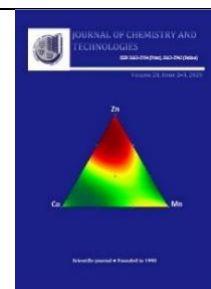




Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544. 653.2

SURFACE PROPERTIES OF LEAD (IV) OXIDE

Tatiana V. Luk'yanenko¹, Nikolai V. Nikolenko¹, Larisa V. Dmitrikova², Anna S. Maslak²,
Alexander B. Velichenko¹

¹Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine

²Dnipropetrovsk Medical Academy, Dnipro, Ukraine

Received 28 June 2020; accepted 16 July 2020, available online 4 November 2020

Abstract

The regularities of adsorption and oxidation of several aromatic and heterocyclic nitrogen- and oxygen-containing hydrocarbons from their aqueous solutions on lead (IV) oxide have been studied. Methods of chemical and molecular mechanics, as well as a correlation approach based on the comparison of adsorption equilibrium with the electronic properties of the adsorbate were used for evaluation. The energies of the occupied orbitals were used as parameters of the correlation between the electronic and adsorption properties of organic molecules. The marginally controlled adsorption mechanism is postulated to interpret the observed correlations for the specific adsorption of organic compounds on low-band PbO₂. As a result of the study, it was found that organic compounds adsorbed or oxidized to lead (IV) oxide are quite selective. The observed effects cannot be explained by differences in chemical composition or, for example, in the degree of hydrophilicity of the test compound. It is established that the regularities of adsorption, oxidation and structural transformations of organic surfactants of compounds on lead oxide can be explained from the same point of view on the basis of orbital interactions of their boundary orbitals. The possibility of gaining the total energy of a system with complete electron transfer from an organic molecule to a PbO₂ cluster model has been studied.

Keywords: adsorption; lead (IV) oxide; heterocyclic hydrocarbons; orbital interactions.

ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛЮМБУМ (IV) ОКСИДА

Тетяна В. Лук'яненко^{1*}, Микола В. Ніколенко¹,
Лариса В. Дмитрікова², Ганна С. Маслак², Олександр Б. Веліченко¹

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, м. Дніпро, 49005 Україна

²ДЗ «Дніпропетровська медична академія», Дніпро, Україна

Анотація

Проведено дослідження закономірностей адсорбції та окиснення ряду ароматичних і гетероциклічних нітроген- і оксигеновмісних вуглеводнів з їх водних розчинів на плюмбум (IV) оксиді. Для оцінки були використані методи хімічної і молекулярної механіки, а також кореляційний підхід, що базується на співставленні адсорбційної рівноваги з електронними властивостями адсорбата. У якості параметрів кореляції між електронними та адсорбційними властивостями органічних молекул були використані енергії зайнятих орбіталей. Гранично-контрольований адсорбційний механізм постулюється для інтерпретації спостережуваних кореляцій для специфічної адсорбції органічних сполук на низькозонному PbO₂. У результаті дослідження було встановлено, що органічні сполуки адсорбуються або окиснюються на плюмбум (IV) оксиді досить вибірково. Ефекти, що спостерігались, не можна пояснити відмінностями в хімічному складі або, наприклад, у ступені гідрофільності досліджуваної сполуки. Встановлено, що закономірності адсорбції, окиснення і структурних перетворень органічних поверхнево-активних речовин на плюмбум (IV) оксиді можна пояснити з однієї точки зору, яка базується на орбітальних взаємодіях їх граничних орбіталей. Вивчено можливість виграшу сумарної енергії системи з повною передачею електронів від органічної молекули на модельний кластер PbO₂.

Ключові слова: адсорбція; плюмбум (IV) оксид; гетероциклічні вуглеводні; орбітальні взаємодії.

*Corresponding author: Tel.: +380677719250; e-mail address: tluk@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082023

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА СВИНЦА

Татьяна В. Лукьяненко^{1*}, Николай В. Николенко¹,
Лариса В. Дмитрикова², Анна С. Маслак², Александр Б. Величенко¹

¹ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина 8, г. Днепро, 49005, Украина

²ГУ «Днепропетровская медицинская академия», Днепро, Украина

Аннотация

Проведено исследование закономерностей адсорбции и окисления ряда ароматических и гетероциклических азот- и кислородсодержащих углеводородов из их водных растворов на диоксиде свинца. Для оценки были использованы методы химической и молекулярной механики, а также корреляционный подход, основанный на сопоставлении адсорбционного равновесия с электронными свойствами адсорбата. В качестве параметров корреляции между электронными и адсорбционными свойствами органических молекул были использованы энергии занятых орбиталей. Предельно контролируемый адсорбционный механизм постулируется для интерпретации наблюдаемых корреляций для специфической адсорбции органических соединений на низкочастотном PbO₂. В результате исследования было установлено, что органические соединения адсорбируются или окисляются на диоксиде свинца весьма избирательно. Наблюдаемые явления нельзя объяснить различиями в химическом составе или, например, в степени гидрофильности исследуемого соединения. Установлено, что закономерности адсорбции, окисления и структурных превращений органических поверхностно-активных веществ на диоксиде свинца можно объяснить с единой точки зрения, основанной на орбитальных взаимодействиях их предельных орбиталей. Изучена возможность выигрыша суммарной энергии системы с полной передачей электронов от органической молекулы на модельный кластер PbO₂.

Ключевые слова: адсорбция; диоксид свинца; гетероциклические углеводороды; орбитальные взаимодействия.

Вступ

У фізиці твердого тіла інтенсивно досліджуються поверхневі властивості напівпровідників [1–4]. Однак, як правило, розглядають процеси адсорбції з газової фази на вакуумованих зразках адсорбентів. У водних розчинах будуть насиченими всі поверхневі стани напівпровідників, а механізм адсорбції молекул адсорбатів може радикально змінитися. Дослідження адсорбції органічних сполук з водних розчинів на адсорбентах з напівпровідниковими властивостями, яким є і плюмбум (IV) оксид, викликає інтерес у зв'язку із застосуванням вказаних матеріалів як каталізаторів окиснення, анодних матеріалів, у хімічних джерелах струму та ін. [5–12].

