

Ю.В. Гребельна<sup>1</sup>, Є.М. Дем'яненко<sup>1</sup>, М.І. Терещ<sup>1</sup>, Ю.І. Семенцов<sup>1,2</sup>, В.В. Лобанов<sup>1</sup>,  
А.Г. Гребенюк<sup>1</sup>, В.С. Куць<sup>1</sup>, С.В. Журавський<sup>1</sup>, О.В. Хора<sup>1</sup>, М.Т. Картель<sup>1</sup>

## Квантово-хімічні дослідження взаємодії частково окиснених графеноподібних площин між собою

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, Київ, Україна, [teretsmariya@gmail.com](mailto:teretsmariya@gmail.com)  
<sup>2</sup>Нінбо технологічний університет, Нінбо, Китай

Методами квантової хімії з'ясовані енергетичні ефекти взаємодії частково окиснених графеноподібних площин між собою і їхня залежність від природи оксигенвмісних функціональних груп, які наявні в них, а також від розмірів самих графеноподібних площин. Встановлено, що найбільш термодинамічно ймовірною є реакція між гідроксильною і альдегідною групами двох взаємодіючих графеноподібних площин незалежно від їхніх розмірів. Найменш термодинамічно ймовірною є реакція між двома карбоксильними групами різних графеноподібних площин. Для створення нанокомпозитів при взаємодії графеноподібних площин між собою, необхідно щоб у складі графеноподібних площин були наявні гідроксильні і альдегідні групи.

**Ключові слова:** окиснені графеноподібні площини, хімічна реакція, пірен, коронен, метод теорії функціонала густини, кластерне наближення.

Подано до редакції 22.01.2023; прийнято до друку 16.05.2023.

### Вступ

Створення  $sp^2$ -гібридизованих вуглець-вуглецевих композиційних наноматеріалів перспективний напрямок сучасної науки [1–4]. Нанокомпозити з наперед заданими властивостями, як свідчать літературні дані, можна створювати найрізноманітнішими способами, зокрема при взаємодії  $sp^2$ -гібридизованих вуглецевих матеріалів з неорганічними сполуками та металами [5–6], з полімерами [7, 8], а також з низькомолекулярними органічними речовинами [9, 10]. Також, при отриманні нових  $sp^2$ -гібридизованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів з унікальними властивостями останнім часом використовують попередньо функціоналізовані вуглецеві матеріали [11–14], зокрема, частково окиснені форми графену [15–16]. Одним із перспективних способів створення вуглецевих нанокомпозитів представлено в роботі [17], суть його полягає у виготовленні великомасштабних графенових листів при

диспергуванні графенових частинок з певними функціональними групами в органічних розчинниках.

Інший підхід щодо експериментального створення вуглецевих нанокомпозитів базується на так званому зшиванні графенових листів [18–20], тобто на ковалентній взаємодії різних графеноподібних площин (ГП). Зокрема, в роботі [21] навіть запропонована концепція так званої конформаційної інженерії, яка полягає в конструюванні нових композитів з листів окисненого графену. В роботі [22] повідомлялось, що дегідратація, наприклад, шляхом вакуумного сушіння водного розчину оксиду графену (GO), викликає незворотне самодовільне зшивання його листів. Зневоднені плівки GO зберігають структурну цілісність у воді, і вони більше не можуть повторно розпадатися на окремі шари після перемішування. На двошаровому рівні після дегідратації фіксуються складені листи GO, які разом не роз'єднуються навіть після обробки ультразвуком. Спектроскопічні дослідження підтверджують утворення нових

хімічних зв'язків, припускаючи реакцію конденсації-етерифікації між листами GO.

Для з'ясування особливостей створення нових вуглецевих нанокмполімерів успішно використовують методи комп'ютерного моделювання, зокрема розрахункові схеми квантової хімії [23–26], а також молекулярної динаміки [27–29].

Відомо, що процес створення композиційного матеріалу на основі терморозширеного графіту (ТРГ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) полягає в одночасній деагломерації ВНТ й інтеркалюванні природного графіту [30]. Таку процедуру можна проводити в двох варіантах: електрохімічне (анодне) або хімічне окиснення. В попередніх наших роботах [31–33] показано, що процес створення вуглецевого нанокмполімеру ТРГ-ВНТ відбувається наступним чином: окиснений до першої стадії графіт гідролізували, відмивали до нейтрального рН, висушували та термообробляли за температури ~1000°C у газовій горизонтальній промисловій печі. Далі одержаний порошок нанокмполімеру ТРГ прокатували на горизонтальних валках. Було припущено, що утворення  $sp^2$ -гібридизованих вуглець-вуглецевих композитів пов'язане не лише з дією фізичних чинників (тиск, температура) на вихідний матеріал, а також відбувається хімічна взаємодія окремих частково окиснених ГП між собою. Оскільки на поверхні частково окиснених вуглецевих графенових матеріалів наявні різні Оксигенвмісні функціональні групи, які здатні проявляти значну хімічну активність [34]. Але залишається невідомим, яким чином можливе ковалентне зв'язування ГП при утворенні  $sp^2$ -гібридизованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Тому, метою роботи було – методами квантової хімії з'ясувати енергію взаємодії частково окиснених графеноподібних площин між собою і вплив на цю характеристику

природи функціональних груп, які наявні в окиснених ГП.

## I. Об'єкти і методи розрахунку

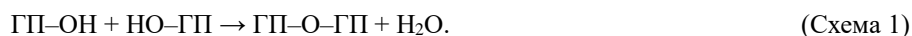
Як моделі частково окиснених ГП розглянуто поліароматичні молекули пірену з різними функціональними групами на їх периферії, при цьому функціональні групи вибирались так щоб атом Карбону біля них мав різну ступінь окиснення, найменшу біля гідроксильної групи (рис. 1, а, з, е), більшу – в карбонільній (рис. 1, б, д, з), і найбільшу – в карбоксильній (рис. 1, в, е, ж).

