. 2.

Сравним распределение зарядов для изомерных диазолов. 1Н-пиразол демонстрирует наличие частичных отрицательных зарядов для всех трех атомов углерода в кольце, в то время как в структуре 1Н-имидазола у атома С4 присутствует частичный положительный заряд. Соответственно, в 1Н-имидазоле наблюдается выраженный дипольный момент по направлениям С4 — N1 и С4 — N5 с выраженным смещением в сторону атома азота, а для пиразола он проходит по связи N1 — N2 и в этом случае абсолютные заряды близки по величине. В целом отрицательный заряд несколько более локализован в структуре 1Н-пиразола, в то время как для 1Н-имидазола он сосредоточен на атомах С2, С3 и N5. Эти результаты соотносятся с представленными в литературе [9]. При переходе к 1Н-1,2,4-триазолу наличие как орто- (связь N1 — N2), так и мета-положений (связи N1 — N5 и N2 — N5) приводит к существенному изменению распределения зарядов. Отсутствие углерод-углеродной связи приводит к наличию частичных положительных зарядов у атомов С3 и С4, поскольку каждый из этих атомов связан сразу с двумя атомами азота, что вызывает выраженное смещение электронной плотности по связям N2 — С3 — N5 и С4 — N5. Однако можно видеть, что на связи N1 — С4 отсутствует видимый диполь ввиду аналогично отмеченного для 1Н-пиразола смещения электронной плотности по направлению N1 — N2. Таким образом, только в структуре 1Н-имидазола атом N1 является акцептором электронов, и за счет этого

могут ожидать различия в энергиях связывания с поляризуемой поверхностью графена.

В рамках моделирования адсорбции азолов на однородной поверхности графена потенциалы Леннард-Джонса были выбраны для оценки энергии связывания — изменения энтальпии адсорбции при связывании молекулы сорбата с поверхностью сорбента в зависимости от межатомного расстояния атомов сорбата и сорбента соответственно. Полученные графические зависимости приведены на рис. 3.

Минимумы на изображенных кривых соответствуют наиболее энергетически выгодным геометриям азолов в ходе адсорбции на графене. Согласно результатам, энтальпии адсорбции составили -36.35 кДж/моль для 1Н-пиразола, -37.53 кДж/моль для 1Н-имидазола и -33.09 кДж/моль для 1Н-1,2,4-триазола. Полученные значения позволяют сделать вывод, что адсорбция азолов является физической и ван-дер-ваальсовы неспецифические взаимодействия играют основную роль в установлении адсорбционного равновесия. 1Н-1,2,4-триазол демонстрирует наиболее слабое сродство с графеном, в то время как 1Н-имидазол имеет наибольшее удерживание в данных условиях. Поскольку в работе рассматривался однородный химически чистый графен без дефектов и заряженных центров, его поверхность можно считать малополярной и имеющей довольно выраженную поляризуемость. Все сорбаты являются полярными молекулами и индуцируют заряд на поверхности графена, а значения энергий адсорбции показывают различие в характере индукционных взаимодействий.

Полученные результаты сравнивались с представленными в литературе относительно удерживания азолов на неполярных фазах, таких как обработанная водородом графитированная термическая сажа (ГТС) [6] и полидиметилсилоксан (ПДМС) [9]. 1Н-1,2,4-триазол демонстрировал наибольшее удерживание на обеих фазах по сравнению с диазолами. Для ГТС подобное явление связывалось непосредственно с увеличением количества атомов азота в ядре, а удерживание 1Н-имидазола не рассматривалось. В случае ПДМС авторы отмечали, что усиленное удерживание 1Н-1,2,4-триазола не соответствовало сниженным значениям его дипольного момента и поляризуемости. В случае графена мы можем сделать вывод, что наличие в структуре 1Н-имидазола более выраженного дипольного момента и двух атомов азота в качестве акцепторов электронной плотности будет приводить к усиленной индукции заряда на поверхности графена и лучшему связыванию. Молекула 1Н-1,2,4-триазола, имеющая более точечное распределение электронной плотности, по-видимому, имеет менее выгодную конфигурацию