Плюмбум (IV) оксид широко використовується як активна маса малозношуваних анодів. Має металеву електропровідність і характеризується відносно високою електрокаталітичною активністю при окисненні багатьох органічних речовин. Тому цікавість викликає саме питання адсорбції та окиснення полярних органічних сполук. Адсорбція полярних органічних сполук на плюмбум (IV) оксиді раніше вивчалась авторами [13–15]. Було встановлено, що 1-нафтіламін, бензидін і о,о'-диметоксибензидін необоротно і майже повністю адсорбуються з водних розчинів, піддаючись при цьому хімічним

перетворенням. Також досліджено перебіг хімічних реакцій для ряду ароматичних амінів, спиртів і кислот. У той же час було доведено, що адсорбція бензальдегіда і ацетофенону навпаки, здійснюється без хімічного розкладання, оборотна і відносно слабка (навіть у насичених розчинах повне заповнення оксидної поверхні не досягається). За допомогою авторів [13–14] встановлена можливість адсорбції без окиснення на плюмбум (IV) оксиді пропанола, гексанола і ацетат-іонів. На жаль, характер адсорбційних центрів плюмбум (IV) оксиду залишається неясним. Також не з'ясовані причини селективного окиснення на ньому тих або інших органічних сполук.

Прийнято вважати, що процес окиснення на поверхні твердих фаз повинен супроводжуватися обов'язковою стадією хімічної адсорбції. Продукти окиснення можуть залишатися на поверхні оксиду або десорбуватися у розчин. Вибірковість як хімічної адсорбції, так і окиснювальних взаємодій учасників гетерогенних процесів, на нашу думку, найбільш зручно передбачати на основі порівняння електронної структури твердих реагентів і окиснених органічних сполук. Оскільки саме орбітальна симетрія, ступінь орбітального перекриття, енергія молекулярної орбіталі та електронна густина є загальними параметрами, що визначають результат хімічної взаємодії. Для оцінки

можуть бути використані методи хімічної і молекулярної механіки, а також кореляційний підхід, що базується на співставленні адсорбційної рівноваги з електронними властивостями адсорбата. Можна використовувати два підходи при розгляданні конкретної адсорбції: адсорбція з контролем заряду, коли взаємодія визначається атомними зарядами адсорбата і адсорбенту; а також гранично-контрольована адсорбція, коли граничні орбітальні енергії адсорбату і адсорбенту близькі один до одного. Наприклад теорія збурень застосовувалась для опису питомої адсорбції на твердій поверхні у ряді досліджень [16–21].

У наш час достовірно відомо, що зарядово-контрольована адсорбція характерна для широкозонних полярних адсорбентів. Адсорбція полярних органічних сполук на цих адсорбентах визначається стеричною доступністю і величинами найбільших ефективних зарядів на атомах, що беруть участь у формуванні зовнішніх водневих або координаційних зв'язків. Орбітально-контрольована адсорбція характерна для вузькозонних адсорбентів [16]. Адсорбція органічних сполук на таких адсорбентах контролюється перекиванням граничних орбіталей.

Метою даної роботи є дослідження адсорбції та окиснення ряду ароматичних і гетероциклічних нітроген- і оксигеновмісних вуглеводнів з їх водних розчинів на плюмбум (IV) оксиді за статичних умов.

Експериментальна частина

В експериментах використовували ароматичні та гетероциклічні вуглеводні з різними полярними функціональними групами. Їх вибір як модельних адсорбатів пояснюється можливістю використання спектрофотометричного методу визначення їх концентрацій. Перед використанням органічні сполуки піддавали додатковому очищенню шляхом перегонки або повторної перекристалізації. Водні розчини органічних сполук готували шляхом послідовного розведення. Як фоновий електроліт для забезпечення постійної іонної сили застосовували 0.1 М розчини KCl марок «ч.д.а.».

Адсорбцію органічних сполук вивчено в статичних умовах. Наважку плюмбум (IV) оксиду в кількості 1.00 г вводили в точно виміряний (20.0 мл) об'єм розчину відомої концентрації ($1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л) органічної сполуки, щільно закривали і витримували

протягом години при безперервному струшуванні. Потім розчини відокремлювали від осаду центрифугуванням і по зміні концентрації розчинів розраховували величину адсорбції:

$$G = (c_o - c_p) \frac{V}{m}$$

де G – величина адсорбції; C_0 – початкова концентрація адсорбата; C_p – рівноважна концентрація адсорбата; V – об'єм розчину; m – маса адсорбенту.

Адсорбційну сталу ізотерми Генрі вираховували як відношення величини адсорбції до концентрації органічної речовини після контакту з плюмбум (IV) оксидом.

Концентрації розчинів визначали спектрофотометричним методом з використанням спектрофотометрів СФ-46 і Spесord M40 при довжинах хвиль, що відповідають максимуму довгоохвильової полоси поглинання. Методом «холостого досліду» було розглянуто можливість випаровування легколетких органічних речовин з водних розчинів у процесі адсорбційних вимірювань. Всі вимірювання виконані за кімнатної температури 20 ± 2 °С.

Відтворюваність адсорбційних вимірювань була перевірена паралельними експериментами. Стандартне відхилення для адсорбційних вимірювань не перевищувало 0.25 мкмоль/г.

Квантово-хімічні розрахунки проводилися за допомогою напівемпіричних методів Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO), застосовуючи пакет комп'ютерних програм Molecular Orbital Package (MOPAC), розроблений Дьюаром [22–24].

Рентген-фотоелектронний спектр оксидів був отриманий за допомогою спектрометра Physical Electronics ESCA System 5500 з алюмінієвим монохроматичним джерелом рентгенівського випромінювання 1486.6 eV.

Для оцінки енергій молекулярних орбіталей органічних сполук застосовували вертикальні потенціали іонізації, які визначали методом ультрафіолетової (УФ)-фотоелектронної спектроскопії.

