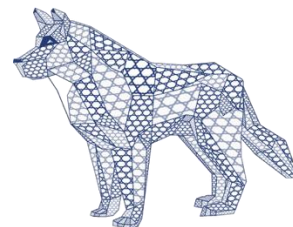




Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Институт физико-органической химии и углеродной химии
им. Л.М. Литвиненко»

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЕВ АЛКАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Елена Сергеевна Карташинская,
вед.н.с. отдела супрамолекулярной химии

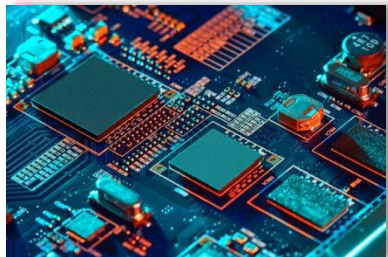


Тамбов, ТТГУ, 24-26 сентября 2025 г.

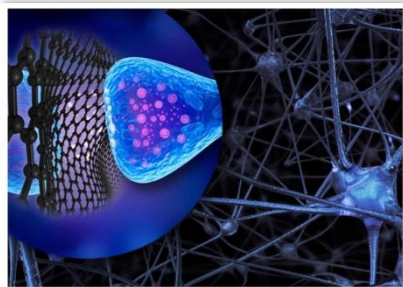


Применение нанокуглеродных частиц

Электроника



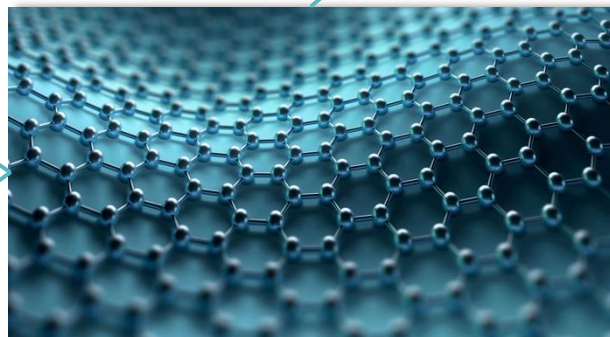
Медицина,
биосенсоры



Сорбенты



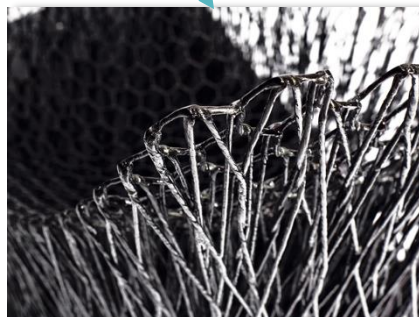
Оптико-электронные
системы связи



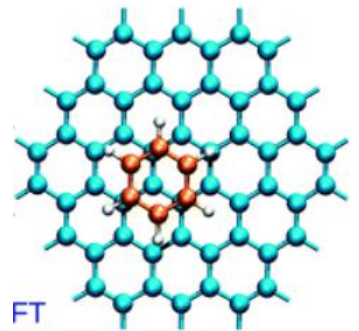
Антикоррозионные
покрытия



Композитные
материалы



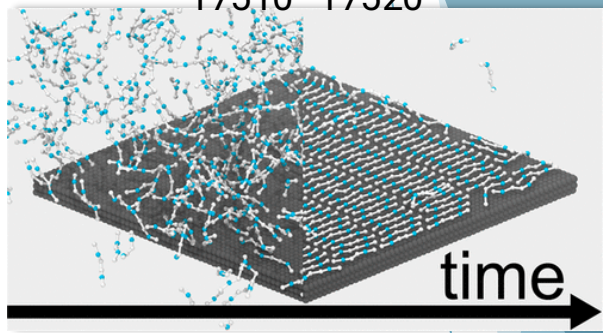
Исследования адсорбционных слоев замещенных алканов на графите/графене



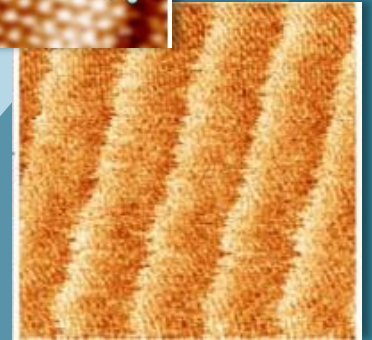
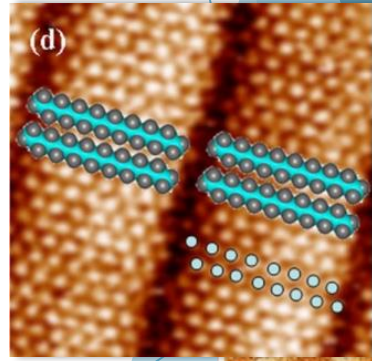
FT
*Phys. Chem.
Chem. Phys.*,
2013,15,
18815-18821



J. Phys. Chem. C 2019, 123, 28,
17510–17520



Applied Surface Science, 2011,
257, 3243–3247



Langmuir 2015, 31, 47,
12960–12967

Цель и методы исследования

- ▶ Цель работы - оценка термодинамических параметров ассоциации *n*-алканов C_nH_{2n+2} ($n = 6 - 14$) и их производных (на примере спиртов) с полиароматическими углеводородами (ПАУ) серии короненов как модельных структур графеноподобных поверхностей в рамках квантово-химических полуэмпирических методов и дальнейшая оценка 2D-пленкообразования на поверхности графена.
- ▶ Методы исследования - полуэмпирические квантово-химические методы RM3, RM1, RM6-DH2, RM6-D3H4, RM7 в программных пакетах MORAC2000 и MORAC2016.
- ▶ Оптимизация молекул алканов, спиртов, ПАУ и их комплексов контролировалась значением конечной нормы градиента GNORM = 0.01.
- ▶ Термодинамические параметры связывания рассчитывались согласно формулам:

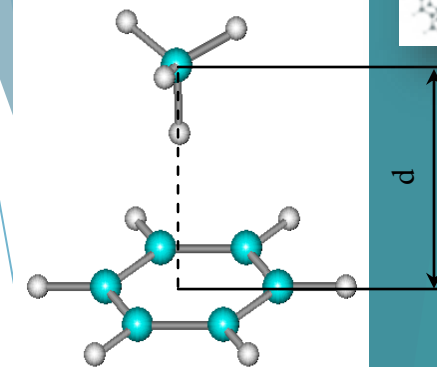
$$\begin{aligned}\Delta H^{bind} &= \Delta_f H_{\text{КОМПЛ.}}^0 - \Delta_f H_{\text{ПАУ}}^0 - \Delta_f H_{\text{УВ}}^0, \\ \Delta S^{bind} &= S_{\text{КОМПЛ.}}^0 - S_{\text{ПАУ}}^0 - S_{\text{УВ}}^0, \\ \Delta G^{bin} &= \Delta H_{\text{КОМПЛ.}} - T \Delta S_{bind}.\end{aligned}$$

Оценка взаимодействий в комплексах метан - бензол

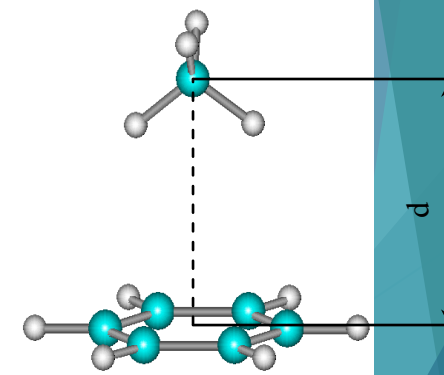
Система	Метод расчета					Эксперимент
	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	
ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль						
Комплекс 1	-0,82	-0,36	-6,49	-6,43	-7,64	энергии диссоциации 4,3-4,7 [1] 1,9-5,5 [2-4]
Комплекс 2	-0,07	-0,03	-6,43	-6,94	-	
Комплекс 3	-0,05	0,00	-6,26	-6,93	-6,14	
ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)						
Комплекс 1	-57,67	-52,64	-73,93	-42,55	-53,32	
Комплекс 2	7,53	2,84	-59,72	-58,27	-	
Комплекс 3	7,29	0,14	-75,42	-28,25	-82,03	
ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль						
Комплекс 1	16,37	15,32	15,55	6,25	8,25	
Комплекс 2	-2,31	-0,88	11,36	10,42	-	
Комплекс 3	-2,22	-0,04	16,22	1,49	18,30	

1. Shibasaki, K.; Fujii, A.; Mikami, N., Tsuzuki, S. Magnitude of the CH/ π Interaction in the Gas Phase: Experimental and Theoretical Determination of the Accurate Interaction Energy in Benzene–Methane. J. Phys. Chem. A 2006, 110 (13), 4397–4404.
2. Meyer, E.A.; Castellano, R.K., Diedrich, F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2003, 42 (1), 1210-1250.
3. Paytakov, G.; Dinadayalane, T.; Leszczynski, J. Toward selection of efficient density functionals for van der Waals molecular complexes: comparative study of C - H $\cdots\pi$ and N - H $\cdots\pi$ interactions. J. Phys. Chem. A 2015, 119 (7), 1190-1200.
4. Hughes, T.J.; Shaw, R.A.; Russo, S.P. Computational investigations of dispersion interactions between small molecules and graphene-like flakes, J. Phys. Chem. A, 2020, 124 (46), 9552-9561.

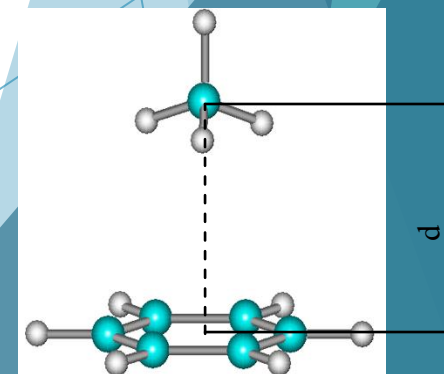
Комплекс 1



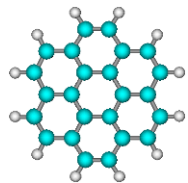
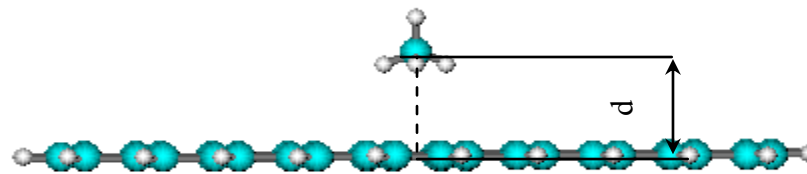
Комплекс 2



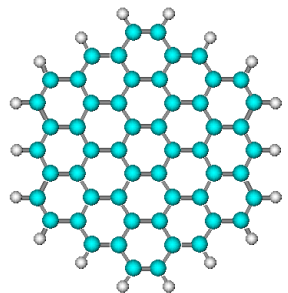
Комплекс 3



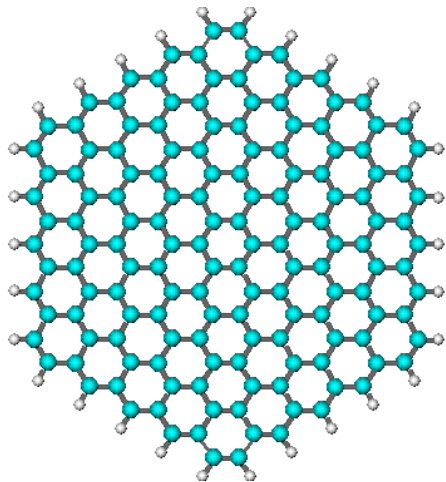
Расстояния в комплексах метан - ПАУ



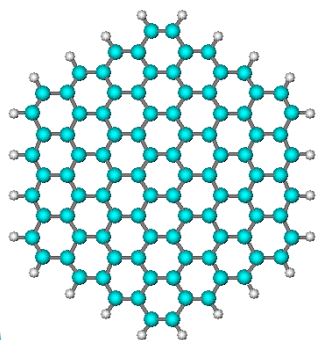
Коронен $C_{24}H_{12}$



Циркумкоронен $C_{54}H_{18}$



Трициркумкоронен
 $C_{150}H_{30}$



Дициркумкоронен
 $C_{96}H_{24}$

* Tsuzuki, S.; Honda, K.; Ushimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe K. The magnitude of the CH/ π interaction between benzene and some model hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3746-3753.