Крім того, для врахування розмірного ефекту ГП на енергетичні параметри досліджуваних реакцій, були задіяні графеноподібні площини брутто-складом  $C_{24}H_{12}$  (коронен) (рис. 1, з-е), та  $C_{42}H_{16}$  (рис. 1, е-ж).

Розрахунки проводились за допомогою програми GAMESS (US) [35] в межах теорії функціонала густини (DFT) з функціоналом B3LYP [36, 37] і базисним набором 6-31G(d,p), з врахуванням дисперсійної поправки Грімме - D3 [38, 39]. Даний метод розрахунку непогано себе зарекомендував при моделюванні графеноподібних кластерів [40].

## II. Результати та їхнє обговорення

Перша із розглянутих реакцій полягає у взаємодії ГП з гідроксильною групою на периферії з такою ж графеноподібною площиною (рис. 2). При цьому відбувається взаємодія двох гідроксильних груп різних ГП з виділенням молекули води і утворенням продукту реакції, в якому ГП ковалентно зв'язані між собою кисневим містком. Дану реакцію можна зобразити схемою 1:



Згідно (схеми 1) атом водню однієї гідроксильної групи (рис. 2, а) взаємодіє з атомом кисню іншої гідроксильної групи (рис. 2, б), внаслідок чого зв'язок між атомами С-О останньої групи розривається і утворюється молекула води (рис. 2, з), а атом кисню іншої гідроксильної групи утворює ковалентний

зв'язок з атомом вуглецю другої ГП. Таким чином утворюється продукт (рис. 2, в), який складається з двох хімічно зв'язаних ГП площин за допомогою кисневого містка.

Енергетичний ефект реакції розраховувався за формулою (1):

$$\Delta E_{\text{react}} = [E_{\text{tot}}(\text{ГП-О-ГП}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})] - 2 E_{\text{tot}}(\text{ГП-ОН}), \quad (1)$$

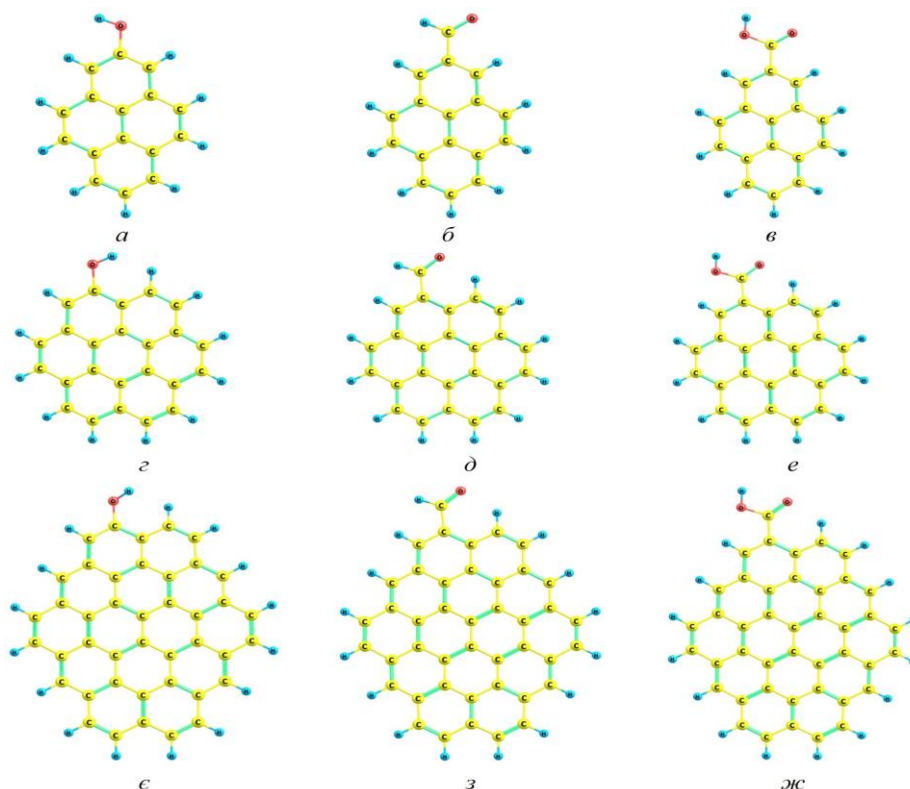
де  $E_{\text{tot}}(\text{ГП-О-ГП})$  – повна енергія продукту взаємодії двох ГП з гідроксильними групами,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})$  – повна енергія продукту реакції –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{ГП-ОН})$  – повна енергія ГП з гідроксильною групою.

Енергетичний ефект цієї реакції (Схема 1), розрахованої за формулою (1), має позитивне значення і становить +22,2 кДж/моль (див. таблицю).

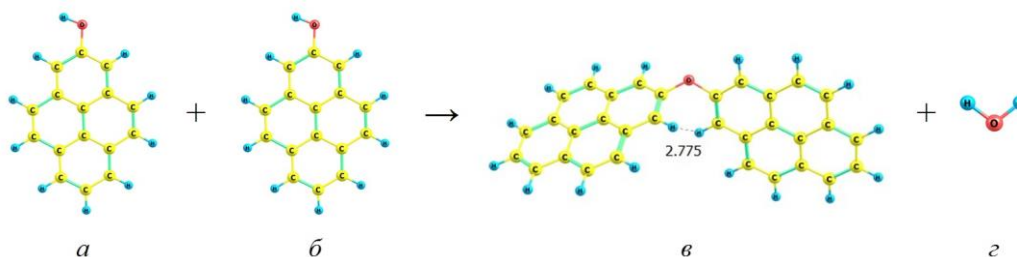
При використанні моделей ГП більшого розміру локалізуються продукти реакції (рис. 3), подібні за будовою до попереднього випадку (рис. 2, в).