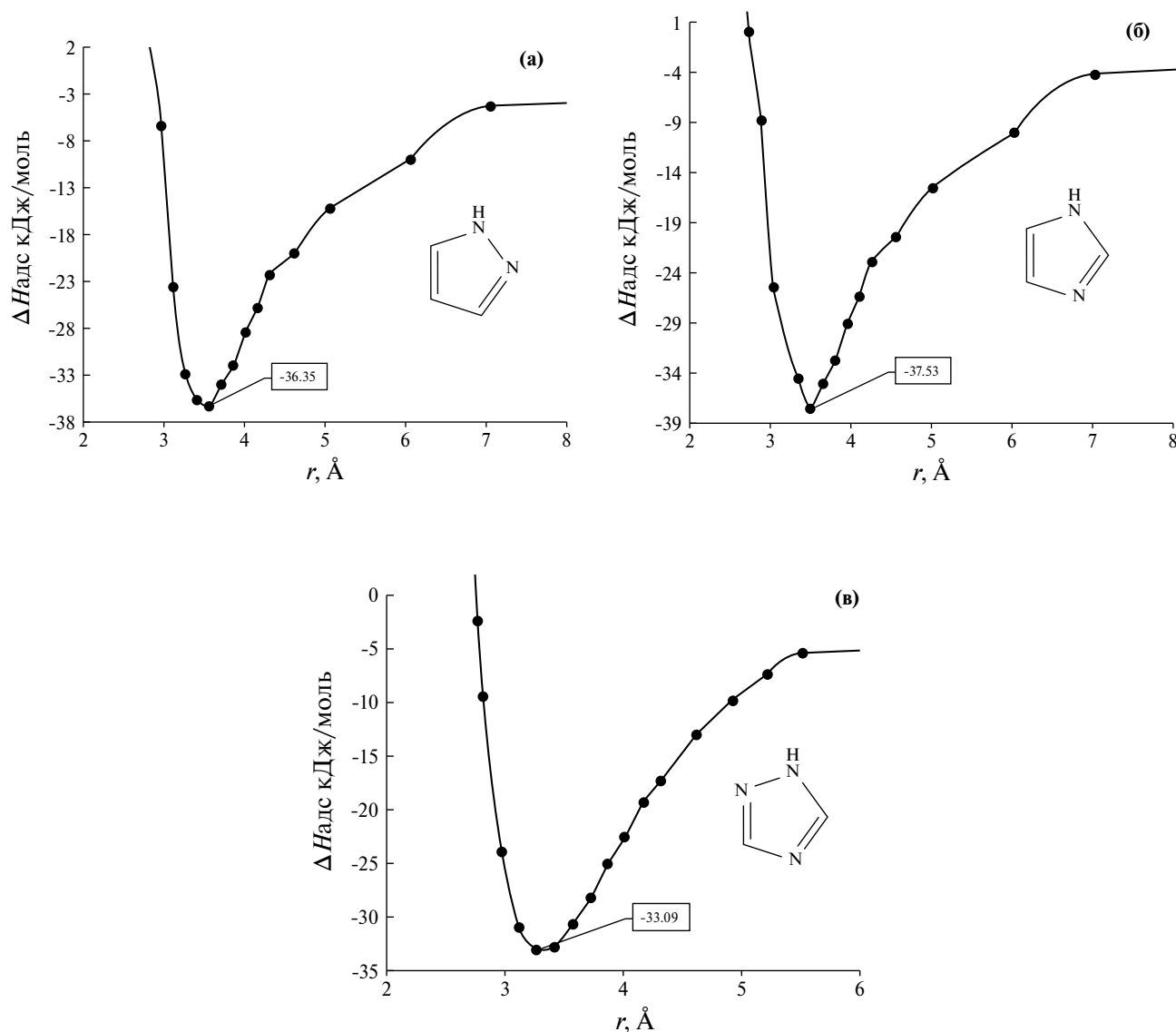


Рис. 3. Потенциалы Леннард-Джонса, рассчитанные для случая адсорбции 1Н-пиразола (а), 1Н-имидазола (б), 1Н-1,2,4-триазола (в) на поверхности графена.

для связывания с графеном за счет появления третьего атома азота. Можно видеть, что для диазолов энергии адсорбции близки к граничным значениям, что говорит о влиянии также и специфических π – π -взаимодействий между ароматическим ядром азота и графеном.

В связи с обнаруженными эффектами адсорбции на графене нами были оценены электронные возмущения путем вычисления разности электронных плотностей в точках минимума потенциалов Леннард-Джонса. Результаты, приведенные на рис. 4, демонстрируют различное влияние электронной структуры каждого азота при связывании с графеном.

