

# Aukštos temperatūros supramolekulinių fazių su C–H···F ir C–H···N ryšiais modeliavimas

## Modeling of high-temperature supramolecular phases with C–H···F and C–H···N bonds

Andrius Ibenskas, Evaldas Tornau

Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

[andrius.ibenskas@ftmc.lt](mailto:andrius.ibenskas@ftmc.lt)

Tvarkingi molekuliniai monosluoksniai, kurių molekulės sieja silpni vandeniliniai (H) ryšiai, dažnai formuojasi ant metalų ir kitokių paviršių. Šie silpni tarpmolekuliniai H ryšiai (C–H···N, C–H···X ir kt.) susidaro tarp organinių junginių akceptorinių (piridinas, halogenai) ir silpnų donorinių (C–H) funkcinų grupių. Jie pasižymi mažesniu kryptingumu ir mažesne energija (keletas kcal/mol) negu stiprūs klasikiniai H ryšiai, pvz. O–H···O [1]. Daug C–H grupių turinčios molekulės susijungia keliais silpnais H ryšiais, todėl suminė sąveika gali būti pakankamai stipri ir, nesant stiprių ryšių, nulemti molekulių susitvarkymą.

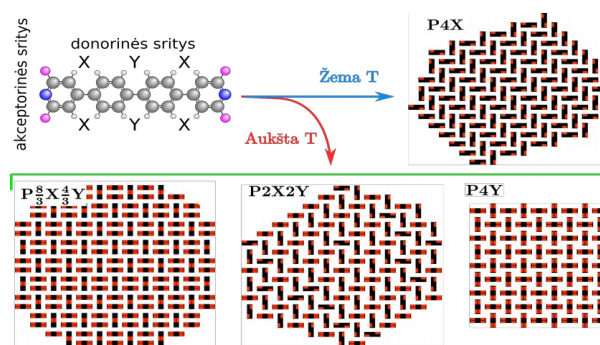
Tokios struktūros buvo stebimos STM eksperimentuose [2], šildant įvairaus ilgio linijines molekules su fluoruoto piridino grupėmis galuose ant Au(111) paviršiaus. Tipiškas pavyzdys yra 4,4'-bis(2,6-difluoropiridin-4-il) -1,1'-bifenilas (BDFPBP) – keturių fenilo ir piridilo žiedų molekulė. Iš tokių molekulių formuojasi keturios skirtingos struktūros: parketinių išsidėstymą kambario temperatūroje turinti fazė ir trys tankesnės fazės 450–460 K intervale (1 pav.).

Šiame darbe pristatome BDFPBP molekulių susitvarkymo modelį, kuriame atsižvelgiame į galimą molekulės donorinių sričių deprotonavimą (DP) šildant. Neutralių ir dalinai deprotonuotų molekulių sąveikos energijos buvo skaičiuojamos tankio funkcionalo metodu, optimizavus porinius klasterius vakuume. Sąveikų vertės neutralių molekulių porai yra -10 (-9.5) kcal/mol, kai viena molekulė jungiasi statmenai prie kitos molekulės Y (X) srities (1 pav.). Sąveikos su X donoru atveju sąveikos energija šiek tiek sumažėja dėl F–F stūmos, tačiau sumažėjimas greičiausiai nereikšmingas realiose sistemose. Molekulių porai su dalinai deprotonuota donorine molekule gautos sąveikos energijos varijuoja nuo -6.6 kcal/mol (vienos molekulės akceptorius toli nuo kitos molekulės DP vietos) iki nedidelės stūmos (akceptorius šalia DP vietos). Tad akceptoriaus sąveika visada stipresnė su deprotonuotos donorinės molekulės (nuo DP vietos nutolusia) X sritimi negu su jos Y sritimi ( $|e_Y| < |e_X|$ ). Keliant temperatūrą, deprotonuotų molekulių palaiapsniui daugėja, atsiranda molekulinė struktūrų su ne tik su X, bet ir Y jungtimis. Tokia tendencija atitinka eksperimentinę fazinių virsmų seką.

Gautos sąveikų energijų santykis  $e_Y/e_X \approx 0.85$  buvo naudojamas kaip parametras modeliuojant BDFPBP molekulių ansamblio susitvarkymą Monte Karlo (MK) metodu. Kadangi dalis molekulės donorinių sričių dėl deprotonavimo tampa neaktyviomis, modeliavimui buvo atrinkti septyni molekulės tipai: a) nedeprotonuota molekulė su visomis šešiomis (keturios X ir dvi Y)

aktyviomis donorinėmis sritimis (molekulė 6), (b) trys molekulės tipai 4A, 4B ir 4X su keturiomis aktyviomis ir dviem neaktyviomis donorinėmis sritimis, (c) trys molekulės tipai 2A, 2B ir 2Y dviem aktyviomis ir keturiomis neaktyviomis donorinėmis sritimis. Neaktyvios sritys 1 pav. juodų molekulių stačiakampiuose pažymėtos raudonais kvadratėliais. Pažymėtina, kad molekulių akceptorinės sritys visada laikomos aktyviomis.

MK skaičiavimai atskleidė, kad kai kurios BDFPBP molekulės (6, 4A, 4B) yra labai svarbios formuojant mišrių sąveikų PXY tipo fazes, o kitos (4X, 2A, 2B, 2Y) atlieka pagalbinį vaidmenį arba formuoja grynas fazes P4X ir P4Y. Homomolekuliniams ansambliams labiau būdingos grynosios fazės, P2X2Y struktūra iš 4B molekulių susidaro tik siaurame sąveikos parametru intervale, stebimi tik maži  $P_{8/3}X_{4/3}Y$  struktūros fragmentai. Dideli šių fazių domenai plačiame parametru intervale susiformuoja bimolekuliniuose mišiniuose 4X+2Y ( $P_{8/3}X_{4/3}Y$  fazė) ir 4B+2Y (P2X2Y fazė). Modeliuojant taip pat gautos naujos molekulinės struktūros ir buvo stebimas jų koegzistavimas su eksperimentinėmis fazėmis.



1 pav. BDFPBP molekulė, toliau vaizduojama stačiakampiu, ir tvarkingos dvimatės šių molekulių struktūros žemoje ir aukštoje temperatūroje.

*Reikšminiai žodžiai:* molekuliniai sluoksniai, vandeniliniai ryšiai, Monte Karlo metodas, tankio funkcionalo metodas.

### Literatūra

- [1] L. Brammer, E.A. Bruton et al., *Cryst. Growth Des.* **1**, 277 (2001).
- [2] X. Jin, J.R. Cramer et al., *Chin. Chem. Lett.* **28**, 525 (2017).