Як видно з рисунків 3, а та 3, б, незважаючи на

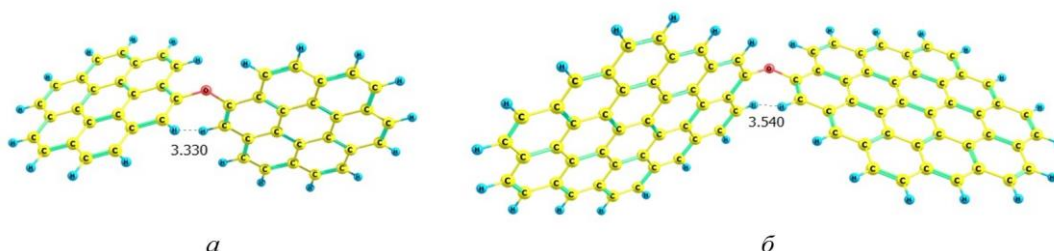
різні розміри ГП одержані продукти реакції подібні між собою. Слід відмітити, що дві ГП в продуктах реакції не розташовані в спільній площині, а розміщені під невеликим кутом. Для найменшої моделі (рис. 2, в) кут між площинами становить  $64,4^\circ$ , для продукту, що складається з двох площин коронену (рис. 3, а) цей кут значно більший і сягає  $90,2^\circ$ , а для найбільшого за розміром продукту реакції (рис. 3, б) кут між ГП подібний до попереднього і дорівнює  $90,3^\circ$ . Це може свідчити, що подальше збільшення розмірів ГП з гідроксильними групами майже не



**Рис. 1.** Рівноважна геометрія частково окиснених ГП різного розміру, з гідроксильною (*a, z, e*), альдегідною (*б, д, з*) та карбоксильною (*в, е, ж*) групами.



**Рис. 2.** Рівноважна геометрія молекул вихідних речовин (*a, б*) і продуктів реакції (*в, з*) взаємодії двох ГП з гідроксильною групою на периферії, (тут і далі відстані між атомами подано в Å).



**Рис. 3.** Рівноважна геометрія молекул продуктів реакції двох графеноподібних площин ( $C_{24}H_{12}$  – (*a*),  $C_{42}H_{16}$  – (*б*)) з гідроксильними групами.

впливатиме на кут між площинами. Отже, в продуктах реакції (Схема 1) ГП розташовуються майже перпендикулярно одна відносно одної незалежно від розміру вихідних ГП. Така не компланарність двох ГП обумовлена, мабуть, значним відштовхуванням пари близько розмішених атомів Гідрогену сусідніх графеноподібних площин по одному від кожної з них (див. рис. 2 та 3). Зі збільшенням розміру графеноподібних площин в продукті реакції їх взаємне відштовхування збільшується, що видно з відстаней між атомами водню різних ГП (2,8 Å – для

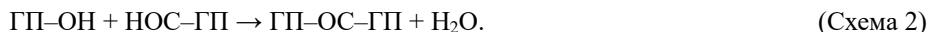
пірену, 3,3 Å – для коронену і 3,5 Å для ГП максимального розміру).

Енергетичний ефект реакції при утворенні продукту (рис. 3, *a*), розрахований згідно формули (1), також як і для попереднього випадку має позитивне, але значно менше значення, та становить +1,3 кДж/моль. Аналогічна величина енергії утворення продукту реакції із залученням ГП максимального розміру серед розглянутих в роботі, ще більш наближається до 0, але вона незначно менша від попередньої і становить лише +0,1 кДж/моль (див.

таблицю).

Наступною була розглянута реакція між ГП з гідроксильною групою на периферії та графеноподібною площиною, що містить в своєму

складі альдегідну групу (рис. 4). У даній реакції відбувається взаємодія гідроксильної групи однієї ГП з альдегідною групою іншої ГП згідно схеми 2:



За даною схемою атом кисню гідроксильної групи (рис. 4, *a*) взаємодіє з атомом водню альдегідної групи (рис. 4, *б*). Внаслідок чого розривається зв'язок С-О між гідроксильною групою і ГП, і, в свою чергу, розривається зв'язок Н-С в альдегідній групі з утворенням молекули води. Одночасно з цим атом вуглецю першої ГП (рис. 4, *a*) взаємодіє з атомом

вуглецю альдегідної групи другої графеноподібною площини (рис. 4, *б*) з утворенням продукту реакції (рис. 4, *в*), в якому дві ГП ковалентно зв'язані між собою через карбонільну групу ( $>\text{C}=\text{O}$ ).

Енергетичний ефект реакції розраховувався за формулою (2):

$$\Delta E_{\text{реакт}} = [E_{\text{tot}}(\text{ГП-ОС-ГП}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})] - [E_{\text{tot}}(\text{ГП-ОН}) + E_{\text{tot}}(\text{НОС-ГП})], \quad (2)$$

де  $E_{\text{tot}}(\text{ГП-ОС-ГП})$  – повна енергія продукту взаємодії гідроксильної групи однієї ГП з альдегідною групою іншої ГП,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})$  – повна енергія молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{ГП-ОН})$  – повна енергія ГП з гідроксильною групою,  $E_{\text{tot}}(\text{НОС-ГП})$  – повна енергія ГП з альдегідною групою.

Як свідчать результати розрахунку згідно формули (2), енергетичний ефект реакції (Схема 2), на відміну від аналогічних величин для реакції (Схема 1), має негативне значення, для продукту реакції, в якому графеноподібні площини найменші, становить  $-17,1$  кДж/моль (див. таблицю).

При використанні як вихідних ГП молекули коронену (рис. 1, *з, д*) і молекули складом  $\text{C}_{42}\text{H}_{16}$  (рис. 1, *є, з*) для реакції (Схема 2) утворюються продукти реакції (рис. 5), молекули яких за будовою подібні до вище розглянутих (рис. 4, *в*). В молекулах продуктів

реакції (Схема 2), як видно з цих рисунків, ГП розташовані одна відносно одної не перпендикулярно, як в продуктах реакції (Схема 1), і не паралельно, а під гострим кутом. Зокрема, для структури, зображеної на рис. 4, *в*, цей кут становить  $47,8^\circ$ , для продукту з похідних коронену (рис. 5, *a*) він незначно більший і має значення  $53,3^\circ$ , а для продукту реакції з ГП максимального розміру (рис. 5, *б*), – становить  $54,2^\circ$ .