Для 1Н-1,2,4-триазола после связывания с графеном характерны наиболее выраженные положительные возмущения, в то время как распределение отрицательного заряда после связывания практически не меняется и дает наименьший отклик в системе. Для 1Н-пиразола также наблюдается асимметричная картина возмущений, однако изменения в распределении отрицательного заряда более существенны, что приводит к усилению удерживания. 1Н-имидазол имеет симметричное распределение плотности и наиболее выраженные изменения, связанные с участием двух атомов азота в индуцировании дипольного момента на поверхности графена. Подобный эффект ранее наблюдался нами для случая адсорбции

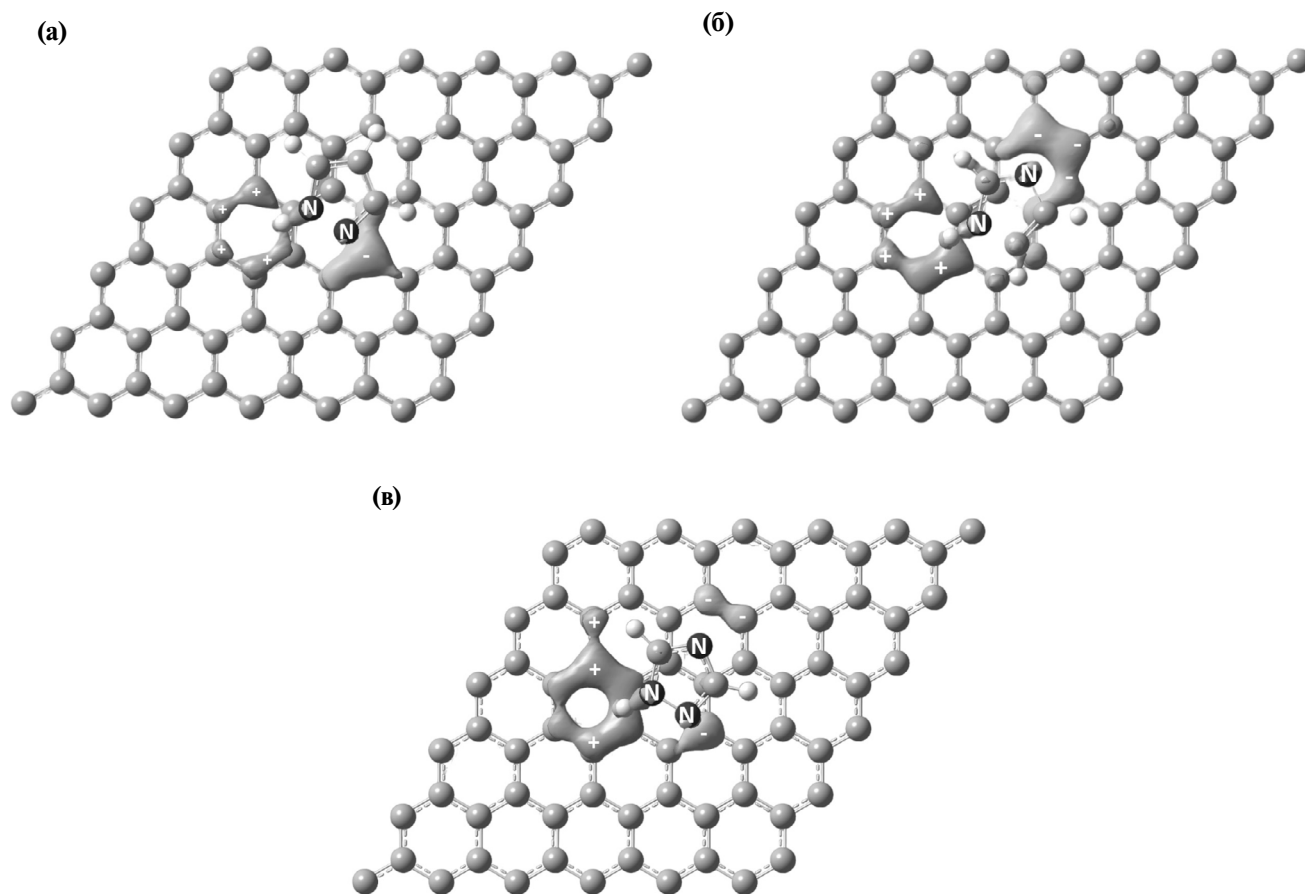


Рис. 4. Трехмерные графические изображения электронных возмущений в системе «X — графен», где X: (а) 1Н-пиразол, (б) 1Н-имидазол, (в) 1Н-1,2,4-триазол. Знаком «+» обозначены положительные возмущения, знаком «-» — отрицательные.

