

УДК 544.72

Оригинальная статья

**Описание термодинамических параметров комплексообразования
алканов и полиароматических углеводородов в рамках
полуэмпирических методов**

Е.С. Карташинская^{1,2}

¹ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
283048, Россия, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70

²ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»
283001, Россия, Донецк, ул. Артема, 58
elenafofmina-ne@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.873

Аннотация: В работе представлен сравнительный анализ квантово-химических полуэмпирических методов для проведения расчётов термодинамических параметров связывания алканов C_nH_{2n+2} ($n=6-14$) и полиароматических углеводородов короненового ряда как модельных структур графеновой поверхности. Рассмотрены два типа ориентирования молекул алканов в зависимости от взаимного расположения плоскости C–C–C-«зигзага» алканов и плоскости поверхности полиароматических углеводородов: параллельное и перпендикулярное. Выявлено, что параллельное расположение молекул алканов на поверхности короненов является более энергетически выгодным, чем перпендикулярное. Рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования и связывания алканов с полиароматическими углеводородами в методах PM3, RM1, PM6-DH2, PM6-D3H4, PM7. Показано, что первые два метода непригодны для описания возникающих межмолекулярных C–H/ π -взаимодействий в системах алкан – полиароматические углеводороды, поскольку энергия Гиббса связывания, оцененная в них, имеет положительные значения, что не согласуется с имеющимися литературными данными. Среди более поздних методов PM6 и PM7 оптимальным является использование метода PM6 с коррекцией DH2 на дисперсионные взаимодействия и водородные связи. Значения энтальпий связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен, рассчитанные с помощью методов PM6-DH2 и PM6-D3H4, хорошо согласуются с экспериментальными данными по энтальпии адсорбции алканов на поверхности графита/графена, а также данными молекулярно-динамического моделирования. Однако, по энергии Гиббса связывания в рассмотренных комплексах алканов с параллельным и перпендикулярным ориентированием алканов на трициркумкоронене только метод PM6-DH2 дает значения, наилучшим образом согласующиеся с имеющимися данными по энергетической предпочтительности таких комплексов.

Ключевые слова: алканы, полиароматические углеводороды, адсорбция, энтальпия, абсолютная энтропия, энергия Гиббса связывания, C–H/ π -взаимодействия, полуэмпирические методы.

1. Введение

Использование графита человечеством насчитывает уже несколько тысячелетий. Несмотря на столь солидный период этот минерал не перестает удивлять широтой возможного применения и модификации свойств. В частности, прорыв в этой области в начале XXI века совершили Гейм и Новоселов, открыв 2D-аналог графита – графен, материал с исключительными теплофизическими, электрическими, оптическими

свойствами [1]. С этой точки зрения графит можно рассматривать как совокупность параллельно упакованных графеновых слоев, связанных ван-дер-ваальсовыми силами. Совершенствование возможностей расслоения различного рода материалов со слоистой структурой на базе сил Ван-дер-Ваальса определило повышенный интерес к исследованию таких 2D-структур с точки зрения влияния поверхностных эффектов, особенно ярко проявляющихся в них [2, 3]. В частности, это выражается в формировании хорошо организованных адсорбционных слоев различных соединений, в том числе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и углеводородов на графеноподобных поверхностях [4].

Структура адсорбционных слоев алканов и их производных на углеродсодержащих поверхностях экспериментально исследуется преимущественно в рамках сканирующей туннельной (СТМ) или атомно-силовой (АСМ) микроскопии [5-8]. Теоретические работы в этом направлении, как правило, выполнены с применением молекулярно-динамических методов [9], теории функционала плотности (ТФП) [10, 11], существенно реже – полуэмпирических квантово-химических методов [12]. При этом в качестве моделей графеноподобных поверхностей часто используются полиароматические углеводороды (ПАУ) различной размерности короненового ряда [13]. Использование полуэмпирических методов дает преимущества во времени расчетов довольно крупных систем по сравнению с другими теоретически более обоснованными методами. Как показали работы [13, 14], метод PM6-DH2 был успешно применен к описанию графеновых поверхностей с числом углеродных атомов чуть более одной тысячи, и вместе с этим характеризовался в тысячу раз меньшими временными затратами, по сравнению с расчетами в рамках ТФП с использованием гибридного функционала $\omega B97X-D$. С другой стороны, применяемые полуэмпирические методы требуют валидации для выбранных систем, поскольку особенности их параметризации сказываются на получаемых результатах.

Фокус настоящей работы направлен на расчет термодинамических параметров связывания алканов (с длиной цепи $n=6-14$ углеродных атомов) с ПАУ короненового ряда в рамках полуэмпирических методов PM3, RM1, PM6 с коррекциями DH2 и D3H4, а также PM7 с целью выявления среди них оптимального для дальнейшего адекватного описания пленкообразования алканов и их замещенных на поверхности графена.

2. Объект и метод исследования

Моделями графеновой плоскости в данной работе были выбраны следующие полиароматические углеводороды: коронен $C_{24}H_{12}$,

циркумкоронен $C_{54}H_{18}$, дициркумкоронен $C_{96}H_{24}$ и трициркумкоронен $C_{150}H_{30}$ (см. рис. 1). Ранее [15] при описании термодинамики адсорбции короткоцепочечных карбоновых кислот на поверхности графена в качестве модельных были использованы перечисленные выше структуры ПАУ за исключением трициркумкоронена. Было показано, что даже для короткоцепочечных карбоновых кислот использование коронена не является эффективным ввиду влияния краевых атомов водорода. Поэтому для алканов с более длинной углеродной цепью резонен выбор модельных ПАУ достаточного размера, чтобы нивелировать краевые эффекты взаимодействия концевых метильных фрагментов алканов с пограничными атомами ПАУ. В случае рассмотренных здесь алканов с длиной цепи до 14 атомов углерода в качестве углеродной поверхности был выбран трициркумкоронен. Расчеты комплексов алкан – ПАУ производились в приближении супермолекулы [16] в вакууме.

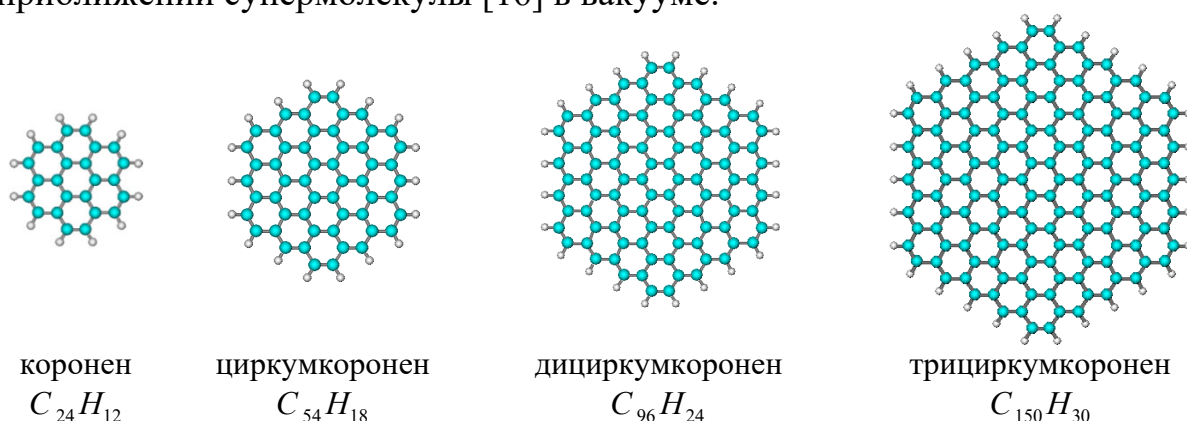


Рис. 1. Структуры полиароматических углеводородов, используемых в качестве моделей графеновой поверхности.