**Vidali, G.; Ihm, G.; Kim, H.-Y.; Cole, M. W. Potentials of physical adsorption. *Surf. Sci. Rep.* 1991, 12, 133-181.

Система	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	Эксп.
$d(C\cdots C_{\text{ПАУ}})$, Å, Комплекс 1						
C ₆ H ₆ - CH ₄	3,70	3,67	3,55	3,64	3,62	3,8 *
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	3,87	4,46	3,48	3,52	3,47	3,03- 3,45**
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	3,82	3,72	3,49	-	3,58	
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	3,77	3,69	3,40	3,55	3,47	
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	3,80	3,71	-	3,51	3,50	
$d(C\cdots C_{\text{ПАУ}})$, Å, Комплекс 2						
C ₆ H ₆ - CH ₄	3,50	5,23	3,46	3,50	-	3,6*
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	4,32	4,19	3,33	3,36	3,32	3,03- 3,45**
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	4,42	4,22	-	3,39	3,43	
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	4,41	5,22	-	-	3,41	
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	4,94	4,45	3,31	3,41	3,42	
$d(C\cdots C_{\text{ПАУ}})$, Å, Комплекс 3						
C ₆ H ₆ - CH ₄	3,21	5,19	3,43	3,45	3,83	3,6*
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	4,52	4,48	3,27	3,27	3,26	3,03- 3,45**
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	4,09	5,04	3,28	3,26	3,41	
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	4,25	3,78	3,25	3,27	3,24	
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	5,00	5,00	3,28	-	3,32	

Оценка взаимодействий в комплексах метан - ПАУ

Комплекс 1

7



Комплекс 2



Комплекс 3



Система	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль				
	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7
Комплекс 1					
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	-0,57	0,08	-10,17	-9,54	-14,38
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	-0,28	0,11	-10,84	-	-15,51
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	-0,28	0,07	-11,58	-10,99	-18,28
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	-0,22	0,13	-	-10,48	-18,43
Комплекс 2					
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	-0,06	0,34	-11,41	-11,60	-15,82
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	-0,07	0,36	-	-12,39	-15,30
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	-0,10	-0,12	-	-	-18,88
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	-	0,05	-12,82	-12,69	-19,07
Комплекс 3					
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	-0,06	0,24	-12,02	-12,54	-15,74
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	0,28	-0,12	-13,04	-13,37	-15,66
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	0,08	1,05	-13,50	-13,82	-18,88
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	-0,14	-0,13	-13,40	-	-19,20

Энергия адсорбции метана на циркумкоронене: 13,0 кДж/моль.

[Gordeev, E.G.; Polynski, M.V.; Ananikov, V.P. Fast and accurate computational modeling of adsorption on graphene: a dispersion interaction challenge. PCCP 2013, 15 (43), 18815-18821].

Эксперимент для графит - метан: 12,2 кДж/моль.

[Vidali, G.; Ihm, G.; Kim, H.-Y.; Cole, M. W. Potentials of physical adsorption. Surf. Sci. Rep. 1991, 12, 133-181]

Оценка взаимодействий в комплексах метан - ПАУ

Комплекс 1

8



Комплекс 2



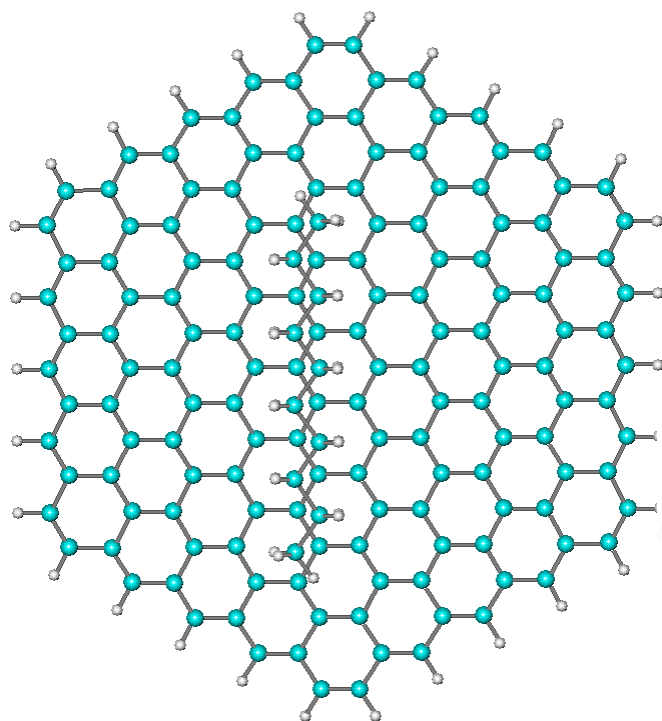
Комплекс 3



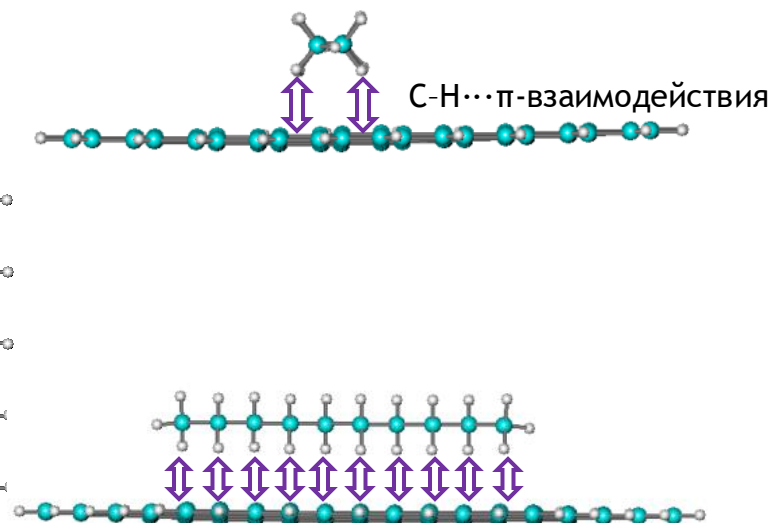
Система	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль				
	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7
Комплекс 1					
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	14,67	3,12	1,32	2,69	3,63
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	11,93	13,56	-2,24	-	-10,22
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	6,27	17,03	-6,92	-3,47	-8,54
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	8,30	14,68	-	3,35	-9,25
Комплекс 2					
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	-0,53	0,47	0,57	-1,90	2,22
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	-1,20	1,62	-	-9,05	-11,30
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	0,74	-1,90	-	-	-12,73
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	-10,07	-7,72	-18,39	-10,07	-16,20
Комплекс 3					
C ₂₄ H ₁₂ - CH ₄	1,38	2,72	1,11	-7,98	-9,34
C ₅₄ H ₁₈ - CH ₄	6,54	5,30	4,79	-4,42	-13,87
C ₉₆ H ₂₄ - CH ₄	4,95	4,56	4,34	-7,36	-17,54
C ₁₅₀ H ₃₀ - CH ₄	9,78	9,09	4,08	-	-14,08

Взаимодействие n -алканов C_nH_{2n+2} ($n=6-14$) с трициркумкореном

Параллельное расположение
алкана (flat-on orientation)



Вид сверху



Вид сбоку

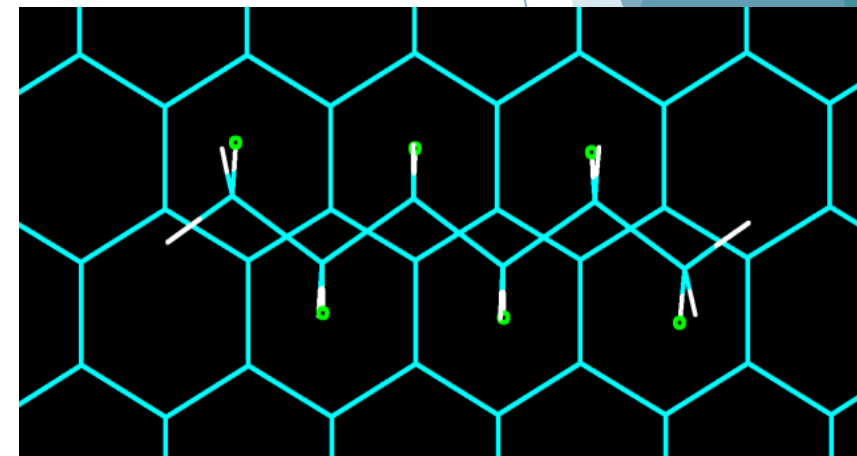
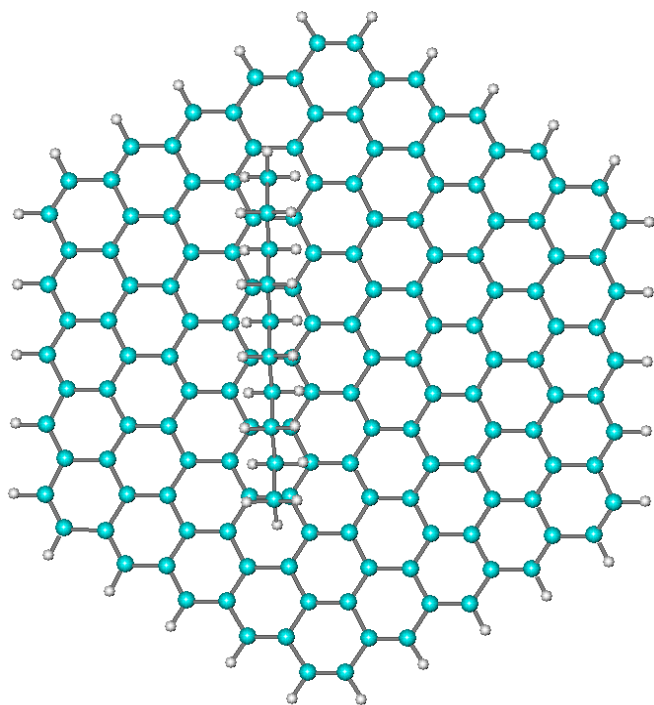