Енергетичний ефект реакції (Схема 2), розрахований за формулою 2, при утворенні продукту із похідних коронену (рис. 5, *a*), на відміну від аналогічної величини ( $-17,1$  кДж/моль), де в молекулі продукту реакції (Схема 2) графеноподібні площини найменші, має значення близьке до 0 і становить  $+0,5$  кДж/моль. При подальшому збільшенні розміру ГП при утворенні продукту (рис. 5, *б*), енергетичний ефект незначно знижується за абсолютним значенням

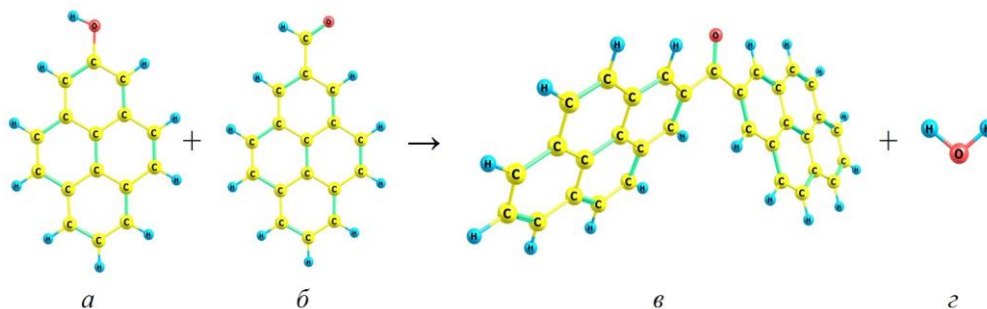


Рис. 4. Рівноважна геометрія молекул вихідних речовин і продуктів реакції взаємодії двох ГП, які містять з гідроксильну та альдегідну групи.

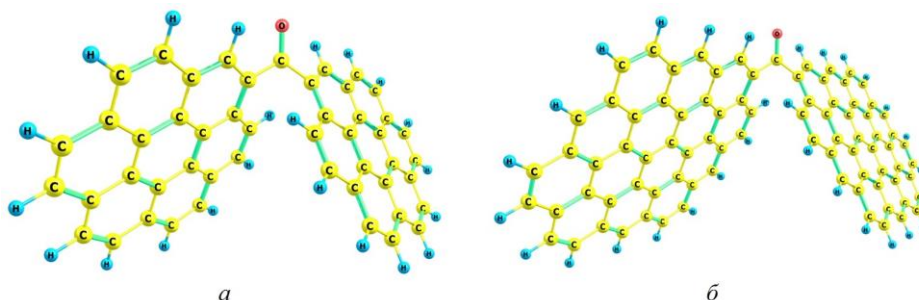


Рис. 5. Рівноважна геометрія молекул продуктів реакції двох графеноподібних площин ( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  – (*a*),  $\text{C}_{42}\text{H}_{16}$  – (*б*)) з гідроксильною та альдегідною групами.

до -0,9 кДж/моль.

В подальшому досліджувалась реакція між ГП з гідроксильною групою на периферії та ГП з

карбоксільною групою на периферії. В ній взаємодіють гідроксильна група однієї ГП з карбоксільною групою іншої ГП згідно схеми 3:



За цією схемою, подібно до вище розглянутої реакції (Схема 2), атом кисню гідроксильної групи (рис. 6, а) взаємодіє з атомом водню карбоксільної групи (рис. 6, б), внаслідок чого розривається зв'язок С-О між гідроксильною групою і ГП у молекулі вихідної речовини (рис. 6, а), при цьому розривається зв'язок Н-О в карбоксільній групі з утворенням молекули води. Одночасно з цим атом вуглецю

першої ГП (рис. 6, а) взаємодіє з атомом кисню карбоксільної групи другої графеноподібної площини (рис. 6, б) з утворенням продукту реакції (рис. 6, в), в якому дві ГП ковалентно зв'язані між собою через естерну групу (-O-C(=O)-).

Енергетичний ефект реакції розраховувався за формулою:

$$\Delta E_{\text{react}} = [E_{\text{tot}}(\text{ГП-О-ОС-ГП}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})] - [E_{\text{tot}}(\text{ГП-ОН}) + E_{\text{tot}}(\text{НООС-ГП})], \quad (3)$$

де  $E_{\text{tot}}(\text{ГП-О-ОС-ГП})$  – повна енергія продукту взаємодії гідроксильної групи однієї ГП з карбоксільною групою іншої ГП,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})$  – повна енергія молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{НООС-ГП})$  – повна енергія ГП з карбоксільною групою.

Як свідчать результати розрахунку згідно формули (3), енергетичний ефект реакції (Схема 3), подібно до аналогічних величини реакції (Схема 1), має позитивне значення, яке становить для продукту реакції, в якому ГП найменші (рис. 6, в), +26,0 кДж/моль (див. табл.).

При використанні моделей ГП більшого розміру ( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  та  $\text{C}_{42}\text{H}_{16}$ ) утворюються молекули продуктів реакції (рис. 7), подібні за будовою до попередньої (рис. 6, в).

Цікавою особливістю геометрії молекул даних продуктів реакції є те, що ГП розташовані в одній площині, не залежно від розмірів використаних графеноподібних площин, що обумовлено виникненням водневого зв'язку між атомом Гідрогену однієї ГП та карбонільним атомом Оксигену іншої. Довжина цього зв'язку складає 2,152 Å, що є характерним для випадку, коли у водневому зв'язуванні приймає участь атом Гідрогену зв'язку С-Н. Така приблизно відстань О...Н, зберігається і при використанні ГП більшого розміру, зокрема, в продукті, де за ГП використано коронен ця відстань становить 2,118 Å (рис. 7, а), а для продукту, в якому ГП максимального розміру – 2,110 Å (рис. 7, б).