Результати та їх обговорення

Енергії зайнятих орбіталей були використані в якості параметрів кореляції між електронними і адсорбційними властивостями органічних молекул. Гранично-контрольований адсорбційний механізм постулюється для інтерпретації

спостережуваних кореляцій для специфічної адсорбції органічних сполук на низькозонному PbO_2 .

Методами MNDO і PM3 вивчена можливість виграшу у загальній енергії системи при повному перенесенні електронів з органічної молекули на модельний кластер PbO_2 . Показано, що закономірності адсорбції і окиснення органічних сполук на плумбум (IV) оксиді можна пояснити з єдиної точки зору на основі орбітальних взаємодій їх граничних орбіталей.

В результаті дослідження було встановлено, що органічні сполуки адсорбуються або окиснюються на плумбум (IV) оксиді досить вибірково. Ефекти, що спостерігались, не можна пояснити відмінностями в хімічному складі або, наприклад, у ступені гідрофільності досліджуваної сполуки. У зв'язку з гіпотезою про орбітальний контроль таких процесів, отримані дані ми порівнювали з першими вертикальними потенціалами досліджуваної органічної речовини (рис. 1).

Встановлено, що речовини з $I_V < 8.8$ eV окиснювались плумбум (IV) оксидом.

Продукти розкладання бензоїдину і 1-нафтиламіну не поглинали в ультрафіолетових і видимих променях, що може свідчити про їх повне вилучення з розчину. Для таких сполук як N,N-диметиланілін, дифеніламін, М-толуїдин, індол, анілін і 1-нафтол спостерігаються якісні зміни електронних спектрів поглинання розчинів після контакту з плумбум (IV) оксидом.

Адсорбція на PbO_2 або окиснювальна реакція для органічних сполук з $I_V \geq 9$ eV в експериментальних умовах нами не встановлена.

Сполуки з $I_V = 8.2-9$ eV адсорбуються на PbO_2 антибатно значенням їх іонізаційних потенціалів: адсорбційні константи Генрі закономірно зменшуються з ростом потенціалу іонізації. Продовження кривої залежності $k(I_V)$ до потенціалу 7 eV дає значення сталої Генрі $0.1 \text{ dm}^3/\text{g}$, що всього у 4 рази більше, ніж знайдено для 2,8-діметилохіноліну (сполуки з найменшим іонізаційним потенціалом, яка адсорбується на PbO_2 без окиснення у даних експериментальних умовах).

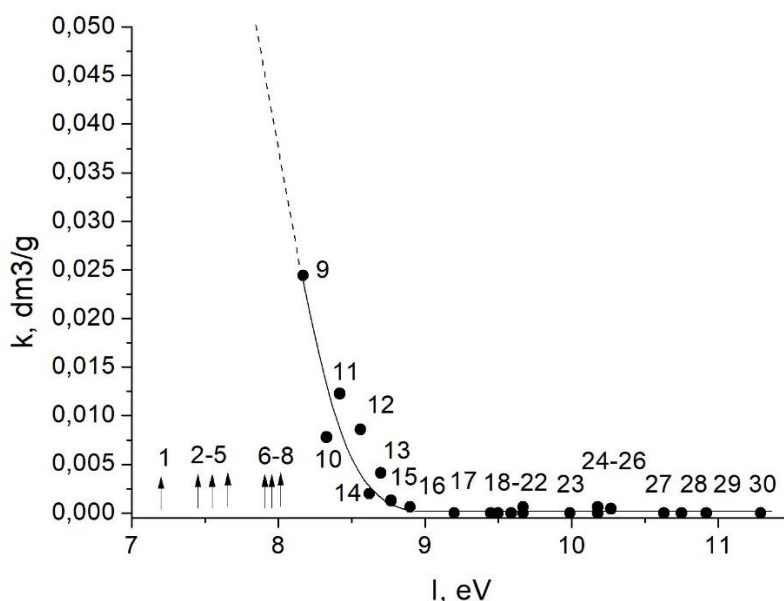


Fig. 1. Comparison of adsorption values of organic compounds on PbO_2 with the first vertical ionization potentials of their molecules: benzidine (1); 1-naphthylamine (2); N, N-diethylaniline (3); diphenylamine (4); m-toluidine (5); indole (6); aniline (7); α -naphthol (8); 2,8-dimethylquinoline (9); p-cresol (10); anisole (11); resorcinol (12); quinoline (13); phenol (14); pyrogallol (15); 2,6-lutidine (16); a-picoline (17); benzamide (18); g-picoline (19); benzoic acid (20); pyridine (21); benzaldehyde (22); nitrobenzene (23); p-nitrobenzoic acid (24); 2,4-dinitrotoluene (25); p-nitrobenzaldehyde (26); 1,3-dinitrobenzene (27); 3,5-dinitrobenzoic acid (28); acrylonitrile (29); nitromethane (30)

Рис. 1. Порівняння значень адсорбційних констант органічних сполук на PbO_2 з першими вертикальними потенціалами іонізації їх молекул: бензидин (1); 1-нафтиламін (2); N,N-диетиланілін (3); дифеніламін (4); м-толуїдин (5); індол (6); анілін (7); α -нафтол (8); 2,8-диметилхінолін (9); п-крезол (10); анізол (11); резорцин (12); хінолін (13); фенол (14); пірогалол (15); 2,6-лутидин (16); а-піколін (17); бензамід (18); g-піколін (19); бензойна кислота (20); піридин (21); бензальдегід (22); нітробензол (23); п-нітробензойна кислота (24); 2,4-динітротолуол (25); п-нітробензальдегід (26); 1,3-динітробензол (27); 3,5-динітробензойна кислота (28); акрилонітрил (29); нітрометан (30)

Для пояснення отриманої залежності $k(\text{IV})$ розглянемо електронну структуру п्लюмбум (IV) оксиду, використовуючи для наочності загальну схему взаємодії орбіталей центрального атома П्लюмбуму з орбіталами октаедрично розташованих атомів, що представлена на рис. 2.