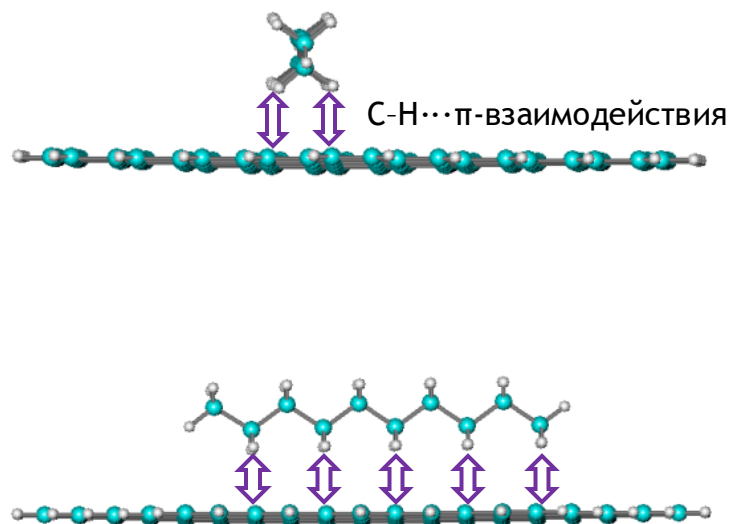
Иллюстрация положения атомов
водорода, участвующих в
образовании
C-H... π -взаимодействий

Взаимодействие алканов C_nH_{2n+2} ($n=6-14$) с трициркункороненом

Перпендикулярное расположение алкана (edge-on orientation)



Вид сверху



Вид сбоку

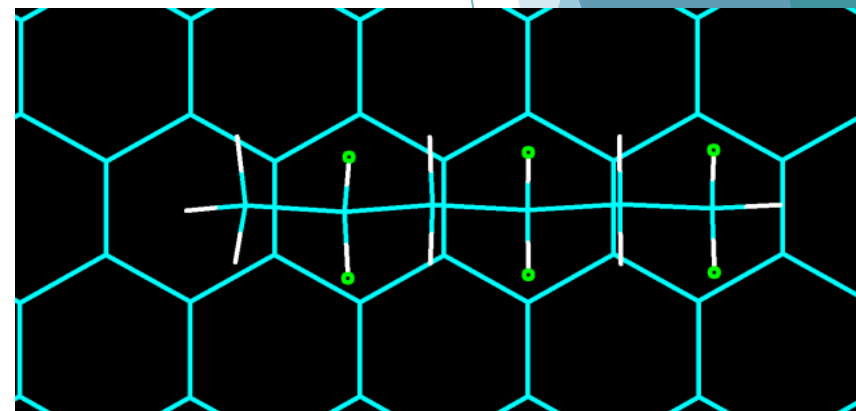


Иллюстрация положения атомов водорода, участвующих в образовании C-H...π-взаимодействий

Термодинамические параметры связывания в комплексах алкан - трициркумкоронен

Алкан - C ₁₅₀ H ₃₀	PM3		RM1		PM6-DH2		PM6-D3H4		PM7	
		⊥		⊥		⊥		⊥		⊥
ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль										
C ₆ H ₁₄	10,57	7,41	-0,46	-0,44	-52,64	-43,45	-51,75	-44,32	-82,32	-70,91
C ₇ H ₁₆	11,56	10,25	5,85	-0,54	-60,57	-52,24	-59,58	-53,09	-94,59	-83,13
C ₈ H ₁₈	12,33	10,08	-0,59	-0,57	-68,52	-56,43	-67,39	-57,42	-106,64	-91,37
C ₉ H ₂₀	13,34	9,37	-0,65	-0,60	-76,45	-60,52	-75,17	-61,69	-118,62	-99,55
C ₁₀ H ₂₂	14,52	11,64	9,07	-0,70	-84,24	-69,32	-82,92	-70,77	-130,17	-111,18
C ₁₁ H ₂₄	15,78	14,98	-0,76	-0,79	-92,01	-78,03	-90,58	-79,53	-141,70	-122,74
C ₁₂ H ₂₆	17,67	14,90	10,77	-0,83	-99,34	-81,81	-97,79	-83,55	-152,83	-128,97
C ₁₃ H ₂₈	19,69	15,38	-0,86	-0,87	-106,64	-85,53	-104,92	-87,46	-163,95	-137,69
C ₁₄ H ₃₀	22,27	17,12	11,19	-0,93	-113,06	-92,94	-112,08	-95,72	-173,42	-147,49
ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль										
C ₆ H ₁₄	42,83	29,33	-0,39	0,92	-10,76	-9,07	-18,58	-19,45	-44,61	-41,27
C ₇ H ₁₆	46,34	42,31	24,04	0,02	-15,93	-14,64	-25,64	-25,95	-53,24	-49,81
C ₈ H ₁₈	45,03	42,25	-1,64	1,67	-20,52	-17,39	-28,67	-28,45	-63,03	-58,50
C ₉ H ₂₀	49,28	38,81	12,34	4,39	-22,56	-18,53	-33,71	-32,71	-65,71	-59,43
C ₁₀ H ₂₂	53,01	46,04	28,90	3,63	-29,53	-25,90	-36,16	-34,42	-78,39	-72,13
C ₁₁ H ₂₄	63,65	55,22	28,55	11,80	-27,67	-25,94	-39,64	-39,67	-84,01	-79,06
C ₁₂ H ₂₆	60,54	52,82	38,91	4,97	-31,31	-27,09	-46,65	-43,74	-98,61	-95,47
C ₁₃ H ₂₈	67,32	55,96	18,03	14,20	-33,01	-26,99	-50,80	-39,48	-106,52	-97,16
C ₁₄ H ₃₀	75,12	62,28	37,10	7,31	-40,19	-34,25	-60,30	-58,49	-114,55	-107,56

Корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса связывания от числа реализуемых в комплексах C-H...π-взаимодействий (K_π) для PM6-DH2

- Для параллельного расположения молекулы алкана над ПАУ:

$$\Delta H_{298}^{bind} = -(7.62 \pm 0.08) \cdot K_\pi - (7.54 \pm 0.83),$$

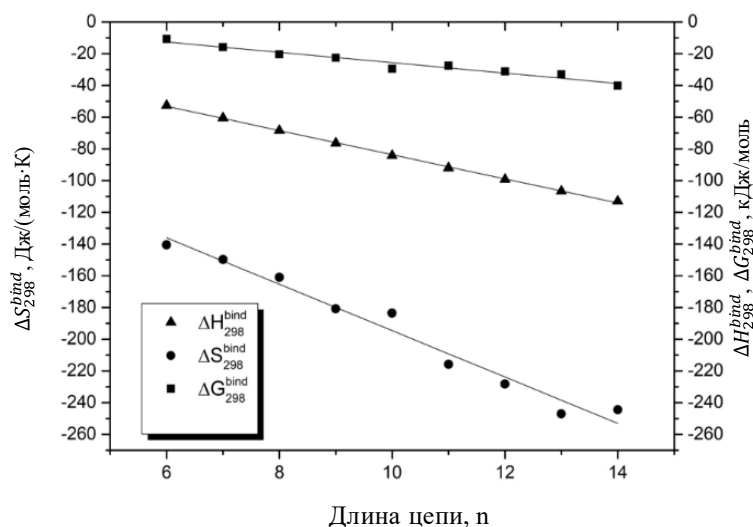
N=9, R=0.9996, S=0.62 kJ/mol;

$$\Delta S_{298}^{bind} = -(14.62 \pm 0.94) \cdot K_\pi - (48.42 \pm 9.73),$$

N=9, R=0.9858, S=7.30 J/mol·K⁻¹;

$$\Delta G_{298}^{bind} = -(3.26 \pm 0.27) \cdot K_\pi + (6.89 \pm 2.79),$$

N=9, R=0.9766, S=2.09 kJ/mol;



- Для перпендикулярного расположения молекулы алкана над ПАУ;

$$\Delta H_{298}^{bind} = -(6.25 \pm 0.40) \cdot K_\pi - (6.37 \pm 4.17),$$

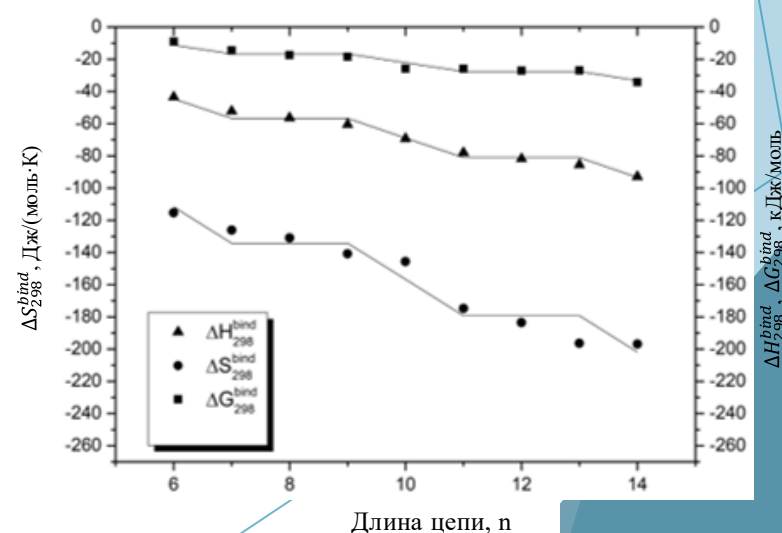
N=9, R=0.9856, S=3.03 kJ/mol;

$$\Delta S_{298}^{bind} = -(11.27 \pm 0.84) \cdot K_\pi - (44.10 \pm 8.72),$$

N=9, R=0.9809, S=6.54 J/mol·K⁻¹;

$$\Delta G_{298}^{bind} = -(2.74 \pm 0.29) \cdot K_\pi + (5.23 \pm 2.96),$$

N=9, R=0.9620, S=2.22 kJ/mol.