Енергетичний ефект реакції (Схема 3) при

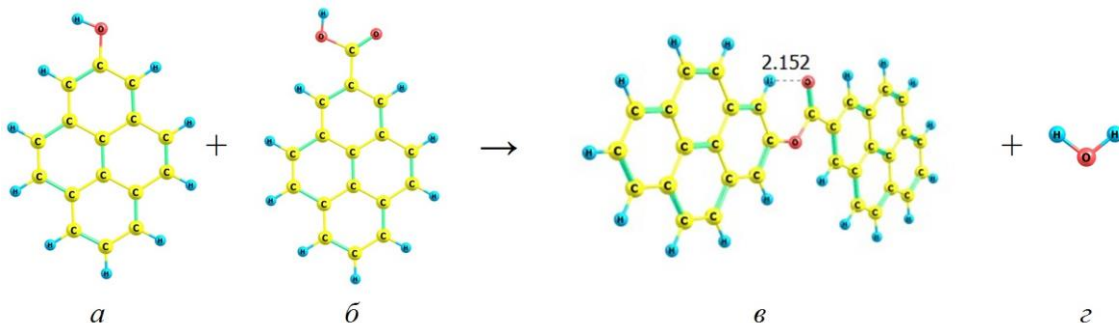


Рис. 6. Рівноважна геометрія молекул вихідних речовин і продуктів реакції взаємодії двох графеноподібних площин, що містять з гідроксильну і карбоксільну групи.

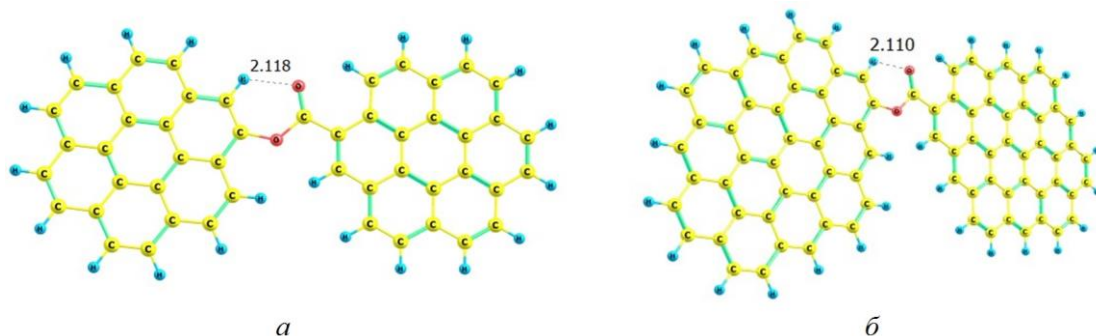


Рис. 7. Рівноважна геометрія молекул продуктів реакції двох графеноподібних площин ( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  – (а),  $\text{C}_{42}\text{H}_{16}$  – (б)) з гідроксильною і карбоксільною групами.

використанні молекули коронену як ГП також позитивний і є на 4,1 кДж моль менший аналогічної величини для цієї ж реакції, в якій як графеноподібні площини використовували молекулу пірену, і становить +21,9 кДж/моль. Якщо за ГП править молекула більшого розміру, зокрема C<sub>42</sub>H<sub>16</sub> (рис. 7,б), то енергетичний ефект є також позитивною

величиною, яка має значення +19,9 кДж/моль (див. таблицю).

І наостанок, для порівняння розглянута взаємодія двох ГП з карбоксильними групами на периферії кожної з них. Дану реакцію можна зобразити схемою 4:



За цією схемою, атом Гідрогену карбоксильної групи молекули першої вихідної речовини (рис. 8, а) взаємодіє з атомом Оксигену кислотного центру карбоксильної групи молекули другої вихідної речовини (рис. 8, б). Внаслідок чого розривається зв'язок С-О між гідроксильною групою і атомом вуглецю в карбоксильній групі молекули другої вихідної речовини, при цьому розривається зв'язок Н-О в карбоксильній групі молекули першої вихідної речовини (рис. 8, а) з утворенням молекули води.

Одночасно з цим атом Оксигену кислотного центру карбоксильної групи молекули першої вихідної речовини взаємодіє з атомом вуглецю карбоксильної групи молекули другої вихідної речовини (рис. 8, б) з утворенням молекули продукту реакції (рис. 8, в), в якій дві ГП ковалентно зв'язані між собою через симетричну групу (-C(=O)-O-C(=O)-).

Енергетичний ефект реакцій розраховувався за формулою (4):

$$\Delta E_{\text{реакт}} = [E_{\text{tot}}(\text{ГП-CO-O-OC-ГП}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})] - 2 E_{\text{tot}}(\text{ГП-COOH}), \quad (4)$$

де  $E_{\text{tot}}(\text{ГП-CO-O-OC-ГП})$  – повна енергія продукту взаємодії двох ГП з карбоксильними групами,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})$  – повна енергія продукту реакції – H<sub>2</sub>O,  $E_{\text{tot}}(\text{ГП-COOH})$  – повна енергія ГП з карбоксильною групою.

Енергетичний ефект реакції ГП з двома карбоксильними групами (Схема 4) при використанні як графеноподібних площин молекули пірену, розрахованих за формулою (4), є максимальний з усіх розглянутих раніше і становить +74,5 кДж/моль.

При збільшенні розмірів цих графенових площин утворюються молекули продуктів реакції (Схема 4), які також подібні за просторовою будовою між собою (рис. 9, а та 9 б) і молекулою продукту реакції, з карбоксильованими молекулами пірену (рис. 8).