Были рассмотрены два возможных варианта ориентирования алканов относительно молекулы трициркумкоронена в зависимости от положения плоскости «зигзага» $C-C-C$ цепей алканов: параллельное или перпендикулярное. При этом молекулы алканов находились в максимально вытянутой конформации согласно данным СТМ [5, 6]. Расчет термодинамических параметров связывания алкан – трициркумкоронен производился следующим образом. Энтальпия и энтропия связывания в комплексах рассчитывались по формулам:

$$\Delta H_T^{bind} = \Delta_f H_{(T, complex)}^0 - \Delta_f H_{(T, PAH)}^0 - \Delta_f H_{(T, H)}^0, \quad \Delta S_T^{bind} = S_{(T, complex)}^0 - S_{(T, PAH)}^0 - S_{(T, H)}^0, \quad \text{где}$$

$\Delta_f H_{(T, complex)}^0$ и $S_{(T, complex)}^0$ – энтальпия и абсолютная энтропия образования межмолекулярного комплекса при температуре T , $\Delta_f H_{(T, PAH)}^0$, $S_{(T, PAH)}^0$ и $\Delta_f H_{(T, H)}^0$ и $S_{(T, H)}^0$ – энтальпии и абсолютные энтропии образования полиароматического углеводорода и алкана при той же температуре T .

Свободную энергию связывания рассчитывали как $\Delta G_T^{bind} = \Delta H_T^{bind} - T \Delta S_T^{bind}$. В дальнейшем массив расчетных данных для комплексов трициркумкоронена и гомологического ряда алканов ($n = 6 - 14$) позволяет оценить вклад реализуемых в них $C-H/\pi$ -взаимодействий в величины рассматриваемых термодинамических параметров.

Все расчеты были проведены в программном комплексе MORAS2016 [17] с применением полуэмпирических методов RM3, RM1, RM6-DH2, RM6-D3H4, RM7. Оптимизация геометрических структур молекул алканов, ПАУ и их комплексов контролировалась значением конечной нормы градиента $GNORM = 0,01$, как это было сделано в работе [15]. Для полученных оптимизированных структур комплексов были рассчитаны термодинамические параметры их образования и ассоциации, в том числе и энергия Гиббса связывания, величина которой является критериальной для суждения о стабильности образующегося комплекса.

3. Результаты и обсуждение

Первым этапом данной работы было проведение оценки термодинамических параметров комплексообразования в системах метан – бензол, а лишь затем метан – ПАУ. Рассмотрение простейшей системы метан – бензол дает возможность оценить энергетику $C-H/\pi$ -взаимодействий в рамках ряда полуэмпирических методов и сравнить полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными и данными теоретических моделирований, поскольку такие системы хорошо изучены.

Для системы метан – бензол в литературе описано немало количество возможных структур комплексов [18]. Настоящая работа ограничивается лишь тремя из них, которые отличаются наибольшей энергетической предпочтительностью и впоследствии две из них реализуются при адсорбции молекул алканов на графеноподобных поверхностях. Геометрические структуры этих комплексов приведены на рис. 2, а рассчитанные величины энтальпии, энтропии и энергии Гиббса связывания для них – в Таблице 1. Прочерки в ячейках данной таблицы означают, что комплексы, отвечающие структурам соответствующих моделей на рис. 2, не были получены в результате процесса оптимизации.

Из приведенных данных видно, что два первых полуэмпирических метода RM3 и RM1 дают явно выбивающиеся из общей картины результаты. Так, образование всех трех комплексов дает крайне малый тепловой эффект в этих методах, в отличие от более поздних RM6-DH2, RM6-D3H4, RM7. Хотя для всех рассмотренных методов кроме RM6-D3H4 по критерию ΔH_T^{bind} предпочтительность образования комплексов

метан – бензол возрастает в ряду модель 1 > модель 2 > модель 3, что согласуется с литературными данными [19]. Следует так же отметить, что среди используемых полуэмпирических методов лишь метод PM6-D3H4 дает заниженные значения величины энтальпии образования метана (и других углеводородов гомологического ряда алканов). Так, теплота образования бензола находилась в пределах $\Delta_f H_{298}^0(C_6H_6) = 96,04 - 98,73$ кДж/моль (82,60 кДж/моль – экспериментально оцененное значение [20]), а теплота образования метана $\Delta_f H_{298}^0(CH_4) = -(51,23 - 60,27)$ кДж/моль за исключением величины – 7,58 кДж/моль, оцененной в методе PM6-D3H4, что явно не согласуется с экспериментально зафиксированным значением: –74,60 кДж/моль [20].

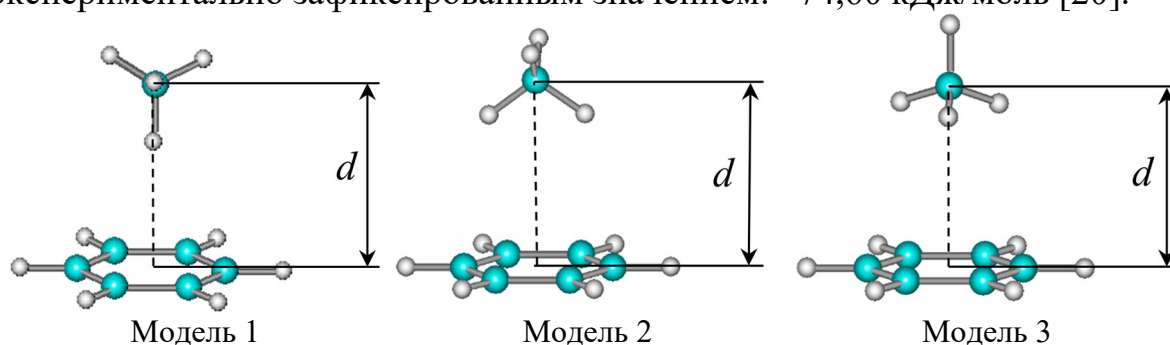


Рис. 2. Структуры комплексов метан – бензол.

Как правило, в большинстве работ энергию связывания того или иного комплекса вычисляют как разность полной энергии комплекса и суммы полных энергий входящих в него соединений (см., например, [21]). В литературе кроме этого имеются данные по энергии диссоциации интересующих комплексов. Полученные таким образом значения можно интерпретировать как изменение внутренней энергии системы при образовании или распаде комплекса. Для сравнения этих значений с полученными в данной работе следует учесть слагаемое RT к величине изменения внутренней энергии. Так, в работе [22] энтальпия одного $C-H/\pi$ -взаимодействия составила –9 кДж/моль, а в других работах [23-25] энтальпию диссоциации такой связи можно оценить на уровне 1,9-5,5 кДж/моль, что вполне согласуется с энтальпией связывания рассмотренных здесь комплексов в методах PM6-DH2, PM6-D3H4 и PM7.