Сравнение расчетных значений с экспериментальными

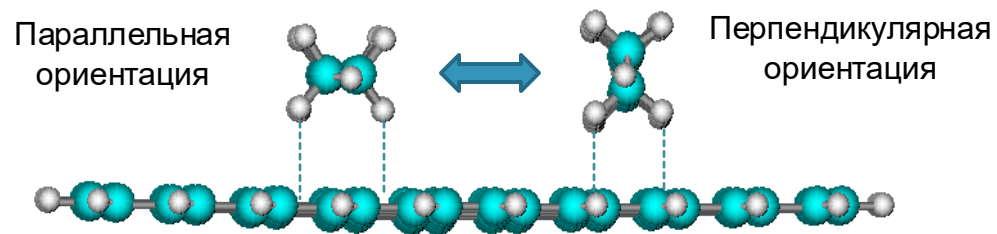
Алкан	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль		
	Расчет в PM6-DH2	Расчет Gobbo et al. *	Эксперимент
C_4H_{10}	-31	-27	-54
C_8H_{18}	-56	-51	-54
$C_{16}H_{34}$	-106	-108	-114
$C_{22}H_{46}$	-144	-151	-150

*Gobbo, C.; Beurroies, I.; de Ridder, D.; Eelkema, R.; Marrink, S. J.; Feyter, S. D.; van Esch, J. H.; de Vries, A. H. MARTINI model for physisorption of organic molecules on graphite. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 15623-15631

Разница в энергии адсорбции для рассмотренных ориентаций алканов на поверхности графита составила 8,0 ккал/моль для $C_{35}H_{72}$ по данным Faglioni, F.; Claypool, C. L.; Lewis, N. S.; Goddard, W. A. Theoretical description of the images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite. *J. Phys. Chem. B*. 1997 г., Т. 101, стр. 5996-6020.

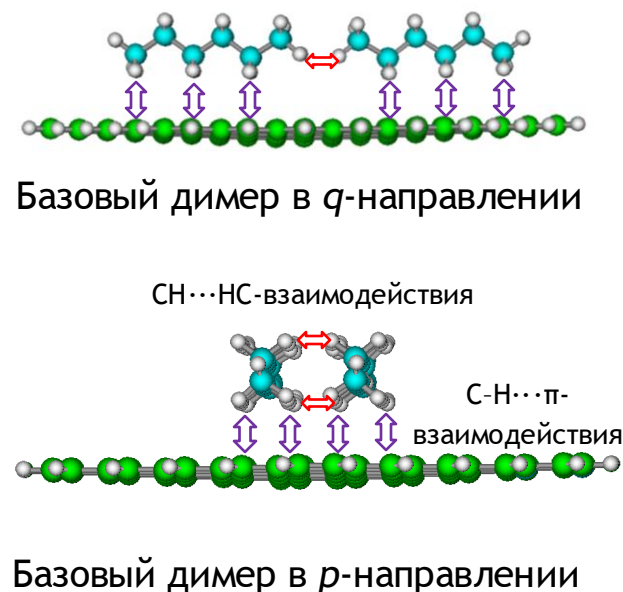
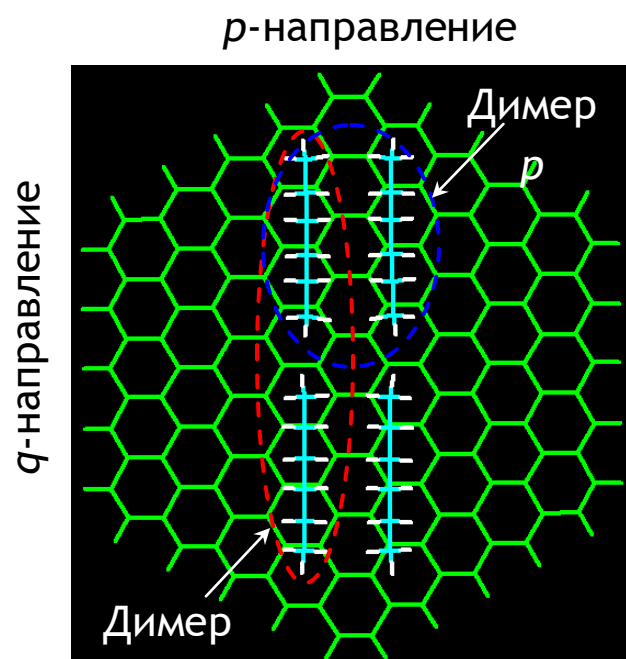
Разница в теплотах адсорбции для расчетных данных в методах:

PM6-D3H4 составила 7,85 ккал/моль, PM6-DH2 - 11,14 ккал/моль, PM7 - 13,47 ккал/моль.



$$\Delta G_{298}^{bind} = 0.52 \text{ кДж/моль на } C-H \cdots \pi \text{ взаимодействие}$$

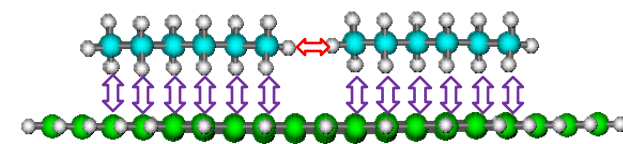
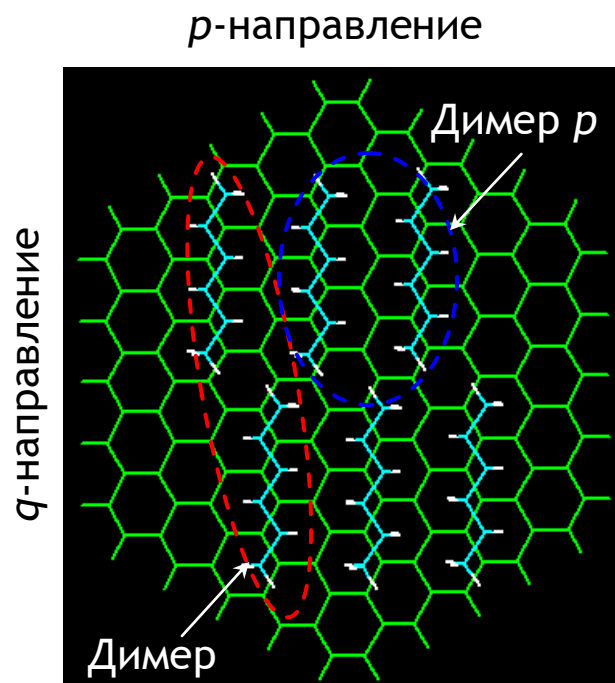
Фрагмент структуры монослоя алканов на трициркумкоронене с перпендикулярной ориентацией молекул



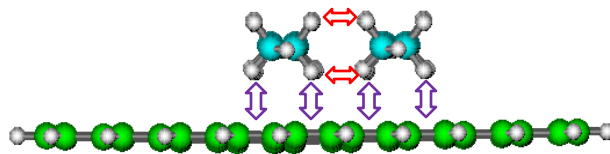
Средние значения энергии Гиббса димеризации таких ассоциатов составляют $32,20 \pm 5,46$ кДж/моль и $14,56 \pm 3,19$ кДж/моль в *p*- и *q*-направлениях распространения монослоя.

Алкан	Параметры димеризации		
	ΔH_{298}^{dim} , кДж/моль	S_{298}^{dim} , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^{dim} , кДж/моль
<i>p</i> -направление			
C_6H_{14}	-21,17	-168,20	28,95
C_7H_{16}	-25,23	-176,21	27,29
C_8H_{18}	-29,27	-190,02	27,36
C_9H_{20}	-33,33	-202,94	27,15
$C_{10}H_{22}$	-37,39	-215,24	26,75
$C_{11}H_{24}$	-41,47	-255,17	34,57
$C_{12}H_{26}$	-45,53	-282,12	38,54
$C_{13}H_{28}$	-49,59	-299,09	39,53
$C_{14}H_{30}$	-53,66	-313,07	39,63
<i>q</i> -направление			
C_6H_{14}	-2,00	-62,84	16,73
C_7H_{16}	-2,70	-56,95	14,27
C_8H_{18}	-3,45	-69,25	17,18
C_9H_{20}	-1,95	-45,43	11,59
$C_{10}H_{22}$	-2,01	-40,11	9,94
$C_{11}H_{24}$	-1,88	-40,74	10,26
$C_{12}H_{26}$	-2,49	-75,12	19,90
$C_{13}H_{28}$	-1,77	-56,57	15,09
$C_{14}H_{30}$	-1,72	-59,69	16,07

Фрагмент структуры монослоя алканов на трициркумкоронене с параллельной ориентацией молекул



Базовый димер в q -направлении

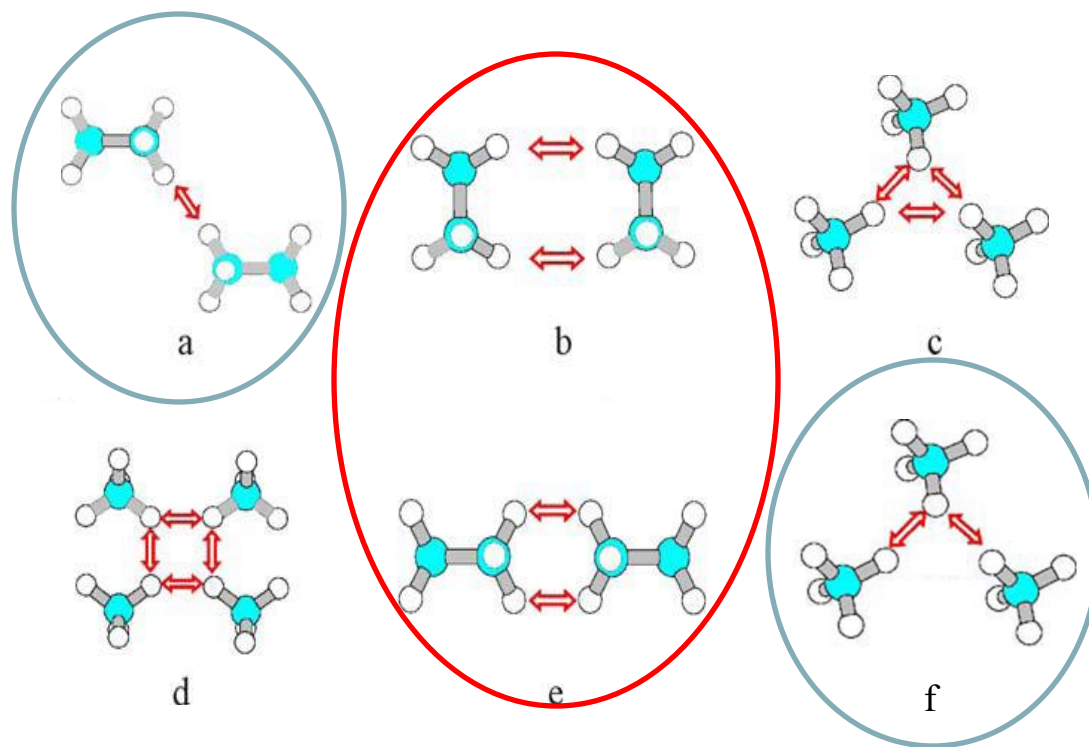


Базовый димер в p -направлении

Средние значения энергии Гиббса димеризации таких ассоциатов составляют $19,30 \pm 3,75$ кДж/моль и $16,37 \pm 3,27$ кДж/моль в p - и q -направлениях распространения монослоя.