Як видно з цих рисунків, на відміну від молекул продуктів реакції ГП з гідроксильною і карбоксильною групами (Схема 3), в усіх цих молекулах продуктів реакції (Схема 4), графеноподібні площини не паралельні між собою, а утворюють деякий кут між ними, подібно як і у молекулах продуктів реакції ГП з гідроксильною і альдегідною групами (Схема 2) (рис. 4, в та рис. 5). Зокрема, кут між графеноподібними площинами в

найменшому піренвісному продукті реакції (рис. 8, в) становить 77,2°. У продукті більшого розміру, в якому за ГП правили молекули коронену, аналогічний кут є незначно менший і має значення 54,7°. Для продукту реакції максимального розміру цей кут майже не відрізняється від попереднього і становить 55,9°. До такої некомпланарності приводить наявність в розглянутих молекулах близько розміщених атомів Оксигену із значним негативним зарядом на кожному з них.

Енергетичний ефект реакції (Схема 4) для короненовмісного продукту також має позитивне значення, яке становить +70.6 кДж/моль, а для продукту реакції ще більшого розміру, ця величина ще менша і її величина має значення +69,3 кДж/моль (див. таблицю).

З таблиці видно, що не залежно від розміру ГП, найнижче абсолютне значення енергетичного ефекту за участі однакової оксигенвмісної групи характерне для реакції взаємодії ГП з гідроксильною та альдегідною групами (Схема 2) Також слід зазначити, що для всіх розглянутих реакції крім реакції (Схема 2), при збільшенні розмірів ГП, величини енергетичного ефекту зменшуються.. Найбільша

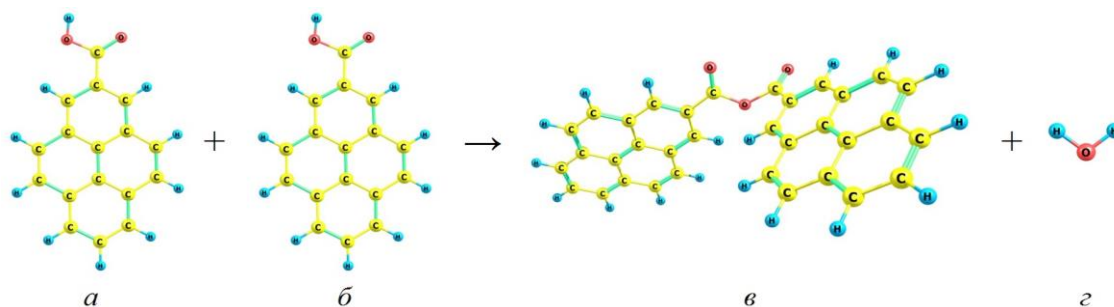


Рис. 8. Рівноважна геометрія молекул вихідних речовин і продуктів реакції взаємодії двох графеноподібних площин з карбоксильною групою на периферії.

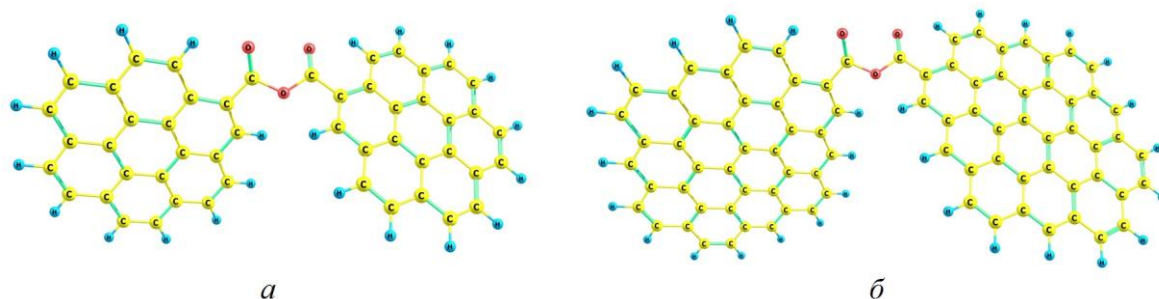


Рис. 9. Рівноважна геометрія молекул продуктів реакції двох графеноподібних площин ( $C_{24}H_{12}$  – (а),  $C_{42}H_{16}$  – (б)) з двома карбоксильними групами.

Таблиця

Енергетичні ефекти взаємодії частково окиснених графеноподібних площин між собою.

№ схеми реакції	Схема взаємодії	$\Delta E_{\text{реакт}}$ , (кДж/моль)		
		$C_{16}H_{10}$	$C_{24}H_{12}$	$C_{42}H_{16}$
1	ГП –ОН + НО– ГП $\rightarrow$ ГП–О–ГП + $H_2O$	+22,2	+1,3	+0,1
2	ГП–ОН + НОС–ГП $\rightarrow$ ГП–ОС–ГП + $H_2O$	-17,1	+0,5	-0,9
3	ГП–ОН + НООС–ГП $\rightarrow$ ГП–О–ОС–ГП + $H_2O$	+26,0	+21,9	+19,9
4	ГП–СООН + НООС–ГП $\rightarrow$ ГП–СО–О–ОС–ГП + $H_2O$	+74,5	+70,6	+69,3

залежність енергетичного ефекту від розміру графеноподібних площин спостерігається для реакції (Схема 1) взаємодії ГП з гідроксильними групами. В даному випадку величини  $\Delta E_{\text{реакт}}$  зменшуються від 22,2 для піренвмісних ГП до 0,1 кДж/моль для ГП  $C_{42}H_{16}$ . Для реакції (Схема 2), при збільшенні розміру графеноподібних площин навпаки енергетичний ефект зростає на 16,2 кДж/моль, від -17,1 до -0,9 кДж/моль. Для реакції взаємодії гідроксильної групи з карбоксильною в графеноподібних площинах  $\Delta E_{\text{реакт}}$  відрізняються на 6,1 кДж/моль при зміні розміру ГП від мінімального до максимального. А при взаємодії між двома карбоксильними групами (Схема 4) аналогічні величини змінюються лише на 5,2 кДж/моль.

альдегідні групи.