пиридазина [21]. Таким образом, обнаруженные эффекты электронных возмущений качественно подтверждают гипотезу о преобладании неспецифических взаимодействий в ходе адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена адсорбция на графене 1Н-пиразола, 1Н-имидазола и 1Н-1,2,4-триазола с применением ТФП. Распределение атомных зарядов по методу Малликена показало наличие наибольшего дипольного момента в структуре 1Н-имидазола за счет индукционного эффекта смещения электронной плотности, реализуемого азотами в метоположении, и распределение электронной плотности является наиболее выгодным для связывания среди трех азолов. Различия в распределении электронной плотности наблюдаются и после связывания с графеном, что находит выражение в характере возмущений. После построения потенциалов Леннарда-Джонса для всех изученных систем получены энтальпии сорбции

на графене, согласно которым наиболее слабое удерживание демонстрирует 1Н-1,2,4-триазол, а среди изомерных диазолов 1Н-имидазол сильнее сорбируется на поверхности графена. Полученные результаты удовлетворительно соотносятся с литературными данными при учете различий в характере взаимодействия сорбатов с различными неполярными сорбентами. В случае графена необходимо учитывать не только полярность сорбатов, но и электронные эффекты, возникающие в процессе адсорбции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-13-00266).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arora P., Arora V., Lamba H.S. et al.* // *IJPSR*. 2012. V. 3. No 9. P. 2947.
2. *Östman C.E., Colmsjö A.L.* // *Fuel*. 1988. V. 67. March. P. 396.
3. *Kurbatova S.V., Kharitonova O.V., Finkel'shtein E.E.* // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2008. V. 82. No 11. P. 1932–1937. <https://doi.org/10.1134/S003602440811023X>.
4. *Попов М.С., Ульяновский Н.В.* // *Масс-спектрометрия*. 2019. Т. 16. № 3. С. 205. <https://doi.org/10.25703/MS.2019.16.36>.
5. *Киселев А.В., Полотнюк Е.Б., Щербакова К.Д.* // *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 266. С. 892.
6. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Щербакова К.Д.* // *Журн. физ. химии*. 1986. Т. 60. № 6. С. 1329–1343.
7. *Bobyleva M.S., Kiselev A.V., Kulikov N.S. et al.* // *Adsorption Science & Technology*. 1985. V. 2. No 3. P. 165. <https://doi.org/10.1177/026361748500200303>.
8. *Zhuravleva I.L., Krikunova N.I., Golovnya R.V.* // *Rus. Chem. Bulletin*. 1995. V. 44. No 2. P. 300.
9. *Golovnya R.V., Kuz'menko T.E., Zhuravleva I.L.* // *Ibid.* 1999. V. 48. No 4. P. 726.
10. *Zhuravleva I.L., Kuz'menko T.E.* // *Ibid.* 1999. V. 48. No 10. P. 1931.
11. *Golubović J., Protić A., Zečević M. et al.* // *Talanta*. 2012. V. 100. P. 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.071>.
12. *Motta M., Rice J.E.* // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2022. V. 12. No 3. <https://doi.org/10.1002/wcms.1580>.
13. *Tsuneda T.* *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. 1st ed. Tokyo: Springer Tokyo, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54825-6>.
14. *Nakada K., Ishii A.* // *Solid State Communications*. 2011. V. 151. No 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.036>.
15. *Peng B., Chen L., Que C. et al.* // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. No 1. P. 31920. <https://doi.org/10.1038/srep31920>.
16. *Tavassoli Larijani H., Darvish Ganji M., Jahanshahi M.* // *RSC Advances*. 2015. V. 5. No 113. P. 92843–92857. <https://doi.org/10.1039/C5RA16683G>.
17. *Li B., Ou P., Wei Y. et al.* // *Materials*. 2018. V. 11. No 5. P. 726. <https://doi.org/10.3390/ma11050726>.
18. *Qin W., Li X., Bian W.-W. et al.* // *Biomaterials*. 2010. V. 31. No 5. P. 1007–1016. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.10.013>.
19. *Wuest J.D., Rochefort A.* // *Chemical Communications*. 2010. V. 46. No 17. P. 2923. <https://doi.org/10.1039/b926286e>.
20. *Voloshina E.N., Mollenhauer D., Chiappisi L. et al.* // *Chemical Physics Letters*. 2011. V. 510. No 4–6. P. 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.05.025>.
21. *Grinevich O.I., Volkov V.V., Buryak A.K.* // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry. 2022. V. 24. No 48. P. 29712. <https://doi.org/10.1039/d2cp05096j>.
22. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. No 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
23. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 100. No 13. P. 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
24. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // *J. of Chemical Physics*. 2010. V. 132. No 15. P. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
25. *VandeVondele J., Hutter J.* // *Ibid.* 2007. V. 127. No 11. P. 114105. <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.
26. *Goedecker S., Teter M.* // *Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics*. 1996. V. 54. No 3. P. 1703–1710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>.