Экспериментально энергия диссоциации комплекса метан – бензол была зафиксирована в пределах 4,3-4,7 кДж/моль [26]. При этом основной вклад в энергетику таких взаимодействий вносит энергия электронной корреляции [27], где вклад этой энергии достигал 50% для комплексов циркумкоронена с различными ионными жидкостями. Это обуславливает необходимость использовать полуэмпирические методы, содержащие коррекционные поправки для учета дисперсионных взаимодействий, что

явно подтверждается полученными величинами ΔH_{298}^{bind} для спектра примененных полуэмпирических методов.

Таблица 1. Расчетные значения термодинамических параметров связывания в комплексах метан – бензол и метан – ПАУ в рамках полуэмпирических методов.

Система	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль					ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)				
	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7
Модель 1										
$C_6H_6 - CH_4$	-0,82	-0,36	-6,49	-6,43	-7,64	-57,67	-52,64	-73,93	-42,55	-53,32
$C_{24}H_{12} - CH_4$	-0,57	0,08	-10,17	-9,54	-14,38	-51,13	-10,18	-38,57	-41,05	-60,45
$C_{54}H_{18} - CH_4$	-0,28	0,11	-10,84	-	-15,51	-40,97	-45,14	-28,84	-	-17,75
$C_{96}H_{24} - CH_4$	-0,28	0,07	-11,58	-10,99	-18,28	-21,98	-56,92	-15,63	-25,22	-32,68
$C_{150}H_{30} - CH_4$	-0,22	0,13	-	-10,48	-18,43	-28,58	-48,83	-	-46,41	-30,81
Модель 2										
$C_6H_6 - CH_4$	-0,07	-0,03	-6,43	-6,94	-	7,53	2,84	-59,72	-58,27	-
$C_{24}H_{12} - CH_4$	-0,06	0,34	-11,41	-11,60	-15,82	1,56	-0,43	-40,19	-32,54	-60,54
$C_{54}H_{18} - CH_4$	-0,07	0,36	-	-12,39	-15,30	3,80	-4,21	-	-11,21	-13,42
$C_{96}H_{24} - CH_4$	-0,10	-0,12	-	-	-18,88	-2,80	5,97	-	-	-20,66
$C_{150}H_{30} - CH_4$	-	0,05	-12,69	-12,69	-19,07	-	26,09	-18,69	-8,78	-9,63
Модель 3										
$C_6H_6 - CH_4$	-0,05	0,00	-6,26	-6,93	-6,14	7,29	0,14	-75,42	-28,25	-82,03
$C_{24}H_{12} - CH_4$	-0,06	0,24	-12,02	-12,54	-15,74	-4,83	-8,32	-44,06	-15,29	-21,49
$C_{54}H_{18} - CH_4$	0,28	-0,12	-13,04	-13,37	-15,66	-21,02	-18,18	-59,83	-30,05	-5,98
$C_{96}H_{24} - CH_4$	0,08	1,05	-13,50	-13,82	-18,88	-16,34	-11,78	-59,85	-21,68	-4,50
$C_{150}H_{30} - CH_4$	-0,14	-0,13	-13,40	-	-19,20	-33,29	-30,92	-58,66	-	-17,21
Система	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль					ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль				
	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7
Модель 1						Модель 2				
$C_6H_6 - CH_4$	16,37	15,32	15,55	6,25	8,25	-2,31	-0,88	11,36	10,42	-
$C_{24}H_{12} - CH_4$	14,67	3,12	1,32	2,69	3,63	-0,53	0,47	0,57	-1,90	2,22
$C_{54}H_{18} - CH_4$	11,93	13,56	-2,24	-	-10,22	-1,20	1,62	-	-9,05	-11,30
$C_{96}H_{24} - CH_4$	6,27	17,03	-6,92	-3,47	-8,54	0,74	-1,90	-	-	-12,73
$C_{150}H_{30} - CH_4$	8,30	14,68	-	3,35	-9,25	-10,07	-7,72	-18,38	-10,07	-16,20
Модель 3										
$C_6H_6 - CH_4$	-2,22	-0,04	16,22	1,49	18,30					
$C_{24}H_{12} - CH_4$	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					

Касательно энтропии связывания в комплексах метан – бензол полученные расчетные значения не позволяют сделать столь однозначных обобщений, как в случае энтальпии комплексообразования. Тем не менее,

можно видеть, что в случае методов без коррекции дисперсионных взаимодействий $\Delta S_{298}^{bind} > 0$ для моделей 2 и 3. Это не согласуется с тенденцией к уменьшению энтропии при упорядочивании в системе. В случае же модели 1 $\Delta S_{298}^{bind} < 0$ для всех рассмотренных полуэмпирических методов с некоторым выпадением из общего ряда значений, оцененных в методе PM6 с поправками DH2 и D3H4.

Таблица 2. Расчетные величины расстояний $d(C \cdots C_6H_6)$ и $d(C \cdots \text{ПАУ})$ в рамках полуэмпирических методов.

Система	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	Эксп.
Модель 1						
$C_6H_6 - CH_4$	3,70	3,67	3,55	3,64	3,62	3,8 [19]
$C_{24}H_{12} - CH_4$	3,87	4,46	3,48	3,52	3,47	3,03–3,45* [28]
$C_{54}H_{18} - CH_4$	3,82	3,72	3,49	-	3,58	
$C_{96}H_{24} - CH_4$	3,77	3,69	3,40	3,55	3,47	
$C_{150}H_{30} - CH_4$	3,8	3,71	-	3,51	3,50	
Модель 2						
$C_6H_6 - CH_4$	3,50	5,23	3,46	3,50	-	3,6 [19]
$C_{24}H_{12} - CH_4$	4,32	4,19	3,33	3,36	3,32	3,03–3,45* [28]
$C_{54}H_{18} - CH_4$	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	
Модель 3						
$C_6H_6 - CH_4$	3,21	5,19	3,43	3,45	3,83	3,6 [19]
$C_{24}H_{12} - CH_4$	4,52	4,48	3,27	3,27	3,26	3,03–3,45* [28]
$C_{54}H_{18} - CH_4$	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	

* экспериментальные величины расстояний в комплексах относятся к системе метан – графит.

Различия в оценках значений энтальпии и энтропии связывания в комплексах явились решающими при расчете энергии Гиббса связывания в них при использовании различных полуэмпирических методов. Так, $\Delta G_{298}^{bind} < 0$ для методов PM3 и RM1 в случае моделей комплексов 2 и 3, в то время как для остальных случаев все рассмотренные комплексы являются нестойкими ввиду положительности значений энергии Гиббса их связывания. Отсутствие экспериментальных или расчетных данных в

литературе касательно энтропии связывания или диссоциации рассмотренных комплексов делает невозможным сравнение полученных значений ΔG_{298}^{bind} для однозначной рекомендации того или иного полуэмпирического метода для дальнейших расчетов связывания алканов с полиароматическими углеводородами. Тем не менее, на основе анализа термодинамических параметров связывания в комплексах метан – бензол можно рекомендовать методы RM6-DH2, RM6-D3H4 и RM7 для последующих вычислений.

Следует также отметить, что расстояния между атомом углерода метана и центром бензольного кольца $d(C \cdots C_6H_6)$ в оптимизированных структурах рассматриваемых комплексов хорошо согласуются с экспериментальными данными Tsuzuki и соавт. [19] (см. Таблицу 2). Исключение составляют только модели 2 и 3, оптимизированные в рамках метода RM1, что еще раз говорит не в пользу применимости этого метода к подобного рода системам.