Алкан	Параметры димеризации		
	ΔH_{298}^{dim} , кДж/моль	S_{298}^{dim} , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^{dim} , кДж/моль
p -направление			
C_6H_{14}	-12,41	-124,19	24,60
C_7H_{16}	-14,81	-105,36	16,59
C_8H_{18}	-17,42	-114,82	16,79
C_9H_{20}	-19,63	-121,44	16,56
$C_{10}H_{22}$	-22,29	-163,37	26,39
$C_{11}H_{24}$	-24,46	-133,08	15,20
$C_{12}H_{26}$	-27,16	-162,94	21,39
$C_{13}H_{28}$	-29,59	-164,13	19,32
$C_{14}H_{30}$	-32,04	-164,12	16,87
q -направление			
C_6H_{14}	-6,22	-74,07	15,85
C_7H_{16}	-6,23	-66,15	13,49
C_8H_{18}	-6,23	-65,54	13,31
C_9H_{20}	-6,23	-87,92	19,97
$C_{10}H_{22}$	-6,22	-65,93	13,43
$C_{11}H_{24}$	-6,24	-64,53	12,99
$C_{12}H_{26}$	-6,24	-90,50	20,73
$C_{13}H_{28}$	-6,24	-93,13	21,51
$C_{14}H_{30}$	-6,26	-74,93	16,07

Типы межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий

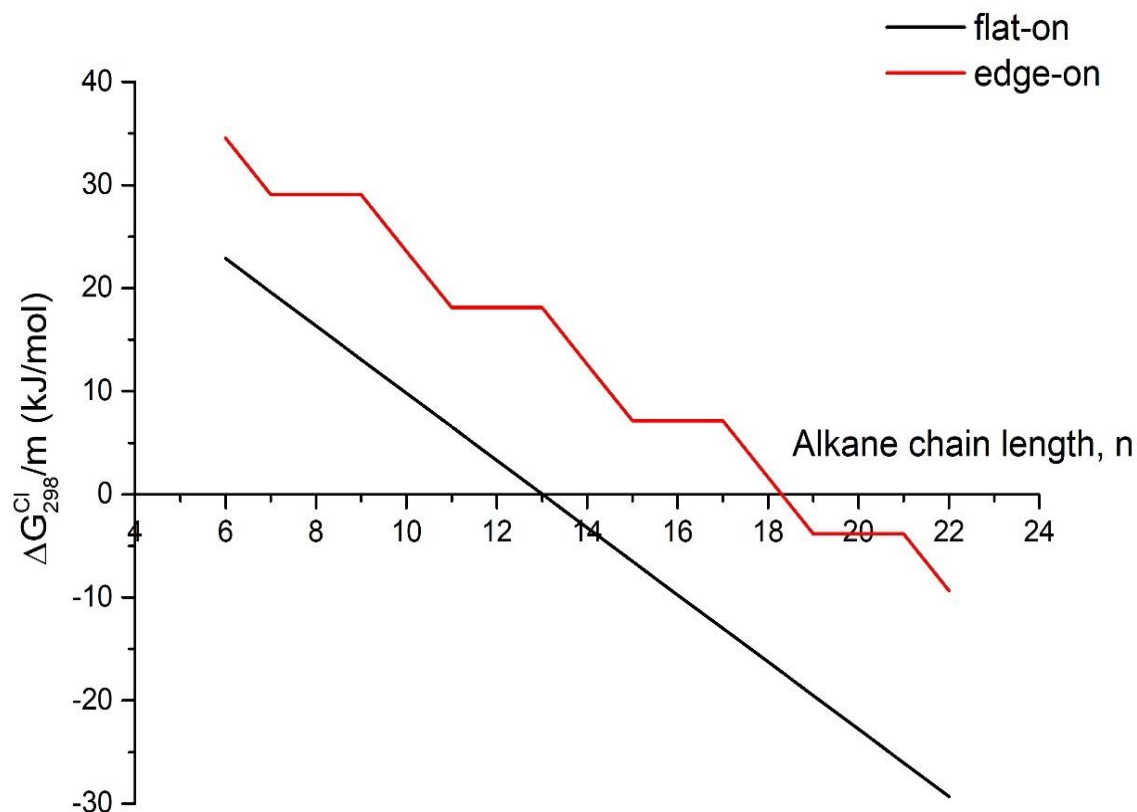


Наиболее энергетически выгодные типы $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (вносят отрицательный вклад в энергию Гиббса кластеризации)

Наименее энергетически выгодные типы $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (положительные вклады в энергию Гиббса кластеризации, не зависящие или слабо зависящие от длины цепи)

Зависимость энергии Гиббса пленкообразования алканов на графеноподобной поверхности от длины цепи

- ▶ для параллельно ориентированных алканов: $\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = -3.26 \cdot K_{\pi} + 42.43$,
- ▶ для перпендикулярно ориентированных алканов: $\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = -2.74 \cdot K_{\pi} + 51.02$

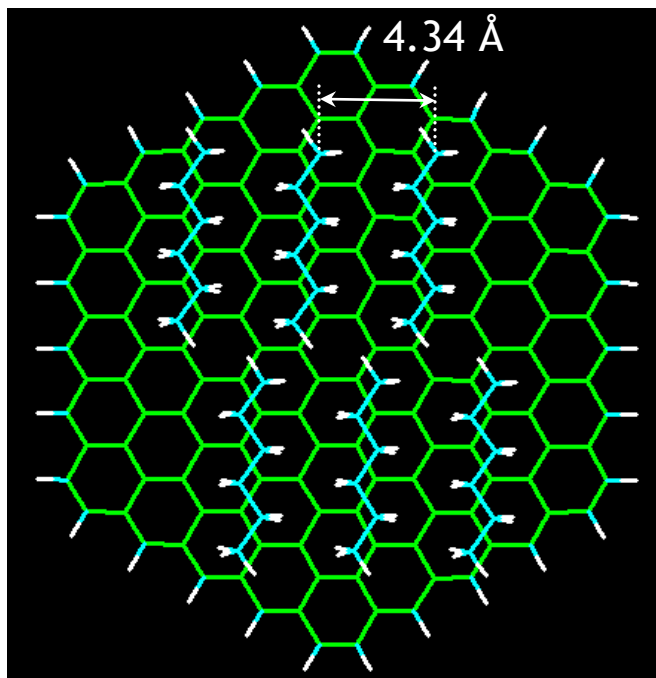


Полученные пороговые длины цепей алканов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, где методами СТМ или рентгеновской дифракции выявлены монослои алканов с минимально возможной длиной цепи при стандартной температуре - 14 углеродных атомов [1-5].

1. Chen, Q.; Yan, H.-J.; Yan, C.-J.; Pan, G.-B.; Wana, L.-J.; Wen, G.-Y.; Zhang, D.-Q. STM investigation of the dependence of alkane and alkane (C18H38, C19H40) derivatives self-assembly on molecular chemical structure on HOPG surface. *Surface Science*. 2008, 602, 1256-1266.
2. Gosvami, N. N.; O'Shea, S. J. Nanoscale trapping and squeeze-out of confined alkane. *Langmuir*. 2015, 31, 12960-12967.
3. Zhao, M.; Jiang, P.; Deng, K.; Yu, A.-F.; Hao, Y.-Z.; Xie, S.-S.; Sun, J.-L. Insight into STM image contrast of n-tetradecane and n-hexadecane molecules on highly oriented pyrolytic graphite. *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257, 3243-3247.
4. Wang, D.; Wan, L.-J.; Bai, C.-L. Formation and structural transition of molecular self-assembly on solid surface investigated by scanning tunneling microscopy. *Material Sci. Eng.* 2010, R70, 169-187.
5. Espeau, P.; Reynolds, P. A.; Dowling, T.; Cookson, D.; White, J. W. X-ray diffraction from layers of n-alkanes adsorbed on graphite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997, 93, 3201-3208

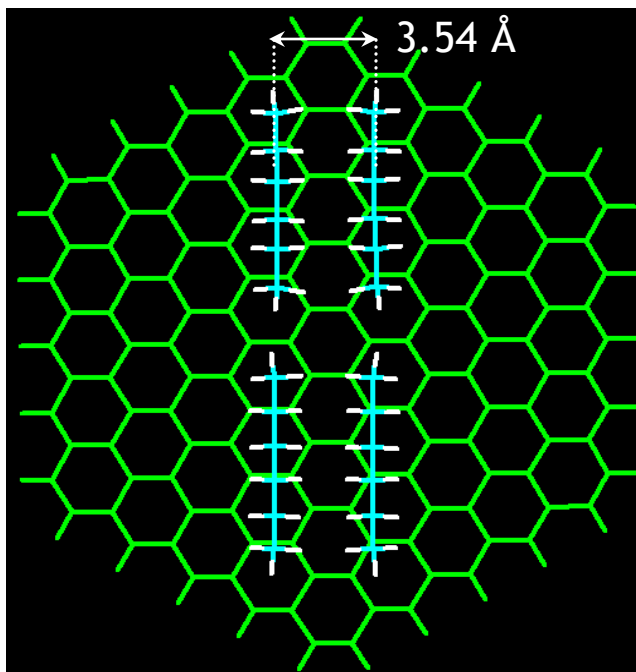
Геометрические параметры фрагментов 2D-плёнок алканов на графене

p-направление

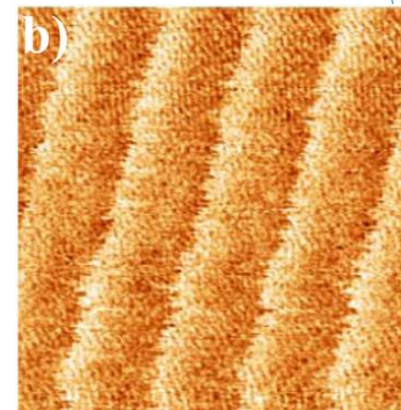
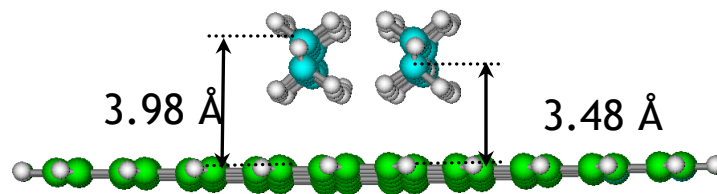
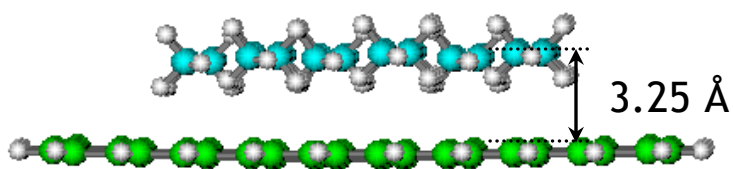


q-направление

p-направление



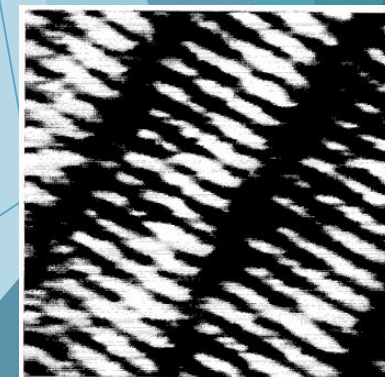
q-направление



$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ монослой на графите при 25 °C: микроснимок АСМ 15 нм × 15 нм.