**Гребельна Ю.В.** – пров. інженер, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Дем'яненко Є.М.** – канд. хім. наук, ст. наук. співр., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Терець М.І.** – канд. хім. наук, старший науковий співр., наук. співр., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Семенов Ю.І.** – докт. фіз. мат. наук, ст. наук. співр., пров. наук. співр., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Лобанов В.В.** – докт. хім. наук, проф., зав. відділу, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Гребенюк А.Г.** – канд. хім. наук, ст. наук. співр., ст. наук. співр., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Куць В.С.** – канд. фіз. мат. наук, ст. наук. співр., ст. наук. співр., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Журавський С.В.** – канд. хім. наук, ст. наук. співр., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Хора О.В.** – молодш. наук. співр., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України;

**Картель М.Т.** – акад., д.х.н. проф., зав. відділу, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України.

## Висновки

Отже, як свідчить аналіз результатів квантовохімічних розрахунків, найбільш термодинамічно ймовірною є реакція між гідроксильною і альдегідною групами двох взаємодіючих ГП незалежно від розмірів графеноподібних площин. Незначно меншою термодинамічно ймовірною є реакція взаємодії гідроксильних груп двох сусідніх графеноподібних площин. Найменш термодинамічно ймовірною є реакція між двома карбоксильними групами різних графеноподібних площин. Для створення нанокompatитів шляхом взаємодії графеноподібних площин між собою необхідно, щоб в складі графеноподібних площин були наявні гідроксильні і

[1] F. Farjadian, S. Abbaspour, M.A.A. Sadatlu et al., *Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review*, ChemistrySelect, 5(33), 10200 (2020); <https://doi.org/10.1002/slct.202002501>.

- [2] X. Liua, A.L. Miller, S. Parkc et al., *Covalent crosslinking of graphene oxide and carbon nanotube into hydrogels enhances nerve cell responses*, J. Mater. Chem. B., 4(43), 6930 (2016); <https://doi.org/10.1039/c6tb01722c>.
- [3] X. Cui, S. Xu, X. Wang, C. Chen, *The nano-bio interaction and biomedical applications of carbon nanomaterials*, Carbon, 138, 436 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.069>.
- [4] S. Bhattacharjee, R. Joshi, A. A. Chughtai, et al., *Graphene modified multifunctional personal protective clothing*, Adv. Mater. Interfaces, 6, 1900622 (2019); <https://doi.org/10.1002/admi.201900622>.
- [5] S. I. Ahmad., H. Hamoudi, A. Abdala et al., *Graphene-Reinforced Bulk Metal Matrix Composites: Synthesis, Microstructure, and Properties*, Rev. Adv. Mater. Sci., 59, 67 (2020); <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0007>.
- [6] J. Wang, J. Zhou, Y. Hu, T. Regier, *Chemical interaction and imaging of single Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene sheets studied by scanning transmission X-ray microscopy and X-ray absorption spectroscopy*, Energy Environ. Sci., 6, 926 (2013); <https://doi.org/10.1039/c2ee23844f>.
- [7] Z. Jia, Y. Wang, *Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation*, J. Mater. Chem. A, 3, 4405 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4TA06193D>.
- [8] W. Xing, H. Li, G. Huang et al., *Graphene oxide induced crosslinking and reinforcement of elastomers*, Composites Science and Technology, 144, 223 (2017); <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.006>.
- [9] C. A. Amarnath, C. E. Hong, N. H. Kim et al., *Efficient synthesis of graphene sheets using pyrrole as a reducing agent*, Carbon 49, 3497 (2011); <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.048>.
- [10] J. Su, M. Jia, W. Wu, et al. *Chemical vapor crosslinking of graphene oxide membranes for controlling nanochannels*, Environ. Sci.: Nano, 7, 2924 (2020); <https://doi.org/10.1039/DOEN00710B>.
- [11] M. Chougan, F. R. Lamastra, D. Caschera, et al. *Cementitious nanocomposites engineered with high-oxidized graphene oxide: Spotting the nano to macro correlation*, Ceramics International, 49, 964 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.070>.
- [12] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyana, L. Jie, *Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review*, RSC Adv., 10, 15328 (2020); <https://doi.org/10.1039/d0ra01068e>.
- [13] A. Verma, A. Parashara, M. Packirisamy, *Effect of grain boundaries on the interfacial behaviour of graphenepolyethylenenanocomposite*, Applied Surface Science, 470(15) 1085 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.218>.
- [14] T. Seifi, A. R. Kamali, *Anti-pathogenic activity of graphenenanomaterials: A review*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 199, 111509 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111509>.
- [15] F. Nie, W. Jian, D. Lau, *An atomistic study on the thermomechanical properties of graphene and functionalized graphene sheets modified asphalt*, Carbon, 182, 615 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.055>.
- [16] F. Tarannum, R. Muthaiah, S. Danayat, et al., *Chemically Edge-Carboxylated Graphene Enhances the Thermal Conductivity of Polyetherimide–Graphene Nanocomposites*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14(12), 14753 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsami.1c25279>.
- [17] Y. Liang, D. Wu, X. Feng et al., *Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions*, Adv. Mater., 21, 1679 (2009); <https://doi.org/10.1002/adma.200803160>.
- [18] A. Vallin, D. Battegazzore, G. Damonte et al., *On the Development of Nanocomposite Covalent Associative Networks Based on Polycaprolactone and Reduced Graphite Oxide Nanomaterials*, 12, 3744 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12213744>.
- [19] B. Li, C.-G. Wang, N. Erdeanna et al., *Microscopically tuning the graphene oxide framework for membrane separations: a review*, Nanoscale Adv., 3, 5265 (2021); <https://doi.org/10.1039/d1na00483b>.
- [20] B. Wu, F. Du, W. A et al., *Graphene-based hemostatic sponge*, Chinese Chemical Letters, 33, 703 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.06.029>.
- [21] Y. Jiang, Y. Wang, Z. Xu et al., *Conformation engineering of two-dimensional macromolecules: a case study with graphene oxide*, Acc. Mater. Res. 1(3), 175 (2020),–187 <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00027>.
- [22] H. Huang, H. Park, J. Huang, *Self-crosslinking of graphene oxide sheets by dehydration*, Chem, 8(9), 2432 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.05.016>.
- [23] E.M. Demianenko, M.I. Terets, L.M. Ushakova, et al., *A theoretical study on the effect of heteroatoms (N, B, Si) on the interaction of aluminum clusters with a carbon graphene-like plane*, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 13(4) 391 (2022); <https://doi.org/10.15407/hftp13.04.391>.
- [24] E.M. Demianenko, M.I. Terets, S.V. Zhuravskiy et al., *Theoretical simulation of the interaction of Fe<sub>2</sub> cluster with a N, B, Si-containing carbon graphene-like plane*, Surface, 14(29), 37 (2022); <https://doi.org/10.15407/Surface.2022.14.037>. [in Ukrainian].
- [25] E.M. Demianenko, M.I. Terets, Yu.I. Sementsov et al., *Theoretical study on the effect of carbon graphenousnanoclusters on the stability and capacity of polyamide in a nanocomposite*, Chemistry, Physics and Technology of Surface. 10(4), 355 (2019); <https://doi.org/10.15407/hftp10.04.355>.
- [26] E. Fuente, J. A. Menendez, M. A. Diez et al., *Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds*, J. Phys. Chem. B, 107 6350 (2003); <https://doi.org/10.1021/jp027482g>.
- [27] J. P. Froning, P. Lazar, M. Pykal, et al., *Direct Mapping of Chemical Oxidation of Individual Graphene Sheets through Dynamic Force Measurements at Nanoscale*, Nanoscale, 9, 119 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6NR05799C>.