Аналогичные рассмотренным комплексам метан – бензол были построены комплексы метана с короненом, циркум-, дициркум- и трициркумкороненом, где молекула метана была расположена над центральным кольцом ПАУ. Межатомное расстояние в этих комплексах, оцененное в рамках методов RM6 и RM7, отлично согласуется с расчетными [13] и экспериментальными значениями [28] (см. Таблицу 2), чего нельзя сказать о двух более ранних методах RM3 и RM1, которые дают завышенные величины расстояний $d(C \cdots \text{ПАУ})$.

По энтальпии связывания комплексы метана с циркумкороненами практически изоэнергетичны (см. Таблицу 1). Значения энтальпии связывания во всех этих комплексах, оцененных в методе RM6 с коррекциями DH2 и D3H4, хорошо согласуются со значением энергии адсорбции метана на циркумкоронене, рассчитанной в работе [13] на уровне $-13,0$ кДж/моль ($-10,5$ кДж/моль в пересчете на энтальпию адсорбции), и экспериментально оцененной для графита в работе [28] на уровне $-12,2$ кДж/моль ($-9,7$ кДж/моль для энтальпии адсорбции). По этому критерию метод RM7 дает завышенные (по абсолютной величине) значения теплот связывания для всех рассмотренных комплексов.

Изоэнергетичность связывания в рассматриваемых комплексах менее выражена для энтропии и в точности соблюдается лишь для моделей 3 в методе RM6-DH2, а также частично для моделей 1 в методах RM3, RM1 и RM7 по мере увеличения плоскости ПАУ. По энергии Гиббса связывания можно видеть, что только значения, полученные в методах RM6-DH2, RM6-D3H4 и RM7, имеют тенденцию к сглаживанию различий по мере роста площади рассматриваемого ПАУ. Такая картина наиболее ярко

проявляется для значений ΔG_{298}^{bind} в методе PM6-DH2 для модели 3. Это согласуется с данными в работе [29]: с увеличением плоскости ПАУ влияние концевых атомов сказывается все меньше на величинах термодинамических параметров связывания малых молекул, находящихся в центре ПАУ.

Проведенный анализ термодинамических параметров связывания в комплексах метан – ПАУ дает основания сделать следующие рекомендации. Для дальнейшего моделирования молекулярной адсорбции алканов на графеноподобных поверхностях следует выбирать ПАУ, который по площади на два круга ароматических колец больше, чем соразмерный ему алкан. В противном случае получаемые комплексы будут нуждаться в неоднократных процедурах оптимизации. В этой связи для последующих расчетов термодинамических параметров адсорбции алканов на графеноподобной поверхности был выбран трициркумкоронен, латеральные размеры которого наилучшим образом согласуются с длиной алканов вплоть до декана. Комплексы с более длинными алканами $C_{11} - C_{14}$ подвергались большему числу оптимизационных процедур для последующего расчета термодинамических параметров их образования.

При построении комплексов алканов с трициркумкороненом, как модельной поверхности графена/графита, были рассмотрены две возможные ориентации молекул алканов на плоскости ПАУ. Согласно Grozek [30] молекулы алканов на графитовой поверхности находятся в максимально вытянутой конформации, что подтверждается многочисленными фотографиями их слоев, полученными с использованием СТМ [7]. При этом в зависимости от ориентации $C - C - C$ -плоскости алканов относительно плоскости графита возможно так называемое параллельное или перпендикулярное расположение алкана на поверхности [6]. Эти модели представлены на рис. 3.

Необходимо заметить, что длина $C - C - C$ -«зигзага» алканов составляет 2,54 Å, в то время как длина стороны решетки графита/графена составляет 2,46 Å. Это приводит к смещению атомов углерода алканов относительно атомов углерода трициркумкоронена таким образом, что атомы водорода каждой метильной и метиленовой группы алканов находятся практически над центром соответствующих бензольных колец ПАУ, приводя к образованию $C - H / \pi$ -взаимодействий. Такое положение алканов на поверхности ПАУ характерно для параллельного ориентирования. В случае же перпендикулярного ориентирования алкана $C - H / \pi$ -взаимодействия реализуются между двумя атомами водорода каждого второго метиленового или метильного фрагмента в цепи (см. рис. 3).

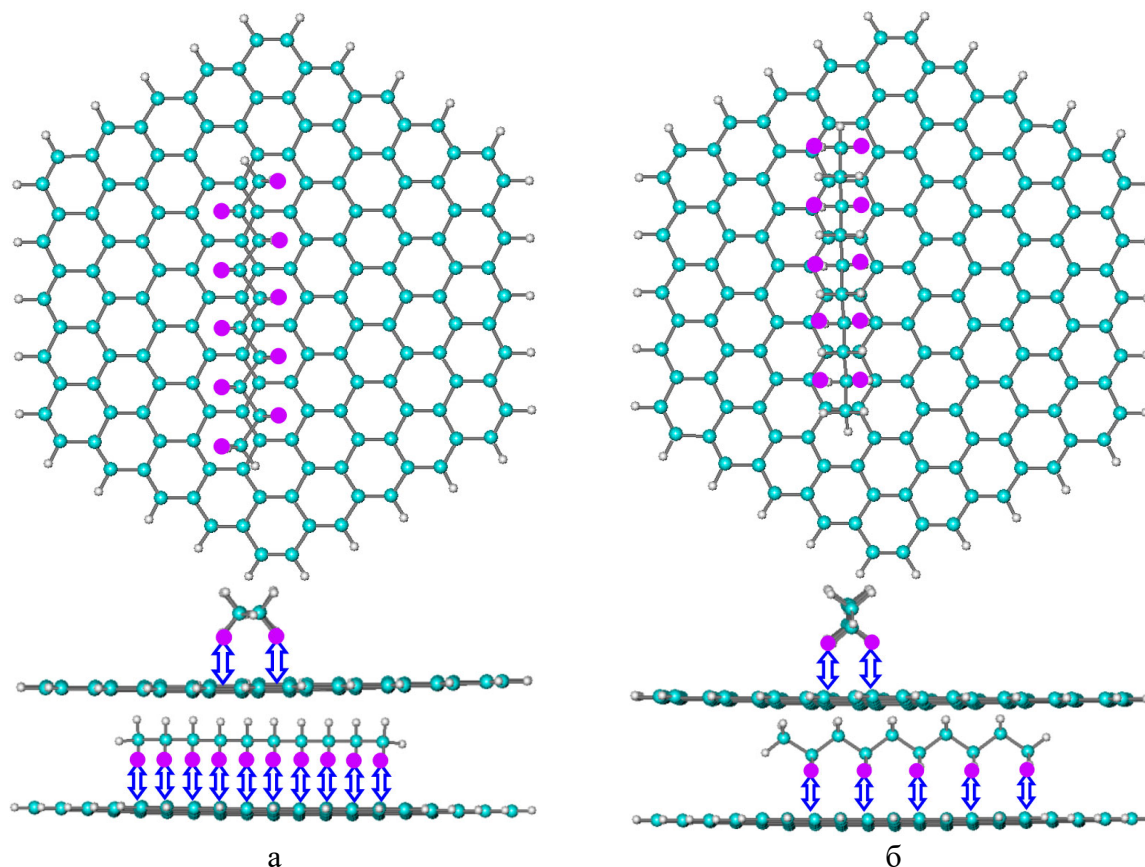


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов декан – трициркумкоронен в методе PM6-DH2, а – параллельное ориентирование, б – перпендикулярное ориентирование (синими стрелками обозначены $C-H/\pi$ -взаимодействия, сиреневыми точками обозначены атомы водорода метильных и метиленовых фрагментов углеводорода, участвующие в образовании $C-H/\pi$ -взаимодействий).