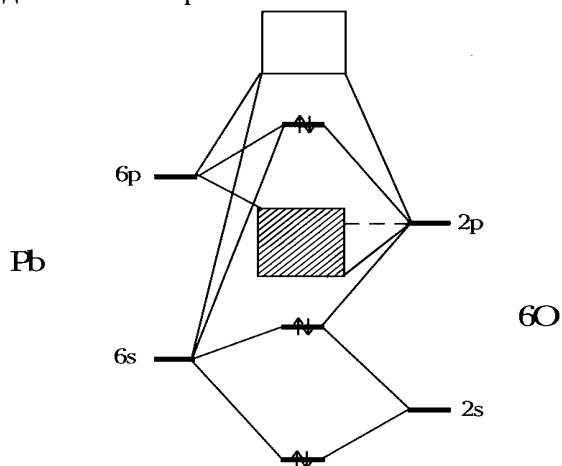


Fig. 2. Schematic diagram of electronic levels of lead dioxide

Рис. 2. Принципова схема електронних рівнів п्लюмбум (IV) оксиду

За цією схемою можна виділити три заповнені зони: $\text{Pb}6p + \text{O}2p$, $\text{Pb}6s + \text{O}2p$, $\text{Pb}6s + \text{O}2s$. Хоча формально атом п्लюмбуму в ступені окиснення +4 має орбітальне наповнення $6s^0 6p^0$, рівень вищої заповненої молекулярної орбіталі (ВЗМО) має переважно $\text{Pb}6p + \text{O}2p$ характер і є σ -зв'язком між атомами П्लюмбуму і Оксигену. Нижче ВЗМО є $\text{O}2p$ - і $\text{O}2s$ -зони, верхня частина яких представлена незв'язаними рівнями $\text{O}2p(n)$. Ці орбіталі характерні для поверхневих станів оксиду, в той час як рівні ВЗМО є менш доступними для адсорбційної взаємодії (амплітуда орбіталі $\text{Pb}6p + \text{O}2p$ на поверхневих атомах оксиду набагато менша, ніж у $\text{O}2p(n)$ -орбіталах). Вакантні електронні рівні, утворюючи в кристалі PbO_2 широку зону провідності, мають $\text{Pb}6s, 6p, 6d$ -характер з невеликою часткою $\text{O}2p$ -рівнів. Рівень нижньої вільної молекулярної орбіталі (НВМО) представлений розпушуючою σ^* -орбітальною зв'язків $\text{Pb}-\text{O}$.

Для підтвердження цієї схеми ми досліджували електронну структуру п्लюмбум (IV) оксиду, провівши квантово-хімічні розрахунки його молекулярної моделі за методом MNDO. Відповідно до кристалографічних даних, координаційне число іонів п्लюмбуму в PbO_2 дорівнює 6, а іонів оксигену – 3. Якщо імітувати поверхневі групи $\equiv\text{PbOH}$ у формі $\text{PbO}_5(\text{OH})^{7-}$ або $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$,

то координаційні числа атомів оксигену не перевищують 2. Тому ми використовували більш складну модель $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$, в якій центральний іон П्लюмбуму оточений шістьма атомами Оксигену з координаційними числами 3 (рис. 3).

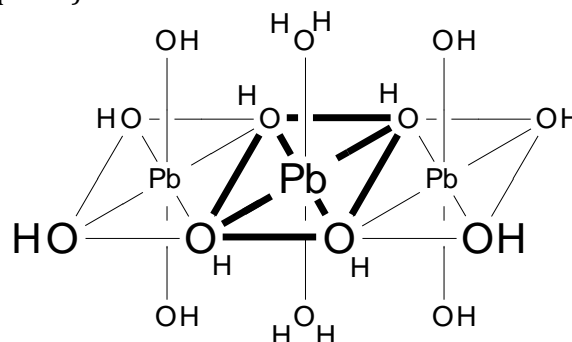


Fig. 3. Model $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$
Рис. 3. Модель $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$

Введення у кластерну модель молекул води дозволило знизити загальний заряд системи до нуля, що зручно для аналізу зарядових і орбітальних взаємодій кластера з «адсорбатом». Як реакційний центр молекулярної моделі розглядали OH -групи, що розташовані на центральному іоні П्लюмбуму. Після повної оптимізації геометричних розмірів кластеру за методом MNDO за умови максимальної симетрії кластера є довжина зв'язків $\text{Pb}-\text{O}$ складала 0.220 нм (для порівняння, у кластері $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ $R_{\text{Pb}-\text{O}} = 0.213$ нм, у $\text{Pb}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ – 0.236 нм). Обчислені величини енергій граничних орбіталей кластера $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ склали -5.67 еВ для НВМО і -9.91 еВ для ВЗМО.

Згідно з розрахунками, ефективний заряд атомів Оксигену в кластері дорівнює (у одиницях заряду електрона) -0.381 , а атома П्लюмбуму -0.925 . За даними автора [18], який розрахував ефективні заряди атомів PbO_2 на основі експериментальних даних про хімічний зсув енергії зв'язку в рентгеноелектронному спектрі оксиду, ефективний заряд атома П्लюмбуму дорівнює 0.93, а атома Оксигену – -0.46 . Слід враховувати, що для поверхневих OH -груп величина заряду атомів Оксигену знижується. Таким чином, можна припустити, що модель $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ повинна досить добре імітувати зарядові взаємодії на поверхні п्लюмбум (IV) оксиду.

З метою експериментального дослідження структури електронної будови п्लюмбум (IV) оксиду досліджено його рентген-фотоелектронні спектри [18]. На рис. 4 представлена валентна область спектра PbO_2 , в якій спостерігаються дві окремі смуги емісії

електронів із середньою енергією зв'язку 3 і 9 еВ, нижче рівня Фермі оксиду.