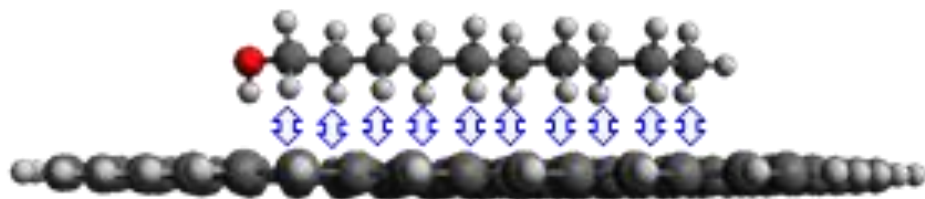
Langmuir 2015, 31, 12960–12967;
DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03133

СТМ микрофотография $\text{n-C}_{23}\text{H}_{48}$ монослоя. Поверхность сканирования: 5.3 нм × 5.5 нм.



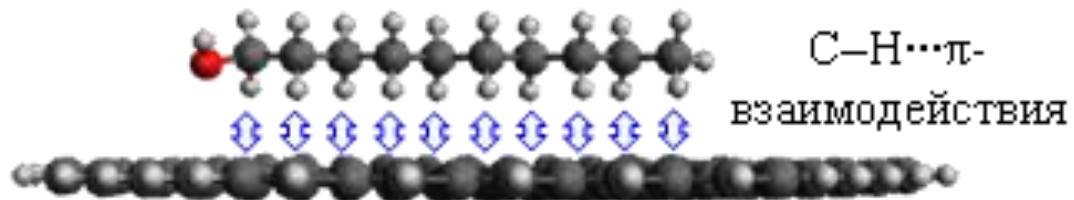
Journal of Applied Physics 1994, 75, 627-629; DOI: 10.1063/1.355799

Оптимизированные структуры комплексов деканол - циркумкоронен



а

«Нижняя» ориентация ОН-группы



б

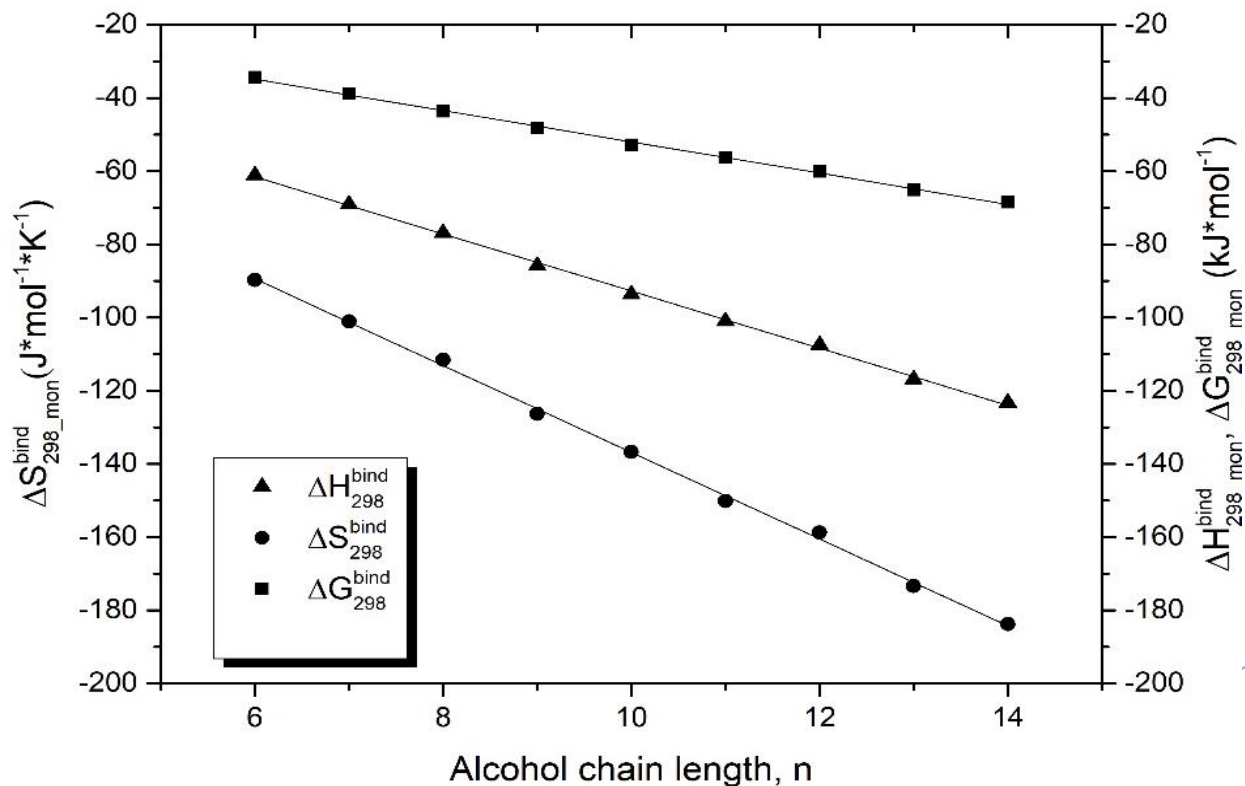
«Верхняя» ориентация ОН-группы

Корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса связывания от числа реализуемых в комплексах С-Н...π-взаимодействий (K_π)

$$\Delta H_{298,mon}^{bind} = -(7.71 \pm 0.06) \cdot K_\pi - (11.95 \pm 0.63) \cdot n_{\text{верх.}} - (15.70 \pm 0.63) \cdot n_{\text{ниж.}}, N=18, R=0.9999, S=0.64 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298,mon}^{bind} = -(11.78 \pm 0.03) \cdot (K_\pi + n_{\text{верх.}}) - (19.03 \pm 0.52) \cdot n_{\text{ниж.}}, N=18, R=0.9999, S=1.18 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta G_{298,mon}^{bind} = -(4.20 \pm 0.05) \cdot K_\pi - (8.52 \pm 0.47) \cdot n_{\text{верх.}} - (9.98 \pm 0.48) \cdot n_{\text{ниж.}}, N=18, R=0.9999, S=0.46 \text{ кДж/моль}.$$

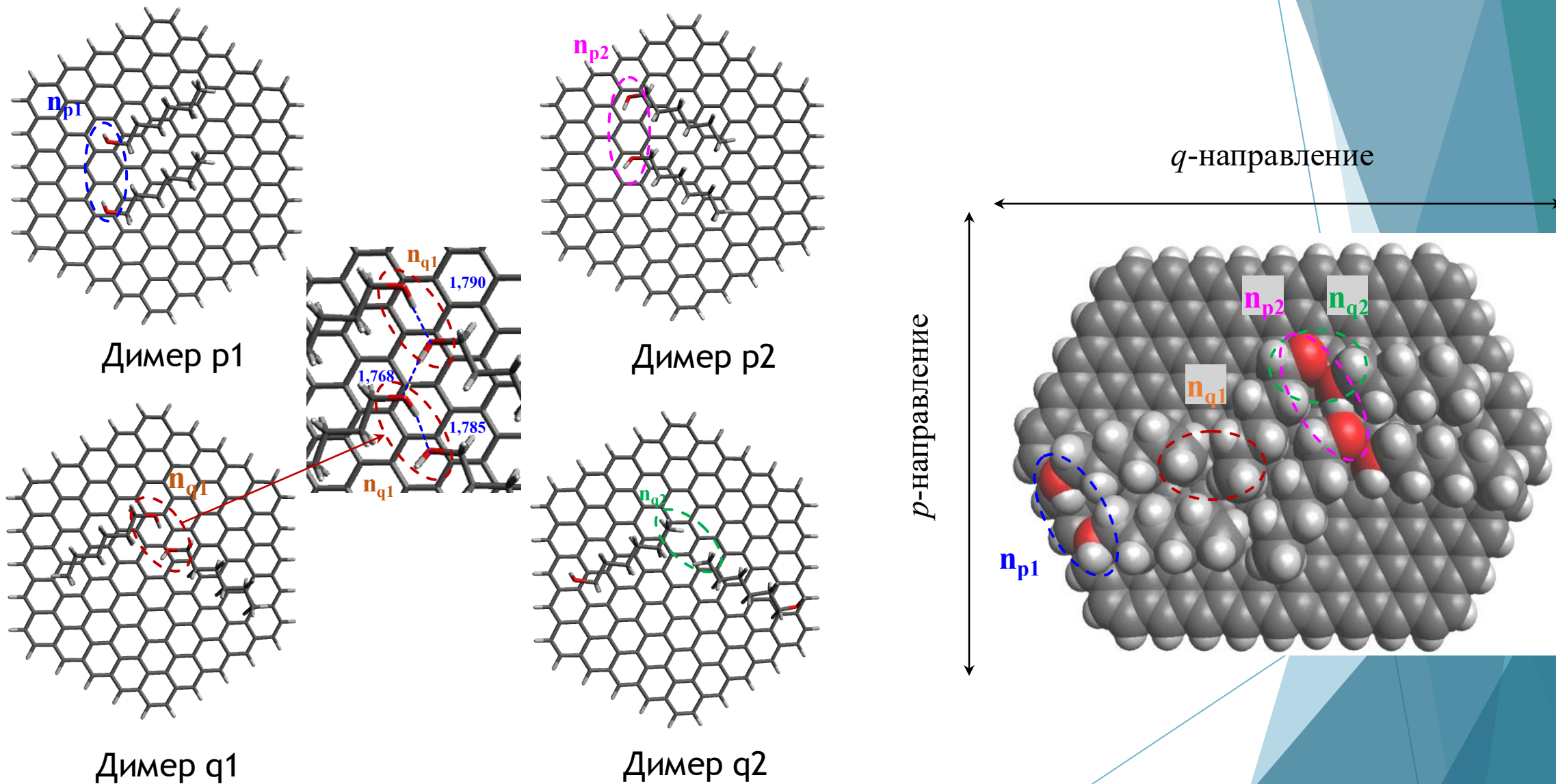


Энтальпии связывания в комплексах алканол - трициркумкоронен в рамках метода РМ6-DH2

Спирт	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль	Теплота адсорбции, кДж/моль		Расч. энергия взаимодействия спирт-графен, кДж/моль
	PM6-DH2	Расчетные данные	Эксперимент	
CH ₃ OH	-22,54	-26,5±2,2 [7] -24,52 [9]	-41,84 [4]	-
C ₂ H ₅ OH	-30,35	-27,52 [9] -29,5±2,8 [7]	-30,5±2,9 [2] -47,49 [4]	-29,71 [2]
C ₃ H ₇ OH	-38,15	-37,52 [9]	-40,6 [5] -41,1 [5] -53,76 [4]	-
C ₄ H ₉ OH	-45,96	-47,52 [9] -31 [8]	-60,25 [4]	-47,5 [6]
C ₅ H ₁₁ OH	-53,76	-	-	-55,0 [6]
C ₆ H ₁₃ OH	-61,57	-	-	-65,0 [6]
C ₇ H ₁₅ OH	-69,38	-	-	-75,0 [6]
C ₈ H ₁₇ OH	-77,18	-55 [8]	-	-85,0 [6]
C ₉ H ₁₉ OH	-84,99	-	-	-95,0 [6]
C ₁₀ H ₂₁ OH	-92,80	-55 [8]	-	-105,0 [6]
C ₁₁ H ₂₃ OH	-100,60	-	-	-
C ₁₂ H ₂₅ OH	-108,41	-	-110,65*	-110,0 [3] -95,8 [3] -97,5 [3]
C ₁₃ H ₂₇ OH	-116,22	-	-	-
C ₁₄ H ₂₉ OH	-124,02	-	-	-
C ₁₆ H ₃₃ OH	-139,64	-111 [8]	-135,85*	-
C ₁₈ H ₃₇ OH	-147,44	-147 [1]	-148,45*	-
C ₂₄ H ₄₉ OH	-202,09	-163 [8]	-186,25*	-