Расстояние от атомов водорода алканов до ближайших атомов углерода бензольного кольца, между которыми реализуется $C-H/\pi$ -взаимодействие, находилось в пределах $d(C-H\cdots C) = 2,80 - 3,04 \text{ \AA}$ для параллельного и $2,74-3,10 \text{ \AA}$ для перпендикулярного ориентирования соответственно. А расстояние между атомами углерода скелета алканов до ближайших атомов углерода бензольного кольца составило $d(C\cdots C) = 3,49 - 3,96 \text{ \AA}$ для параллельного и $3,43 - 3,74 \text{ \AA}$ для перпендикулярного ориентирования соответственно, что вполне согласуется с приведенными ранее значениями расстояний в комплексах 1 и 2 метан – бензол.

Для обоих типов ориентирования алканов на плоскости трициркумкоронена были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования и ассоциации комплексов. Соответствующие термодинамические параметры приведены в Таблице 3. Как можно видеть, энтальпии и энергии Гиббса связывания алканов с трициркумкороненом,

оцененные в методах PM6-DH2, PM6-D3H4 и PM7 имеют отрицательные значения, что говорит о стабильности получаемых комплексов, в то время как в более ранних методах PM3 и RM1 величины ΔH_{298}^{bind} и ΔG_{298}^{bind} имеют положительные значения, что противоречит имеющимся в литературе экспериментальным и расчетным данным. Полученные результаты указывают на необходимость учета коррекционной поправки для дисперсионных взаимодействий и водородной связи в случае описания C – H / π -взаимодействий.

Таблица 3. Термодинамические параметры связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен в рамках полуэмпирических методов.

Алкан – $C_{150}H_{30}$	PM3		RM1		PM6-DH2		PM6-D3H4		PM7	
		⊥		⊥		⊥		⊥		⊥
ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль										
C_6H_{14}	10,57	7,41	-0,46	-0,44	-52,64	-43,45	-51,75	-44,32	-82,32	-70,91
C_7H_{16}	11,56	10,25	5,85	-0,54	-60,57	-52,24	-59,58	-53,09	-94,59	-83,13
C_8H_{18}	12,33	10,08	-0,59	-0,57	-68,52	-56,43	-67,39	-57,42	-106,64	-91,37
C_9H_{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_6H_{14}	42,83	29,33	-0,39	0,92	-10,76	-9,07	-18,58	-19,45	-44,61	-41,27
C_7H_{16}	46,34	42,31	24,04	0,02	-15,93	-14,64	-25,64	-25,95	-53,24	-49,81
C_8H_{18}	45,03	42,25	-1,64	1,67	-20,52	-17,39	-28,67	-28,45	-63,03	-58,50
C_9H_{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

* значки || и ⊥ обозначают параллельное и перпендикулярное ориентирование молекул алканов в комплексах соответственно.

Ряд результатов прямого расчета дает возможность построить корреляционные зависимости термодинамических параметров связывания в комплексах алкан – ПАУ от числа реализуемых в них C – H / π -взаимодействий (K_π). Эти зависимости имеют линейный вид $\Delta A_{298}^{bind} = a \cdot K_\pi + b$, где ΔA_{298}^{bind} обозначает интересующий термодинамический

параметр связывания, a – вклад одного $C-H/\pi$ -взаимодействия, b – свободный член. Величины регрессионных коэффициентов в этих зависимостях, а также стандартное отклонение (S), объем выборки (N) и коэффициенты соответствующих корреляций (R) приведены в Таблице 4 для методов РМ6-DH2, РМ6-D3H4 и РМ7. Из этих данных можно видеть, что наилучшим образом результаты прямого расчета удовлетворяют линейной зависимости от K_π в методе РМ6 с обоими коррекционными поправками, среди которых несколько хуже – с D3H4.

Таблица 4. Значения регрессионных параметров в корреляционных зависимостях вида $\Delta A_{298}^{bind} = a \cdot K_\pi + b$ (объем выборки $N = 9$)

Метод	Характеристики	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S	R
Параллельное ориентирование					
РМ6-DH2	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль	-7,62±0,08	-7,54±0,83	0,62	0,9996
	ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)	-14,62±0,94	-48,42±9,73	7,30	0,9858
	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль	-3,26±0,27	6,89±2,80	2,10	0,9767
РМ6-D3H4	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль	-7,56±0,06	-6,87±0,58	0,44	0,9998
	ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)	-9,47±1,05	-55,17±10,80	8,10	0,9599
	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль	-4,74±0,27	9,57±2,78	2,08	0,9889
РМ7	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль	-11,47±0,13	-14,70±1,34	1,01	0,9996
	ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)	-8,88±1,32	-81,01±13,64	10,23	0,9306
	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль	-8,82±0,32	9,44±3,32	2,49	0,9954
Перпендикулярное ориентирование					
РМ6-DH2	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль	-6,10±0,23	-7,91±2,35	1,77	0,9951
	ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)	-11,27±0,84	-44,10±8,73	6,54	0,9809
	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль	-2,74±0,29	5,23±2,96	2,22	0,9639
РМ6-D3H4	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль	-6,47±0,42	-5,70±4,32	3,14	0,9856
	ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)	-7,87±2,05	-37,00±21,08	15,30	0,8241
	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль	-4,12±0,56	5,33±5,72	4,15	0,9420
РМ7	ΔH_{298}^{bind} , кДж/моль	-9,59±0,80	-14,43±8,25	6,00	0,9765
	ΔS_{298}^{bind} , Дж/(моль·К)	-3,83±1,72	-85,69±17,77	12,90	0,6433
	ΔG_{298}^{bind} , кДж/моль	-8,45±0,82	11,10±8,42	6,12	0,9688

Следует отметить, что вклады одного $C-H/\pi$ -взаимодействия в термодинамические параметры связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен отличаются для параллельно и перпендикулярно ориентированных алканов, хотя и не столь существенно. Проанализируем

результаты, полученные в методе PM6-DH2. Так, например, разница во вкладах в энтальпию связывания составляет 1,52 кДж/моль на одно $C-H/\pi$ -взаимодействие в пользу параллельной ориентации алкана на поверхности ПАУ. Полученное расчетное значение вполне согласуется с данными [31], где разница энергий адсорбции составила 1,7 кДж/моль на одну CH_2 -группу. В работе [22] энтальпийный вклад одного $C-H/\pi$ -взаимодействия составил 9 кДж/моль. В работе [32] Gobbo и соавторы оценили энтальпию адсорбции алканов на следующем уровне: для C_4H_{10} –27 кДж/моль, для C_8H_{18} –51 кДж/моль, для $C_{16}H_{34}$ –108 кДж/моль, для $C_{22}H_{46}$ –151 кДж/моль. Рассчитанные здесь значения энтальпий связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен с перпендикулярным ориентированием алканов по корреляционным зависимостям составили: для C_4H_{10} –32 кДж/моль, для C_6H_{14} –44 кДж/моль, для C_8H_{18} –57 кДж/моль, для $C_{16}H_{34}$ –106 кДж/моль, для $C_{22}H_{46}$ –142 кДж/моль и хорошо согласуются с этими значениями, а также экспериментальными данными [33]: –54 кДж/моль для C_6H_{14} , –114 кДж/моль для $C_{16}H_{34}$, –150 кДж/моль для $C_{22}H_{46}$.