За розрахунками перша смуга може бути описана як результат видалення електронів з $Pb6p + O2p$ и $O2p(n)$ -рівнів. Очевидно, і виражене плече на смузі фотоемісії при $4 \div 5$ еВ підтверджує цей висновок, оскільки

розглянуті електронні рівні мають різний перетин фотоіонізації. Щодо вакуумного рівня енергії зв'язку $Pb6p + O2p$ и $O2p(n)$ -орбіталей, в умовах газової фази її значення складають відповідно 9 і $10 \div 11$ еВ, тоді як, відповідно до [25], різниця між енергією зв'язку в газі і твердій фазі PbO_2 є 5,9 еВ.

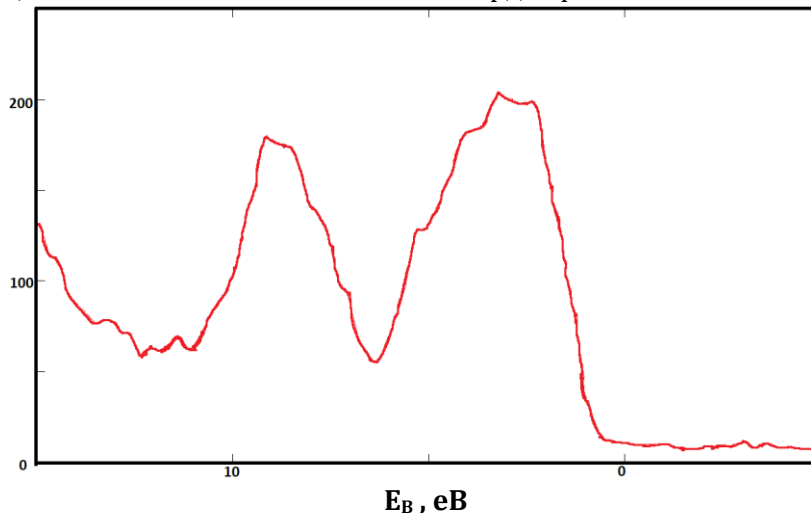


Fig. 4. The valence region of the X-ray photoelectron spectrum of PbO_2
Рис. 4. Валентна область рентгенівського фотоелектронного спектра PbO_2

Дослідження електронних спектрів, що характеризують поверхню плюмбум (IV) оксиду показали, що найдовша хвиля поглинання знаходиться при 15000 cm^{-1} (~ 1.9 еВ). Тому умовна енергія $\epsilon_{\text{НВМО}}^*$ PbO_2 складає приблизно 7 еВ. Відносно низьке розташування рівня НВМО оксиду сприяє його взаємодії з зайнятими МО молекул адсорбатів. При цьому можлива повна передача електронів, що призводить до окиснення адсорбованих молекул.

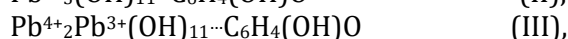
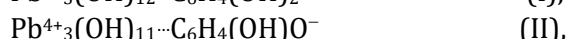
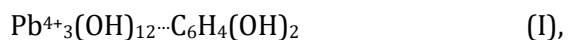
Таким чином, закономірності процесів адсорбції поверхнево-активних речовин на PbO_2 у розчинах різного складу можна пояснити згідно з теоретичними та експериментальними дослідженнями наступним чином:

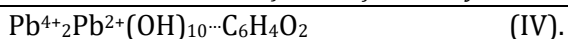
- адсорбція та окиснення на плюмбум (IV) оксиді органічних поверхнево-активних сполук з $I_V < 9$ еВ може бути пов'язане із взаємодією їх ВЗМО з σ^* -орбіталами оксиду;

- адсорбція органічних поверхнево-активних молекул шляхом взаємодії їх нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) з окупованими електронними рівнями оксиду не представляється можливою через недоступність σ -орбіталі останнього і відносно низьке розташування $O2p(n)$ -рівнів.

З метою теоретичного дослідження можливості орбітальної взаємодії з повною передачею електрона від адсорбованої

молекули до поверхні адсорбента методами MNDO розраховані міжмолекулярні комплекси кластеру плюмбум (IV) оксиду з гідрокіноном і продукт його окиснення. За експериментальними даними гідрокінон, молекули якого характеризуються іонізаційним потенціалом 8.2 еВ, відносно швидко окиснюється плюмбум (IV) оксидом. Можливість окиснення гідрокінона в рамках теорії вакантних молекулярних орбіталей можна пояснити відносно близьким розташуванням рівнів граничних орбіталей його молекул і оксиду. Повний теоретичний розрахунок процесу переносу електронів і перетворення структури молекули досить трудомісткий і вимагає великої кількості обчислювальних робіт. Як правило, для великих систем розраховують лише окремі області поверхні потенційної енергії хімічної реакції. Ми розраховували ряд кінцевих станів системи, без визначення структури перехідних комплексів і енергій активації окремих етапів адсорбції та окиснення. Метою розрахунків було підтвердження гіпотези про можливість виграшу сумарної енергії системи з повною передачею електронів від органічної молекули до кластера. Досліджено наступні молекулярні комплекси:





На рис. 5 наведено результати розрахунку ентальпії утворення міжмолекулярних комплексів в залежності від відстані між центральним атомом кластера і атомом Оксигена в гідроксиді.

Встановлено, що іон OH^- найбільш тривко тримається поблизу від катіона пльумбу (IV). Однак, приєднання до нього іону Гідрогену, який відбувається, наприклад, при протонізації поверхневих PbOH -груп у водних розчинах, різко змінює форму кривої потенційної енергії, оскільки утворена молекула води тримається значно слабкіше: мінімальна на кривій $\Delta H(R)$ і складає тільки 3 ккал/моль. Як відомо, метод MNDO може некоректно описати структури та рівноваги комплексів з водневими зв'язками. У цьому випадку рекомендується використовувати модифікації цього метода AM1 і PM3, в яких здійснюється необхідна корекція розрахункових формул. Проведені розрахунки методом PM3 показали, що молекула води також досить слабо взаємодіє з кластером: мінімум на кривій $\Delta H(R)$ складає 4.5 ккал/моль. Факт низької міцності з'єднання молекули води з кластером стає зрозумілим при розгляді орбітальних взаємодій між H_2O і кластером.