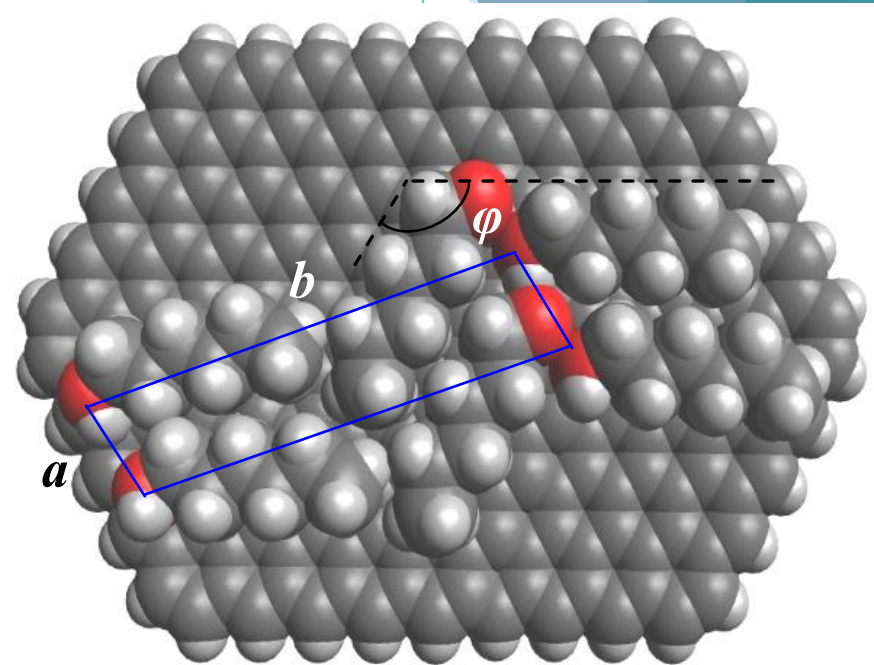
1. Takajo D, Inaba A, Isoda S (2010) Preferential adsorption followed by spontaneous desorption of 1-octadecanol at a solution/graphite interface. Thin Solid Films 519(4): 1371-1374. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.09.038>.
2. Lazar P, Karlicky F, Jurecka P, Kocman M, Otyepkova E, Safarova K, Otyepka M (2013) Adsorption of small organic molecules on graphene. J. Am. Chem. Soc. 135(16): 6372-6377. <https://doi.org/10.1021/ja403162r>.
3. Faglioni F, Claypool CL, Lewis NS, Goddard III WA (1997) Theoretical description of the images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite. J. Phys. Chem. B 101(31): 5996-6020. <https://doi.org/10.1021/jp9701808>
4. Avgul' NN, Berezin GI, Kiselev AV, Lygina IA (1961) The adsorption and heat of adsorption of normal alcohols on graphitized carbon black. Russ. Chem. Bull. 10: 186-193. <https://doi.org/10.1007/BF00919549>.
5. Wang K, Qiao S, Hu X (2004) Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information. Separation and Purification Technology 34: 165-176. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00190-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00190-4)
6. Zangi R (2019) Self-assembly of alcohols adsorbed on graphene. J. Phys. Chem. C 123(27): 16902-16910. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04839>.
7. Shen H, Zou X, Yang H, Zhong W, Wang Y, Wang S, Deng M (2021) Adsorption of organic molecules and surfactants on graphene: A coarse-grained study. J. Phys. Chem. A 125(2): 700-711. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c11111>.
8. Gobbo C, Beurroies I, de Ridder D, Eelkema R, Marrink SJ, De Feyter S, van Esch JH, de Vries AH (2013) MARTINI Model for physisorption of organic molecules on graphite. J. Phys. Chem. C 117(30): 15623-15631. <https://doi.org/10.1021/jp402615p>.
9. Szymanski GS, Kaczmarek-Kedziera A, Zieba M, Kowalczyk P, Terzyk AP (2021) Insight into the mechanisms of low coverage adsorption of n-alcohols on single walled carbon nanohorn. Materials 14: 4001. <https://doi.org/10.3390/ma14144001>

Типы базовых димеров спирт - трициркумкоронен



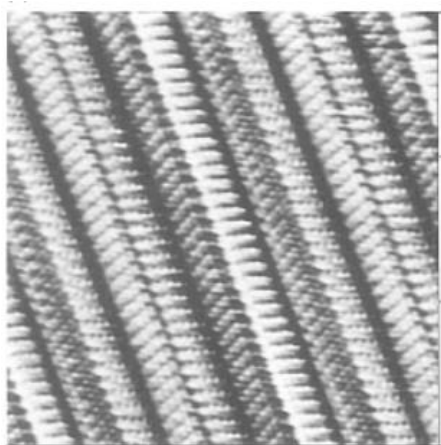
Геометрические параметры элементарных ячеек монослоев спиртов

Спирт	a, Å		b, Å		φ, °	
	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.
C ₆ H ₁₃ OH	4.99	4.96 [1]	18.03	17.84 [1]	122.7	132.2 [1]
C ₇ H ₁₅ OH	5.06	4.93 [1]	21.65	21.30 [1]	122.7	138.4 [1]
C ₈ H ₁₇ OH	4.99	5.16 [1]	22.59	22.00 [1]	122.7	128.0 [1]
C ₉ H ₁₉ OH	5.02	5.0±0.2 [2] 5.00 [1]	-	24.4±0.5 [2] 25.10 [1]	-	124.0±4 [2] 132.4 [1]
C ₁₀ H ₂₁ OH	5.07	5.17±0.02 [3] 5.0±0.2 [2] 5.0±0.2 [4]	-	26.5±0.3 [3] 26.8±0.5 [2] 26.7±0.5 [4]	-	126.4 [3] 132±4 [2] 134 [4]
C ₁₁ H ₂₃ OH	5.01	5.01±0.02 [3] 5.2±0.2 [2]	-	29.5±0.3 [3] 29.6±0.5 [2]	-	129.6 [3] 128±4 [2]
C ₁₂ H ₂₅ OH	5.04	5.04±0.02 [3] 5.2±0.2 [4]	-	32.0±0.4 [3] 32.4±0.5 [4]	-	130.8 [3] 132 [4]
C ₁₄ H ₂₉ OH	-	5.2±0.2 [4]	-	38.0±0.5 [4]	-	130 [4]



1. Morishige K, Kato T (1999) Chain-length dependence of melting of n-alcohol monolayers adsorbed on graphite: n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, and n-nonanol. J. Chem. Phys. 111(15): 7095-7102. <https://doi.org/10.1063/1.480001>.
2. Wang G, Lei S, De Feyter S, Feldman R, Parker JE, Clarke SM (2008) Behavior of binary alcohol mixtures adsorbed on graphite using calorimetry and scanning tunneling microscopy. Langmuir 24(6): 2501-2508. <https://doi.org/10.1021/la703240y>.
3. Morishige K, Takami Y, Yokota Y (1993) Structures of alkanes and alkanols adsorbed on graphite in solution: Comparison with scanning-tunneling-microscopy images, Phys. Rev. B 48: 8277-8281. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.8277>.
4. Claypool CL, Faglioni F, Goddard WA, Gray HB, Lewis NS, Marcus RA (1997) Source of image contrast in STM images of functionalized alkanes on graphite: a systematic functional group approach. J. Phys. Chem. B 101(31): 5978-5995. <https://doi.org/10.1021/jp9701799>.

2D-монослои спиртов на графеноподобной поверхности



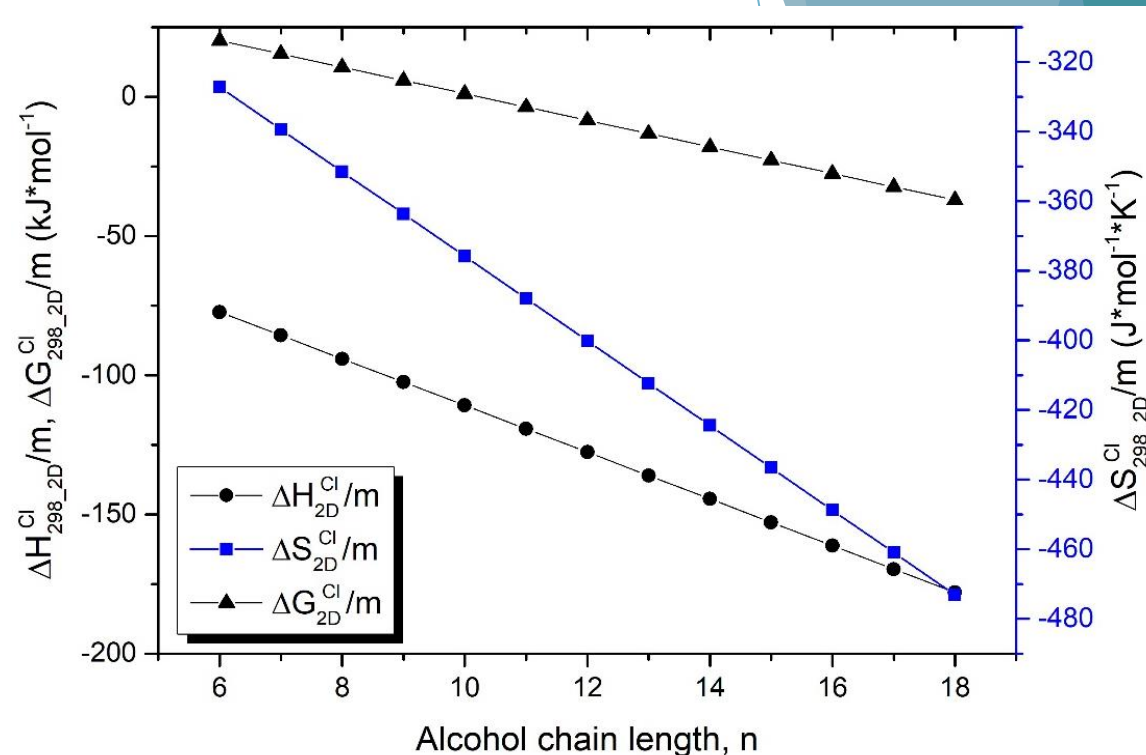
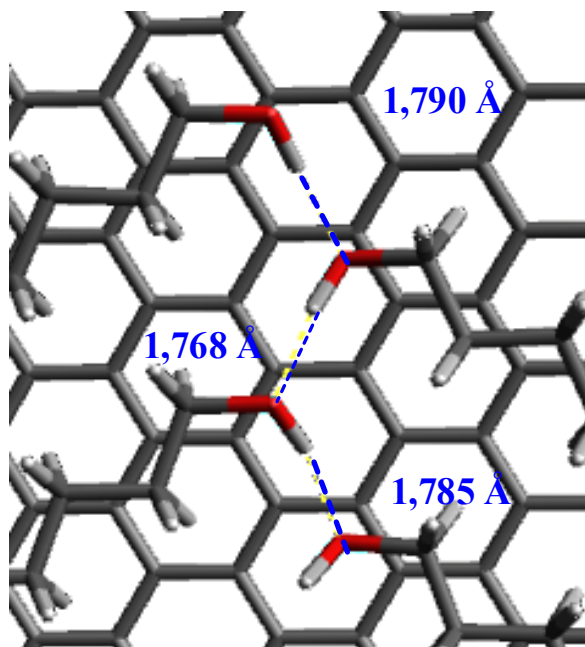
СТМ микрофототорграфия
монослоя $C_{10}H_{21}OH$,
адсорбированного на
поверхности графита

Barnard, R.A.; Matzger, A.J.
Functional group effects on
the enthalpy of adsorption for
self-assembly at the
solution/graphite interface.
Langmuir 2014, 30 (25), 7388-
7394.