В случае энергии Гиббса связывания разница во вкладах одного $C-H/\pi$ -взаимодействия в методе PM6-DH2 составляет всего 0,52 кДж/моль в пользу параллельной ориентации алкана над трициркумкороненом. Для методов PM6-D3H4 и PM7 эта разница составила 0,62 и 0,37 кДж/моль соответственно. Однако, несмотря на столь небольшую разницу для одного $C-H/\pi$ -взаимодействия, при адсорбции более длинноцепочечных алканов суммарный вклад может оказаться более существенным. Так, например, при теоретическом описании адсорбционных слоев $C_{35}H_{72}$ на поверхности графита [34] было получено, что параллельное ориентирование единичной молекулы алкана на 8 ккал/моль (33,5 кДж/моль) выгоднее, чем перпендикулярное. Используя корреляционные зависимости ΔG_{298}^{bind} , эта разница для расчетных данных в методе PM6-DH2 составляет 35,8 кДж/моль, для методов PM6-D3H4 и PM7 – 29,6 и 40,0 кДж/моль соответственно в пользу параллельного ориентирования молекулы $C_{35}H_{72}$. Полученные расчетные значения подтверждают необходимость применения дисперсионно скорректированных методов для расчета систем, где реализуются $C-H/\pi$ -взаимодействия.

4. Заключение

В настоящей работе проведен анализ применимости полуэмпирических квантово-химических методов при описании

термодинамических параметров адсорбции алканов на графеноподобных поверхностях. Моделью для таких расчетов послужили комплексы алканов $C_6 - C_{14}$ с полиароматическими углеводородами короненового ряда: короненом, циркумкороненом, ди- и трициркумкороненом. Рассмотрены комплексы метана с бензолом и ПАУ. Полученные результаты показали, что методы РМЗ и РМ1 не пригодны для описания подобного рода систем. Среди более поздних методов адекватные результаты показал метод РМ6 с поправками на дисперсионные взаимодействия и водородную связь, причем поправка DH2 позволяет получить результаты, наиболее согласованные с экспериментальными данными и результатами расчетов более теоретически обоснованными методами.

Выявлена линейная зависимость термодинамических параметров связывания в комплексах алкан – ПАУ от числа межмолекулярных $C - H / \pi$ -взаимодействий. Соответствующие вклады одного такого взаимодействия в энтальпию, энтропию и энергию Гиббса связывания составили $-7,62$ и $-6,10$ кДж/моль, $-14,62$ и $-11,27$ Дж/(моль·К) и $-3,26$ и $-2,74$ кДж/моль для параллельно и перпендикулярно ориентированных молекул алканов соответственно в методе РМ6-DH2. Предпочтительность параллельного ориентирования алканов на графеноподобных поверхностях, полученная в результате квантово-химического расчета, хорошо согласуется с имеющимися литературными данными.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

Библиографический список:

1. **Novoselov, K.S.** Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. – 2005. – V. 102. – I. 30. – P. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
2. **Pálinkás, A.** The composition and structure of the ubiquitous hydrocarbon contamination on van der Waals materials / A. Pálinkás, G. Kálvin, P. Vancsó et al. // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – I. 1. – Art. № 6770. – 10 p. DOI: 10.1038/s41467-022-34641-7.
3. **Arvelo, D.M.** Interfacial layering of hydrocarbons on pristine graphite surfaces immersed in water / D.M. Arvelo, M.R. Uhlig et al. // Nanoscale. – 2022. – V. 14. – I. 38. – P. 14178-14184. DOI: 10.1039/D2NR04161H.
4. **Piskorz, T.K.** Nucleation mechanisms of self-assembled physisorbed monolayers on graphite / T.K. Piskorz, C. Gobbo, S.J. Marrink et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123. – I. 28. – P. 17510-17520. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01234.
5. **McGonigal, G.C.** Imaging alkane layers at the liquid/graphene interface with the scanning tunneling microscopy / G.C. McGonigal, R.H. Bernhardt, D.J. Thomson // Applied Physics Letters. – 1990. – V. 57. – P. 28-30. DOI: 10.1063/1.104234.
6. **Couto, M.S.** Scanning tunneling microscopy studies on n-alkane molecules adsorbed on graphite / M.S. Couto, X.Y. Liu, H. Meekes, P. Bennema // Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 75. – I. 1. – P. 627-629. DOI: 10.1063/1.355799.
7. **Gosvami, N.N.** Nanoscale trapping and squeeze-out of confined alkane / N.N. Gosvami, S.J. O'Shea // Langmuir. – 2015. – V. 31. – I. 47. – P. 12960-12967. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03133.