Енергія граничних орбіталей молекул води і кластера дуже різні, і тому міцність їх з'єднання визначається тільки зарядом зчеплення.

Взаємодія аніону гідроксидону із центральним іоном кластера – Пльумбомом (структура (II)) визначається більш широким мінімумом на потенціальній кривій 2 (рис. 5) із приростом енергії у 11.6 ккал/моль. Коли електрон передається від аніону до кластера, два непарних електрона з'являються на граничній орбіталі системи. Формально ця система може бути описана структурою (III), в якій з'являються тривалентні іони пльумбу. Розрахунки свідчать про можливість виграшу енергії системи у разі розпаровування електронів, але на кривій 3 (рис. 5) $\Delta H(R)$ немає мінімуму, що вказує на нестабільність структури (III). Передача другого електрона і формування двовалентного іону Пльумбу була змодельована структурою (IV), в якій радикал гідроксидону перетворюється на молекулу хінона. Реорганізація гідроксидону в хінон не вимагає багато енергії через близькість їх структур. Встановлено, що хінон

не може залишатися в кластері, тому що немає мінімуму на потенційній кривій.

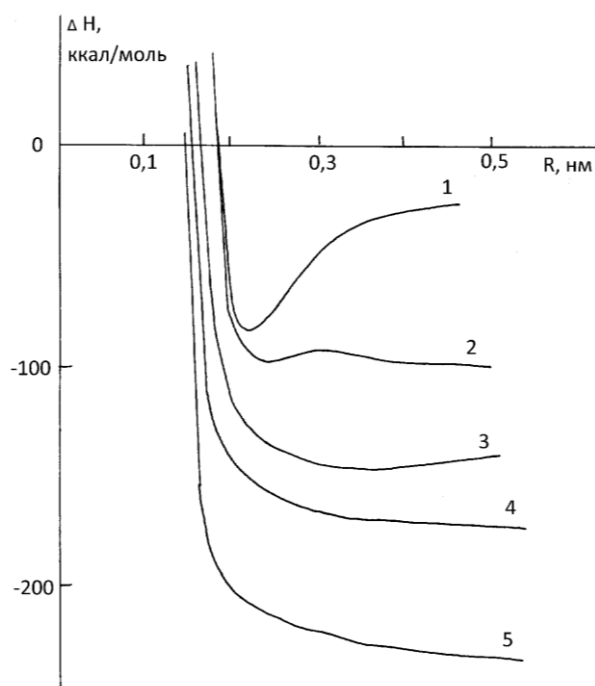


Fig. 5. Dependence of the enthalpy of formation of a molecular model on the interatomic distance along the Z axis between the Central Pb atom in the cluster $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11}$ and the reacting particle: $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{OH}^-$ (1); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{12} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$ (3); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{3+}(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$ (4); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{2+}(\text{OH})_{10} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (5)

Рис. 5. Залежність ентальпії утворення молекулярної моделі від міжатомної відстані вдовж осі Z між центральним атомом Pb у кластері $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11}$ і реагуючої частинки: $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{OH}^-$ (1); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{12} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$ (3); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{3+}(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$ (4); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{2+}(\text{OH})_{10} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (5)

Припускаючи, що в реальних умовах молекули хінону і радикальні гідроксидні частинки також слабо тримаються на поверхні пльумбу (IV) оксиду, повинні спостерігатися процеси їх виділення в об'ємі розчину. Цей висновок добре відповідає експериментальним даним, згідно з якими при адсорбції гідроксидону в розчині накопичуються продукти його окиснення.

Слід зазначити, що в розрахунках не враховували реорганізацію кластера, яка повинна відбуватися через появу в його складі двовалентного Пльумбу. Як відомо, іони Pb^{2+} в оксидах PbO і Pb_3O_4 мають координаційні числа, відповідно, 4 і 3 та структури тригональної і тетрагональної пірамід. Моделювання зсуву центрального іона Пльумбу в кластері по осі Z показало, що система при цьому переходить у новий стан з виграшем в енергії. Мінімум на потенційній

кривій досягається при зміщенні іона Pb^{2+} на 0.087 нм.

Таким чином, модельні розрахунки вказали на можливість виграшу енергії у системі при переході електрона від органічної молекули до плюмбум (IV) оксиду. Цей висновок відповідає експериментальним даним про окиснення при адсорбції на PbO_2 сполук із потенціалами іонізації меншими за 8.2. На закінчення ми відзначимо, що з термодинамічної точки зору приріст в енергії хімічної трансформації в адсорбційній системі може бути представлена як сума ряду компонентів:

$$\Delta G_{\text{експ}} = \Delta G_{\text{іст}} - \Delta G_{\text{реорг.ОВ}} - \Delta G_{\text{реорг.}PbO_2},$$

де $\Delta G_{\text{експ}}$ – експериментально спостережуваний приріст енергії хемосорбції;

$\Delta G_{\text{іст}}$ – «істинна» вільна енергія взаємодії адсорбенту з адсорбатом;

$\Delta G_{\text{реорг.ОВ}}$, $\Delta G_{\text{реорг.}PbO_2}$ – енергії реорганізації електронних структур, відповідно органічної молекули і плюмбум (IV) оксиду.

Енергія реорганізації визначається структурою молекули, яка адсорбується, та реакційних центрів поверхні адсорбенту. Наприклад, при видаленні двох електронів з молекули гідрокінону, відновлення бензолу у складі хіноїдної структури не вимагає значного руху атомів молекули, оскільки достатньо відокремити іони Гідрогену і незначно змінити між'ядерні відстані для досягнення рівноважної структури молекули хінону. Окиснення молекули, наприклад, фенолу, навпаки, має вимагати значних енергетичних витрат на реорганізацію її структури, бо хіноїдна структура не формується, а окиснення ОН-групи до $-COH$ вимагає «визволення» атома Карбону з бензольного кільця.