Скриншот упаковки моле-
кул различных 1-алкано-
лов, адсорбированных на
листе графена при 300 K.

Zangi, R. Self-assembly of alcohols
adsorbed on graphene. J. Phys.
Chem. C 2019, 123 (27), 16902-
16910.



$$\Delta H_{298,\infty}^{Cl}/m = -8.40 \cdot n - 35.32,$$

$$\Delta S_{298,\infty}^{Cl}/m = -12.43 \cdot n - 266.35,$$

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = -4.77 \cdot n + 44.06.$$

Пороговая длина цепи спиртов, при которой возможно
пленкообразование - 10 углеродных атомов в цепи.
Эксперимент: 8-10 углеродных атомов.

Выводы:

- ▶ Для корректного описания рассмотренных систем необходимо использование метода PM6-DH2, содержащего поправку на дисперсионные взаимодействия и водородные связи, вклад которых является решающим при описании C-H...π-взаимодействий между алканами и полиароматическими углеводородами.
- ▶ Среди двух рассмотренных ориентаций молекул алканов относительно плоскости ПАУ более энергетически выгодной является параллельная, нежели перпендикулярная.
- ▶ Образование 2D-монослоев с параллельно ориентированными алканами возможно для соединений с длиной цепи не менее 14 углеродных атомов, а для перпендикулярно ориентированных алканов - не менее 19. Эти пороговые длины цепей алканов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, где методами СТМ или рентгеновской дифракции выявлены монослои с минимально возможной длиной цепи алканов при стандартной температуре - 14 углеродных атомов.
- ▶ Пороговая длина цепи спиртов при пленкообразовании на графене составляет 10 углеродных атомов при имеющемся в литературе эксперименте - 8-10.
- ▶ Структура образующихся монослоев обусловлена наличием или отсутствием водородных связей между молекулами замещенных или незамещенных алканов.



Представленные исследования выполнены в рамках госзадания FRES-2023-0006 «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства».



Дополнительные слайды

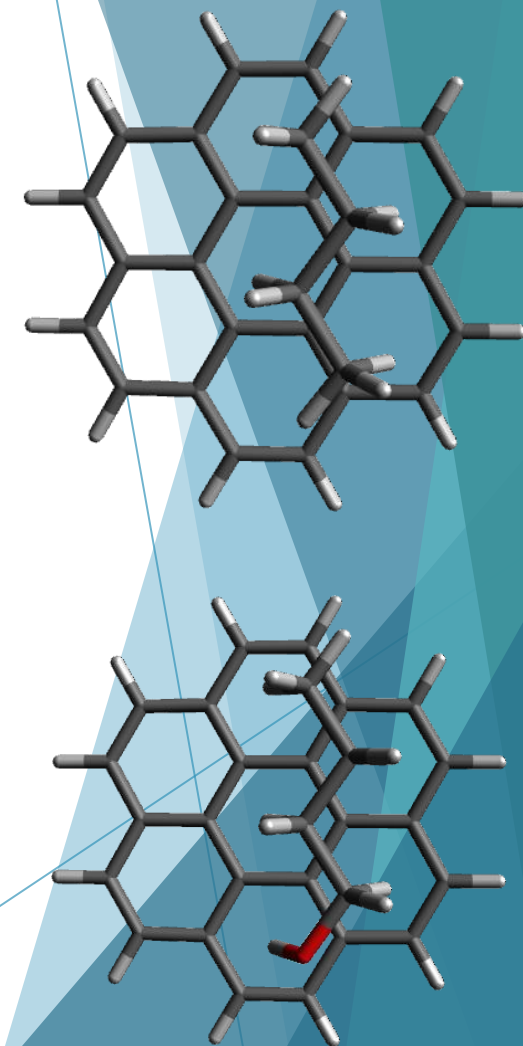
Thermodynamic parameters of adsorption and dimerization for alkanes

Thermodynamic parameters	The number of carbon atoms in the alkane chain, C_n								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Adsorption parameters									
E_{ad} , kcal/mol (for circumcoronene) in B3LYP+D3 [50]	-3.25	-5.15	-7.19	-9.20	-11.22	-13.06	-14.90	-16.37	-17.80
ΔH_{ad} , kJ/mol (for circumcoronene) in B3LYP+D3 [50]	-16.08	-24.03	-32.56	-40.97	-49.42	-57.12	-64.82	-70.97	-76.95
ΔH_{ad} , kJ/mol in PM6-DH2 (for tricircumcoronene)	-	-	-	-38.01	-45.63	-53.25	-60.86	-68.48	-76.10
Dimerization parameters									
E_{dim} , kcal/mol in B3LYP+D3 [50]	-0.41	-1.17	-1.34	-1.86	-2.41	-2.98	-3.53	-	-
ΔH_{dim} , kJ/mol in B3LYP+D3 [50]	-4.19	-7.37	-8.08	-10.26	-12.56	-14.95	-17.25	-	-
ΔH_{dim} , kJ/mol in PM6-DH2	-	-	-	-7.48	-9.94	-12.39	-14.84	-17.30	-19.75

[50] Kikkawa Y, Tsuzuki S (2023) Analysis of intermolecular interactions of n-perfluoroalkanes with circumcoronene using dispersion-corrected DFT calculations: comparison with those of n-alkanes. Phys. Chem. Chem. Phys. 25(16): 11331-11337 <https://doi.org/10.1039/D3CP00790A>.

Сравнение энергетического вклада CH...π-взаимодействий

Thermodynamic parameter	Increment for CH...π interactions		
	in PM6-DH2	in wB97X-D4/cc-pVDZ for coronene	in B3LYP+D4/6-311G** for coronene
Alkanes			
ΔH^{bind} , kJ/mol	-7.62±0.08	-6.01±0.29	-5.99±0.29
ΔS^{bind} , J/(mol*K)	-14.62±0.94	-6.63±3.20	-6.04±3.26
ΔG^{bind} , kJ/mol	-3.26±0.27	-4.03±0.67	-4.19±0.68
Alcohols			
ΔH^{bind} , kJ/mol	-7.81±0.10	-7.16±0.30	-5.92±0.43
ΔS^{bind} , J/(mol*K)	-11.85±0.16	-12.56±1.09	-1.83±5.23
ΔG^{bind} , kJ/mol	-4.28±0.15	-3.41±0.02	-5.37±1.13



Parameter	The number of carbon atoms in alcohol chain							Mean error
	4	5	6	7	8	9	10	
E^{int} (alcohol-graphene surface), kJ/mol*	-47.50	-56.00	-66.00	-75.00	-86.00	-95.05	-105.05	
ΔH^{int} (alcohol-graphene surface), kJ/mol	-49.98	-58.48	-68.48	-77.48	-88.48	-97.53	-107.53	
ΔH^{bind} for lower -OH position, kJ/mol, in PM6-DH2	-45.96	-53.76	-61.57	-69.38	-77.18	-84.99	-92.80	
ΔH^{bind} for upper -OH position, kJ/mol, PM6-DH2	-43.10	-50.77	-58.45	-66.13	-73.81	-81.48	-89.16	
ΔH^{bind} , kJ/mol in PM6-DH2	-44.53	-52.27	-60.01	-67.75	-75.50	-83.24	-90.98	
$ \Delta H^{\text{bind}} - \Delta H^{\text{int}} $, kJ/mol	5.45	6.21	8.47	9.72	12.98	14.29	16.55	
E^{int} (alcohol-alcohol), kJ/mol*	-38.00	-38.00	-42.50	-44.50	-46.50	-48.50	-53.00	
ΔH^{int} (alcohol-alcohol), kJ/mol	-40.48	-40.48	-44.98	-46.98	-48.98	-50.98	-55.48	
ΔH^{dim} , kJ/mol in PM6-DH2	-38.68	-41.14	-44.46	-46.39	-48.21	-51.57	-53.23	
$ \Delta H^{\text{bind}} - \Delta H^{\text{int}} $, kJ/mol	1.79	0.66	0.52	0.59	0.77	0.59	2.24	1.02
E^{int} (head-to-head), kJ/mol*	-28.00	-28.00	-28.00	-27.50	-28.00	-27.50	-27.00	
ΔH^{int} (head-to-head), kJ/mol	-30.48	-30.48	-30.48	-29.98	-30.48	-29.98	-29.48	
ΔH^{dim} (alcohol Dimer q1), kJ/mol in PM6-DH2	-31.20	-31.20	-32.07	-31.55	-30.92	-31.82	-31.03	
$ \Delta H^{\text{int}} - \Delta H^{\text{dim}} $, kJ/mol	0.72	0.72	1.59	1.57	0.44	1.85	1.56	1.21
E^{int} (tail-to-tail), kJ/mol*	-5.50	-6.30	-9.50	-10.80	-14.50	-15.00	-20.00	
ΔH^{int} (tail-to-tail), kJ/mol	-7.98	-8.78	-11.98	-13.28	-16.98	-17.48	-22.48	
ΔH^{dim} (alkane Dimer), kJ/mol in PM6-DH2	-7.48	-9.94	-12.39	-14.84	-17.30	-19.75	-22.20	
$ \Delta H^{\text{int}} - \Delta H^{\text{dim}} $, kJ/mol	0.49	1.16	0.41	1.56	0.32	2.27	0.28	0.93

Energetic parameters for adsorbate-adsorbate and adsorbate-adsorbent interactions (alcohols)

different values of increments for C – H... π interaction by 1.85 kJ/mol

* Zangi R (2019) Self-assembly of alcohols adsorbed on graphene. J. Phys. Chem. C 123(27): 16902–16910. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04839>