8. **Uhlig, M.R.** Atomic-scale mapping of hydrophobic layers on graphene and few-layer MoS₂ and WSe₂ in water / M.R. Uhlig, D. Martin-Jimenez, R. Garcia // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – Art. № 2606. – 7 p. DOI: 10.1038/s41467-019-10740-w.
9. **Wu, D.** Coarse-grained molecular simulation of self-assembly for nonionic surfactants on graphene nanostructures / D. Wu, X. Yang // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – V. 116. – I. 39. – P. 12048-12056. DOI: 10.1021/jp3043939.
10. **Ilan, B.** Scanning tunneling microscopy images of alkane derivatives on graphite: role of electronic effects / B. Ilan, G.M. Florio, M.S. Hybertsen, B.J. Berne // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8. – I. 10. – P. 3160-3165. DOI: 10.1021/nl8014186.
11. **Hinnemo, M.** On monolayer formation of pyrenebutyric acid on graphene / M. Hinnemo, J. Zhao, P. Ahlberg et al. // *Langmuir*. – 2017. – V. 33. – I. 15. – P. 3588-3593. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04237.
12. **McNamara, J.P.** The non-covalent functionalisation of carbon nanotubes studied by density functional and semi-empirical molecular orbital methods including dispersion corrections / J.P. McNamara, R. Sharma, M.A. Vincent et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10. – I. 1. – P. 128-135. DOI: 10.1039/B711498B.
13. **Gordeev, E.G.** Fast and accurate computational modeling of adsorption on graphene: a dispersion interaction challenge / E.G. Gordeev, M.V. Polynski, V.P. Ananikov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – I. 43. – P. 18815-18821. DOI: 10.1039/c3cp53189a.
14. **Vincent, M.A.** Accurate prediction of adsorption energies on graphene, using a dispersion-corrected semiempirical method including solvation / M.A. Vincent, I.H. Hillier // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2014. – V. 54. – I. 8. – P. 2255-2260. DOI: 10.1021/ci5003729.
15. **Raksha, E.V.** Formation of carboxylic acid complexes with polyaromatic hydrocarbons of the coronene series. Quantum chemical modelling / E.V. Raksha, Yu.B. Vysotsky, E.S. Kartashynska, M.V. Savoskin // *Journal of Physics Conference Series*. – 2020. – V. 1658. – I. 1. – Art. № 012044. – 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012044.
16. **Wheatley, R.J.** Intermolecular potentials from supermolecule and monomer calculations / R.J. Wheatley, A.S. Tulegenov, E. Bichoutskaia // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2004. – V. 23. – I. 1. – P. 151-185. DOI: 10.1080/014423504200207772.
17. **Stewart, J.J.P.** MOPAC2016. Version:19.168W / J.J.P. Stewart. – Режим доступа: <http://OpenMOPAC.net>. – 20.07.2024.
18. **Ran, J.** Saturated hydrocarbon–benzene complexes: theoretical study of cooperative CH/ π interactions / J. Ran, M.W. Wong // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – V. 110. – I. 31. – P. 9702-9709. DOI: 10.1021/jp0555403.
19. **Tsuzuki, S.** The magnitude of the CH/ π interaction between benzene and some model hydrocarbons / S. Tsuzuki, K. Honda, T. Ushimaru et al. // *Journal of American Chemical Society*. – 2000. – V. 122. – I. 15. – P. 3746-3753. DOI: 10.1021/ja993972j.
20. **Dean, J.** Lange's handbook of chemistry / J. Dean. – New York: McGraw-Hill, Inc., 1999. – 1291 p.
21. **Singla, P.** Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction / P. Singla, M. Riyaz, S. Singhal, N. Goel. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – I. 7 – P. 5597-5604. DOI: 10.1039/c5cp07078c.
22. **Suezawa, H.** Electronic substituent effect on intramolecular CH/ π interaction as evidenced by NOE experiments / H. Suezawa, T. Hashimoto, K. Tsuchinaga et al. // *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 2000. – I. 6. – P. 1243-1249. DOI:10.1039/A909450D.
23. **Meyer, E.A.** Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. / E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diedrich // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – V. 42. – I. 1. – P. 1210-1250. DOI: 10.1002/anie.200390319.
24. **Paytakov, G.** Toward selection of efficient density functionals for van der Waals molecular complexes: comparative study of C - H $\cdots\pi$ and N - H $\cdots\pi$ interaction. / G. Paytakov, T. Dinadayalane, J. Leszczynski // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – V. 119. – I. 7. – P. 1190-1200. DOI: 10.1021/jp511450u.
25. **Hughes, T.J.** Computational investigations of dispersion interactions between small molecules and graphene-like flakes / T.J. Hughes, R.A. Shaw, S.P. Russo // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – V. 124. – I. 46. – P. 9552-9561. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c06595.
26. **Shibasaki, K.** Magnitude of the CH/ π interaction in the gas phase: experimental and theoretical determination of the accurate interaction energy in benzene–methane / K. Shibasaki, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – V. 110. – I. 13. – P. 4397-4404. DOI: 10.1021/jp0605909.

27. **Ruzanov, A.** Density functional theory study of ionic liquids adsorption on circumcoronene shaped graphene / A. Ruzanov, M. Lembinen, H. Ers et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – I. 5. – P. 2624-2631. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12156.
28. **Vidali, G.** Potentials of physical adsorption / G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim, M.W. Cole // *Surface Science Reports*. – 1991. – V. 12. – I. 4. – P. 133-181. DOI: 10.1016/0167-5729(91)90012-m.
29. **Pykal, M.** Modelling of graphene functionalization / M. Pykal, P. Jurecka, F. Karlicky, M. Otyepka // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – I. 9. – P. 6351-6372. DOI: 10.1039/c5cp03599f.
30. **Grozek, A.J.** Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces / A.J. Grozek. // *Proceedings of the Royal Society of London A*. – 1970. – V. 314. – I. 1519. – P. 473-498. DOI: 10.1098/rspa.1970.0019.
31. **Yin, S.** Theoretical study of the effects of intermolecular interactions in self-assembled long-chain alkanes adsorbed on graphite surface / S. Yin, C. Wang, X. Qiu et al. // *Surface and Interface Analysis*. – 2001. – V. 32. – I. 1. – P. 248-252. DOI:10.1002/sia.1047.
32. **Gobbo, C.** MARTINI model for physisorption of organic molecules on graphite / C. Gobbo, I. Beurroies, D. de Ridder et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – I. 30. – P. 15623-15631. DOI: 10.1021/jp402615p.
33. **Isirikyan, A.** Absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane, and heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. 1. Graphitized thermal blacks / A. Isirikyan, A.V. Kiselev // *Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – V. 65. – I. 4. – P. 601-607. DOI: 10.1021/j100822a004.
34. **Faglioni, F.** Theoretical description of the images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite / F. Faglioni, C.L. Claypool, N.S. Lewis, W.A. Goddard // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – I. 31. – P. 5996-6020. DOI: 10.1021/jp9701808.

References:

1. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2005, vol. 102, issue 30, pp. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
2. Pálincás A., Kálvin G., Vancsó P. et al. The composition and structure of the ubiquitous hydrocarbon contamination on van der Waals materials, *Nature Communications*, 2022, vol. 13, issue 1, art. no. 6770, 10 p. DOI: 10.1038/s41467-022-34641-7.
3. Arvelo D.M., Uhlig M.R., Comer J., García R. Interfacial layering of hydrocarbons on pristine graphite surfaces immersed in water, *Nanoscale*, 2022, vol. 14, issue 38, pp. 14178-14184. DOI: 10.1039/D2NR04161H.
4. Piskorz T.K., Gobbo C., Marrink S.J. et al. Nucleation mechanisms of self-assembled physisorbed monolayers on graphite. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, vol. 123, issue 28, pp. 17510-17520. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01234.
5. McGonigal G.C., Bernhardt R.H., Thomson D.J. Imaging alkane layers at the liquid/graphene interface with the scanning tunneling microscopy, *Applied Physics Letters*, 1990, vol. 57, pp. 28-30. DOI: 10.1063/1.104234.
6. Couto M.S., Liu X.Y., Meekes H., Bennema P. Scanning tunneling microscopy studies on n-alkane molecules adsorbed on graphite, *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 75, issue 1, pp. 627-629. DOI: 10.1063/1.355799.
7. Gosvami N.N., O'Shea S.J. Nanoscale trapping and squeeze-out of confined alkane, *Langmuir*, 2015, vol. 31, issue 47, pp. 12960-12967. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03133.
8. Uhlig M.R., Martín-Jiménez D., García R. Atomic-scale mapping of hydrophobic layers on graphene and few-layer MoS₂ in water, *Nature Communications*, 2019, vol. 10, art. no. 2606, 7 p. DOI: 10.1038/s41467-019-10740-w.
9. Wu D., Yang X. Coarse-grained molecular simulation of self-assembly for nonionic surfactants on graphene nanostructures, *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, vol. 116, issue 39, pp. 12048-12056. DOI: 10.1021/jp3043939.
10. Ilan B., Florio G.M., Hybertsen M.S., Berne B.J. Scanning tunneling microscopy images of alkane derivatives on graphite: role of electronic effects, *Nano Letters*, 2008, vol. 8, issue 10, pp. 3160-3165. DOI: 10.1021/nl8014186.
11. Hinnemo M., Zhao J., Ahlberg P. et al. On monolayer formation of pyrenebutyric acid on graphene, *Langmuir*, 2017, vol. 33, issue 15, pp. 3588-3593. DOI:10.1021/acs.langmuir.6b04237.
12. McNamara J.P., Sharma R., Vincent M.A. et al. The non-covalent functionalisation of carbon nanotubes studied by density functional and semi-empirical molecular orbital methods including dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, vol. 10, issue 1, pp. 128-135 DOI: 10.1039/B711498B.
13. Gordeev E.G., Polynski M.V., Ananikov V.P. Fast and accurate computational modeling of adsorption on graphene: a dispersion interaction challenge, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, issue 43, pp. 18815-18821. DOI: 10.1039/c3cp53189a.