Аналогічна ситуація також складається і для адсорбенту. Катіони Плюмбуму в оксиді, беручи електрони і змінюючи ступінь окиснення, а також і власні розміри (радіус Pb^{4+} складає 0.076, а Pb^{2+} – 0.126 нм), викликають збурення з боку свого оточення, оскільки у своїй новій структурі стан рівноваги кристалічної комірки повинен відрізнятися. Оскільки плюмбум (IV) оксид має відносно добру електропровідність, електрон може передаватися до сусідніх катіонів, що призведе до реорганізації оксиду не в точці контакту з молекулою адсорбата, але на його «периферії», де енергетична вартість реорганізації менша. На багатьох прикладах адсорбції молекул з газової фази переконливо

доведено реконструкцію адсорбційної поверхні через адсорбенти.

Висновки

Таким чином, значення енергії незайнятих і зайнятих орбіталей адсорбата та адсорбенту корисні для прогнозування їх адсорбційної здатності.

Орбітально-керований адсорбційний механізм пояснює всі набори спостережуваних кореляцій щодо окиснення та специфічної адсорбції органічних сполук на PbO_2

Bibliography

- [1] Electrodeposition of PbO_2 - ZrO_2 composite materials / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2008. – Vol. 44, № 11. – P. 1251-1256.
- [2] SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO_2 films / R. Amadelli, L. Armelao, E. Tondello [et al.] // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 142, № 1. – P. 200-203.
- [3] Electrodeposition of composite PbO_2 - TiO_2 materials from colloidal methanesulfonate electrolytes / V. Knysh, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2017. – Vol. 21, № 2. – P. 537-544.
- [4] Amadelli R. Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes / R. Amadelli, A. Velichenko // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2001. – Vol. 66, № 11-12. – P. 834-845.
- [5] Danilov F. I. Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction / F. I. Danilov, A. B. Velichenko // Electrochimica Acta. – 1993. – Vol. 38, № 2-3. – P. 437-440.
- [6] ORR electrocatalysis on Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} -doped manganese(IV) oxides / G. Sokolsky, L. Zudina, E. Boldyrev [et al.] // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, № 4. – P. 1097-1102.
- [7] Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review / R. Vargas, C. Borrás, D. Mendez [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2016. – Vol. 20. – P. 875-893.
- [8] Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review / M. Krishna, E. J. Fraser, R. G. A. Wills, F. C. Walsh // J. Energy Storage. – 2018. – Vol. 15. – P. 69-90.
- [9] Fabrication of Ga_2O_3 - PbO_2 electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes / H. Du, G. Duan, N. Vang [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2018. – Vol. 22, №12. – P. 3799-3806.
- [10] Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode / J. Pereyra, M. V. Martinez, C. Barbero [et al.] // J. Compos. Sci. – 2019. – Vol. 3. – P. 1-14.
- [11] Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2 - SnO_2 anodes prepared by sol-gel process / I. Pouladvand, S. K. Asl, M. G. Hoseini, M. Rezvani // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2019. – Vol. 89. – P. 553-561.
- [12] Li X. Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO_2

- electrode / X. Li, H. Xu, W. Yan // *J. Alloy Compd.* – 2017. – Vol. 718. – P. 386–395.
- [13] Nechayev, Y. A. An adsorption mechanism for supergene gold accumulation / Y. A. Nechayev, N. V. Nikolenko // *Geochemistry International.* – 1988. – Vol. 25, № 11. – P. 52–56.
- [14] Adsorption of toluene-3,4-dithiol on silver islands investigated by surface-enhanced / J. Plaickner, Eu. Speiser, S. Chandola [et al.] // *Raman spectroscopy.* – 2020. – Vol. 51, №5. – P. 794–788.
- [15] Lee, E. M. Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Metal Oxide Surfaces: Surface Charge Adjustment and Competition Effects / E. M. Lee, L. K. Koopal // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1996. – Vol. 177, №2. – P. 489–478.
- [16] Nikolenko N. V. The surface properties of calcite: An adsorption model with orbital control / N. V. Nikolenko // *Adsorption Science and Technology.* – 2001. – Vol. 19, № 3. – P. 237–244.
- [17] Nikolenko N. V. Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite / N. V. Nikolenko, E. E. Esajenko // *Adsorption Science and Technology.* – 2005. – Vol. 23, № 7. – P. 543–553.
- [18] Quantum size effects in the reflection of slow electrons from thin films / R. L. Park, B. T. Jonker, H. Iwasaki, Q.-G. Zhu // *Applications of Surface Science.* – 1985. – Vol. 22–23. – P. 1–13.
- [19] Difference in adsorption properties of Fe(III), Mo(VI) oxides and Fe(II) molybdate as a cause of high selectivity of methanol oxidation on iron molybdate catalyst / N. V. Nikolenko, Yu. V. Kalashnikov, A. O. Kostyniuk [et al.] // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – № 3. – P. 35–45.
- [20] Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory / K. Amakawa, Yu. Wang, J. Kroehnert [et al.] // *Molecular Catalysis.* – 2019. – Vol. 478. – P. 110–118.
- [21] Kinetics of 1-dodecanethiol Desulfurization by Reactive Adsorption on MgO/dolomite / S. Constantin, M. Bombos, R. Doukeh [et al.] // *Revista de Chimie.* – 2018. – Vol. 12, № 69. – P. 3439–3444.
- [22] AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model / M. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 3902–3909.
- [23] Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method / J. J. Stewart // *J. Computational Chem.* – 1989. – V. 10, № 2. – P. 209–220.
- [24] Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications / J. J. Stewart // *J. Computational Chem.* – 1989. – V. 10, № 2. – P. 221–264.
- [25] Selective adsorption and decomposition of pollutants using RGO-TiO₂ with optimized surface functional groups / Yu. Sun, Ya. He, B. Tang [et al.] // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 8. – P. 32002–31996.
- [3] Knysh, V., Luk'yanenko, T., Shmychkova, O., Amadelli, R., Velichenko, A. (2017). Electrodeposition of composite PbO₂-TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. *J. Solid State Electrochem.*, 21 (2), 537–544. doi:10.1007/s10008-016-3394-1
- [4] Amadelli, R., Velichenko, A. (2001). Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes. *J. of the Serbian Chem. Society*, 66(11-12), 835–845. doi:10.2298/jsc0112835a
- [5] Danilov, F. I., Velichenko, A. B. (1993). Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction. *Electrochim. Acta*, 38(2-3), 437–440. doi:10.1016/0013-4686(93)85162-R
- [6] Sokolsky, G., Zudina, L., Boldyrev, E., Miroshnikov, O., Gauk, N., Kiporenko, O. Ya. (2018). ORR electrocatalysis on Cr³⁺, Fe²⁺, Co²⁺-doped manganese(IV) oxides. *Acta Phys. Polonica A*, 133(4), 1097–1102. doi:10.12693/APhysPolA.133.1097
- [7] Vargas, R., Borrás, C., Méndez, D., Mostany, J., Scharifker, B. R. (2016). Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review. *J. Solid State Electrochem.*, 20, 875–893. doi:10.1007/s10008-015-2984-7
- [8] Krishna, M., Fraser, E. J., Wills, R. G. A., Walsh, F. C. (2018). Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *J. Energy Storage*, 15, 69–90. doi:10.1016/j.est.2017.10.020
- [9] Du, H., Duan, G., Vang, N., Liu, J., Tang, Y., Pang, R., Chen, Y., Wan, P. (2018). Fabrication of Ga₂O₃-PbO₂ electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes. *J. Solid State Electrochem.*, 22(12), 3799–3806. doi:10.1007/s10008-018-4082-0
- [10] Pereyra, J., Martínez, M. V., Barbero, C., Bruno, M., Acevedo, D. (2019). Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode. *J. Compos. Sci.*, 3, 1–14. doi:10.3390/jcs3010014
- [11] Pouladvand, I., Asl, S. K., Hoseini, M. G., Rezvani, M. (2019). Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂-SnO₂ anodes prepared by sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 89, 553–561. doi:10.1007/s10971-018-4887-4
- [12] Li, X., Xu, H., Yan W. (2017). Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO₂ electrode. *J. Alloy Compd.*, 718, 386–395. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.147
- [13] Nechayev, Y. A., Nikolenko, N. V. (1988) An adsorption mechanism for supergene gold accumulation. *Geochem. Internat.*, 25(11), 52–56.
- [14] Plaickner, J., Speiser, Eu., Chandola S., Esser, N., Singh Dh. (2020) Adsorption of toluene-3,4-dithiol on silver islands investigated by surface-enhanced. *Raman spectroscopy*, 51(5), 788–794. doi:10.1002/jrs.5843
- [15] Lee, E. M., Koopal L. K. (1996). Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Metal Oxide Surfaces: Surface Charge Adjustment and Competition Effects. *J. Coll. and Interf. Science*, 177(2), 478–489. doi:10.1006/jcis.1996.0061
- [16] Nikolenko, N. V. (2001) The surface properties of calcite: An adsorption model with orbital control. *Ads. Science and Techn.*, 19(3), 237–244. doi:10.1260/0263617011494123
- [17] Nikolenko, N. V., Esajenko, E. E. (2005). Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite. *Ads.*