- [28] C. Jang, S. Nouranian, T.E. Lacy et al., *Molecular dynamics simulations of oxidized vapor-grown carbon nanofiber surface interactions with vinyl ester resin monomers*, Carbon, 50(3), 748 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.013>.
- [29] J. L. Suter, R.C. Sinclair, P. V. Coveney, *Principles Governing Control of Aggregation and Dispersion of Graphene and Graphene Oxide in Polymer Melts*, Adv. Mater., 32(36), 2003213 (2020); <https://doi.org/10.1002/adma.202003213>.
- [30] Y. Liu, J. Zhou, E. Zhu, et al., *A facile synthesis of bacterial cellulose fibers covalently intercalated graphene oxide by one-step cross-linking for robust supercapacitors*, J. Mater. Chem. C, 3, 1011 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4TC01822B>.
- [31] Yu. Sementsov, Yu. Grebel'na, V. Strelchuk et al., *Carbon-Carbon Composition "Expanded Graphite–Multiwalled Carbon Nanotubes"*, International Journal of Materials Science and Applications, 8(6) 127 (2019); <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20190806.16>.
- [32] M. Kartel, Yu. Sementsov, G. Dovbeshko et al., *Lamellar structures from graphene nanoparticles produced by anode oxidation*, Advanced Materials Letters, 8(3), 212 (2017); <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1428>.
- [33] M. Kartel, Yu. Sementsov, S. Makhno et al., *Electrochemical reactor and process conditions for the continuous oxidation of natural graphite with a capacity of 10 kg/hour*, Intern. Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 4(7), 203 (2017); [https://ijiset.com/vol4/v4s7/IJSET\\_V4\\_I07\\_25.pdf](https://ijiset.com/vol4/v4s7/IJSET_V4_I07_25.pdf)
- [34] N.A. Havryliuk, E.N. Shevchuk, G.P. Prikhod'ko et al., *Grapheneoxide: preparation, properties, applications (review)*, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 6 (4), 413 (2015); <https://doi.org/10.15407/hftp06.04.413>. [in Ukrainian].
- [35] G. Barca, C. Bertoni, L. Carrington et al., *Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system*, J. Chem. Phys., 152, 154102-1 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0005188>.
- [36] A.D. Becke *Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys., 98(7), 5648 (1993); <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [37] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B., 37(2), 785 (1988); <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785>.
- [38] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*, J. Comput. Chem., 32(7), 1456 (2011); <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [39] S. Grimme, *Density functional theory with London dispersion corrections*, WIREs Comput. Mol. Sci., 1(2), 211 (2011); <https://doi.org/10.1002/wcms.30>.
- [40] K. Voitko, A. Tóth, E. Demianenko, et al., *Catalytic performance of carbon nanotubes in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition: Experimental and quantum chemical study*, J. Colloid Interf. Sci., 437, 283 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.045>.

Yu.V. Grebelna<sup>1</sup>, E.M. Demianenko<sup>1</sup>, M.I. Terets<sup>1</sup>, Yu.I. Sementsov<sup>1,2</sup>, V.V. Lobanov<sup>1</sup>,  
A.G. Grebenyuk<sup>1</sup>, V.S. Kuts<sup>1</sup>, S.V. Zhuravskiy<sup>1</sup>, O.V. Khora<sup>1</sup>, M.T. Kartel<sup>1</sup>

## Quantum-chemical studies of the interaction of partially oxidized graphene-like planes with each other

<sup>1</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [teretsmariya@gmail.com](mailto:teretsmariya@gmail.com)  
<sup>2</sup>Ningbo University of Technology, Ningbo, China, [ysementsov@ukr.net](mailto:ysementsov@ukr.net)

Using the methods of quantum chemistry, the energy effects of the interaction of partially oxidized graphene-like planes with each other and the effect on this characteristic of the nature of the functional groups present in the oxidized graphene-like planes, as well as the dimensions of the graphene-like planes themselves, were clarified. It was established that the reaction between the hydroxyl and aldehyde groups of two interacting graphene-like planes is the most thermodynamically probable, regardless of the dimensions of the graphene-like planes. The reaction between two carboxyl groups of different graphene-like planes is the least thermodynamically probable. To create nanocomposites by interacting graphene-like planes with each other, it is necessary that the graphene-like planes contain hydroxyl and aldehyde groups.

**Keywords:** oxidized graphene-like planes, chemical reaction, pirenene, coronene, density functional theory method, cluster approximation.