14. Vincent M.A., Hillier I.H. Accurate prediction of adsorption energies on graphene, using a dispersion-corrected semiempirical method including solvation, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2014, vol. 54, issue 8, pp. 2255-2260. DOI: 10.1021/ci5003729.
15. Raksha E.V., Vysotsky Yu.B., Kartashynska E.S., Savoskin M.V. Formation of carboxylic acid complexes with polyaromatic hydrocarbons of the coronene series. Quantum chemical modelling, *Journal of Physics Conference Series*, 2020, vol. 1658, issue 1, art. no. 012044, 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012044.
16. Wheatley R.J., Tulegenov A.S., Bichoutskaia E. Intermolecular potentials from supermolecule and monomer calculations, *International Reviews in Physical Chemistry*, 2004, vol. 23, issue 1, pp. 151-185. DOI: 10.1080/014423504200207772.
17. Stewart J.J.P. MOPAC2016. Version 19.168W. Available at: <http://OpenMOPAC.net> (accessed 20.07.2024).
18. Ran J., Wong M.W. Saturated hydrocarbon–benzene complexes: theoretical study of cooperative CH/π interactions, *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, vol. 110, issue 31, pp. 9702-9709. DOI: 10.1021/jp0555403.
19. Tsuzuki S., Honda K., Ushimaru T. et al. The magnitude of the CH/π interaction between benzene and some model hydrocarbons, *Journal of American Chemical Society*, 2000, vol. 122, issue 15, pp. 3746-3753. DOI: 10.1021/ja993972j.
20. Dean J. *Lange's handbook of chemistry*. New York, McGraw-Hill, Inc., 1999, 1291 p.
21. Singla P., Riyaz M., Singhal S., Goel N. Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, issue 7, pp. 5597-5604. DOI: 10.1039/c5cp07078c.
22. Suezawa H., Hashimoto T., Tsuchinaga K. et al. Electronic substituent effect on intramolecular CH/π interaction as evidenced by NOE experiments, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2000, issue 6, pp. 1243-1249. DOI: 10.1039/A909450D.
23. Meyer E.A., Castellano R.K., Diedrich F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, vol. 42, issue 1, pp. 1210-1250. DOI: 10.1002/anie.200390319.
24. Paytakov G., Dinadayalane T., Leszczynski J. Toward selection of efficient density functionals for van der Waals molecular complexes: comparative study of $\text{C} - \text{H} \cdots \pi$ and $\text{N} - \text{H} \cdots \pi$ interactions, *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 119, issue 7, pp. 1190-1200 DOI: 10.1021/jp511450u.
25. Hughes T.J., Shaw R.A., Russo S.P. Computational investigations of dispersion interactions between small molecules and graphene-like flakes, *Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol. 124, issue 46, pp. 9552-9561. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c06595.
26. 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, *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, vol. 110, issue 13, pp. 4397-4404. DOI: 10.1021/jp0605909.
27. Ruzanov A., Leminen M., Ers H. et al. Density functional theory study of ionic liquids adsorption on circumcoronene shaped graphene, *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, issue 5, pp. 2624-2631. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12156.
28. Vidali G., Ihm G., Kim H.-Y., Cole M.W. Potentials of physical adsorption, *Surface Science Reports*, 1991, vol. 12, issue 4, pp. 133–181. DOI: 10.1016/0167-5729(91)90012-m.
29. Pykal M., Jurecka P., Karlicky F., Otyepka M. Modelling of graphene functionalization, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, issue 9, pp. 6351-6372. DOI: 10.1039/c5cp03599f.
30. Grozek A.J. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1970, vol. 314, issue 1519, pp. 473-498. DOI: 10.1098/rspa.1970.0019.
31. Yin S., Wang C., Qiu X. et al. Theoretical study of the effects of intermolecular interactions in self-assembled long-chain alkanes adsorbed on graphite surface, *Surface and Interface Analysis*, 2001, vol. 32, issue 1, pp. 248-252. DOI: 10.1002/sia.1047.
32. Gobbo C., Beurroies I., de Ridder D. et al. MARTINI model for physisorption of organic molecules on graphite, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, issue 30, pp. 15623-15631. DOI: 10.1021/jp402615p.
33. Isirikyan A., Kiselev A.V. Absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane, and heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. 1. Graphitized thermal blacks, *Journal of Physical Chemistry*, 1961, vol. 65, issue 4, pp. 601-607. DOI: 10.1021/j100822a004.
34. Faglioni F., Claypool C.L., Lewis N.S., Goddard W.A. Theoretical description of the images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, issue 31, pp. 5996-6020. DOI: 10.1021/jp9701808.

Description of complexation thermodynamic parameters for alkanes and polyaromatic hydrocarbons in the framework of semiempirical methods

E.S. Kartashynska^{1,2}

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Russia*

²*Donetsk National Technical University, Donetsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.873

Abstract: The paper presents a comparative analysis of quantum chemical semiempirical methods for calculation of the binding thermodynamic parameters for C_nH_{2n+2} alkanes ($n=6-14$) and polyaromatic hydrocarbons of the coronene series as model structures of the graphene surface. Two types of orientation of alkane molecules are considered depending on the relative position of the C–C–C «zigzag» plane of alkanes within the polyaromatic hydrocarbons plane: parallel and perpendicular. The parallel arrangement of alkane molecules on the polyaromatic hydrocarbon surface is revealed to be more energetically advantageous than the perpendicular one. The enthalpy, entropy, and Gibbs energy of alkane formation and binding to polyaromatic hydrocarbons are calculated using the PM3, RM1, PM6-DH2, PM6-D3H4, and PM7 methods. It is shown that the first two methods are improper for describing the intermolecular C–H/ π interactions in alkane – polyaromatic hydrocarbon systems, since the Gibbs binding energy estimated in them has positive values, which is inconsistent with the available literature data. The use of the PM6 method with DH2 correction for dispersion interactions and hydrogen bonds is optimal. The values of binding enthalpy in alkane – tricircumcoronene complexes calculated using PM6-DH2 and RM6-D3H4 methods are in good agreement with experimental data on the enthalpy of adsorption of alkanes on the graphite/graphene surface, as well as data from molecular dynamic modeling. However, according to the Gibbs binding energy in the considered alkane complexes with parallel and perpendicular orientation of alkanes on tricircumcoronene, only the PM6-DH2 method gives values that correspond in the best way to the available data on the energy preference of such complexes.

Keywords: alkanes, polyaromatic hydrocarbons, adsorption, enthalpy, absolute entropy, Gibbs binding energy, C–H/ π interactions, semiempirical methods.

Карташинская Елена Сергеевна – д.х.н., старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», профессор кафедры общей, физической и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»

Elena S. Kartashynska – Dr. Sc., Senior Researcher of Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Professor of the Department of General, Physical and Organic Chemistry of Donetsk National Technical University

Поступила в редакцию/received: 15.07.2024; после рецензирования/revised: 09.08.2024; принята/accepted: 12.08.2024.