References

- [1] Velichenko, A. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Devilliers, D., Danilov, F. I. (2008). Electrodeposition of PbO₂-ZrO₂ composite materials. *Rus. J. of Electrochem.*, 44(11), 1251–1256. doi:10.1134/S1023193508110098
- [2] Amadelli, R., Armelao, L., Tondello, E., Daolio, S., Fabrizio, M., Pagura, C., Velichenko, A. (1999). SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO₂ films. *Appl. Surf. Science*, 142(1), 200–203. doi:10.1016/S0169-4332(98)00707-7

- Science and Techn.*, 23(7), 543-553. doi: [10.1260/026361705775212466](https://doi.org/10.1260/026361705775212466)
- [18] Park, R. L., Jonker, B. T., Iwasaki, H., Zhu Q.-G. (1985). Quantum size effects in the reflection of slow electrons from thin films. *Appl. Surf. Science*, 22-23, 1-13. doi: [10.1016/0378-5963\(85\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90031-5)
- [19] Nikolenko, N. V., Kalashnikov, Yu. V., Kostyniuk, A. O., Poloz, A. Yu., Aksenenko E. V. (2019). Difference in adsorption properties of Fe(III), Mo(VI) oxides and Fe(III) molybdate as a cause of high selectivity of methanol oxidation on iron molybdate catalyst. *Vopr. Khimii i Khim. Tekhn.*, 3, 35-45. doi: [10.32434/0321-4095-2019-124-3-35-45](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-35-45)
- [20] Amakawa, K., Wang, Yu., Kroehnert, J., Schlögl, R., Trunschke, A. (2019). Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory. *Mol. Catalysis*, 478, 110-118. doi: [10.1016/j.mcat.2019.110580](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110580)
- [21] Constantin, S., Bombos, M., Doukeh, R., Vasilevici, G., Matei, V. (2018). Kinetics of 1-dodecanethiol Desulfurization by Reactive Adsorption on MgO/dolomite. *Revista de Chimie*, 69(12), 3439-3444. doi: [10.37358/RC.18.12.6765](https://doi.org/10.37358/RC.18.12.6765)
- [22] Dewar, M. J., Zebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart J. J. P. (1985). AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(13), 3902-3909. doi: [10.1021/ja00299a024](https://doi.org/10.1021/ja00299a024)
- [23] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method. *J. Computational Chem.*, 10(2), 209-220. doi: [10.1002/jcc.540100208](https://doi.org/10.1002/jcc.540100208)
- [24] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications. *J. Computational Chem.*, 10(2), 221-264. doi: [10.1002/jcc.540100209](https://doi.org/10.1002/jcc.540100209)
- [25] Sun, Yu., He, Ya., Tang, B., Wu, Zh., Tao, Ch., Ban, J., Jiang, L., Sun, X. (2016). Selective adsorption and decomposition of pollutants using RGO-TiO₂ with optimized surface functional groups. *RSC Advances*, 8(56), 31996-32002 doi: [10.1039/C8RA05345F](https://doi.org/10.1039/C8RA05345F)