

УДК 544.72.023.221
DOI 10.26456/vtchem2021.4.14

АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ АКЦЕПТОРНЫХ БЛОКОВ НА ОСНОВЕ ДИКЕТОПИРРОЛОПИРРОЛА НА ГРАФИТЕ: САМОСБОРКА И СТРУКТУРА В АТОМИСТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

М. Хаджаб,^{1,2} О. А. Гуськова^{2,3}

¹Университет Мухаммеда Будиафа, Мсила, Алжир

²Институт полимерных исследований ассоциации Лейбница,
Институт теории полимеров, Дрезден, Германия

³Технический университет Дрездена,

Дрезденский центр вычислительного материаловедения, Дрезден, Германия

В данной статье исследуются адсорбционные слои электроноакцепторных *N*-незамещенных дифуран-дикетопирролопирролов на поверхности графита. Рассматриваются три конформера, получающиеся внутримолекулярным вращением и различающиеся взаимным расположением центрального дикетопирролопиррольного блока и фурановых заместителей: *cis-cis*, *cis-trans* и *trans-trans* состояния. Адсорбционные слои образуются в процессе самосборки *in-silico* на поверхности графита за счет межмолекулярной водородной связи, как показывает атомистическое молекулярно-динамическое моделирование. В расчетах имитируется экспериментальный процесс создания слоев, называемый методом нанесения капли. Во всех смоделированных системах наблюдается образование стабильных супрамолекулярных полимеров – длинных упорядоченных ассоциатов на поверхности. Однако, энергия межмолекулярного связывания в этих полимерах и сила и тип водородной связи зависят в той или иной мере от конформации. Каждая из перечисленных характеристик проанализирована количественно, с помощью чего представлена молекулярная картина построения слоев дифуран-дикетопирролопиррола. Исследуемые материалы могут использоваться в области органической электроники, в частности, для органических полевых транзисторов.

Ключевые слова: акцептор, дикетопирролопиррол, фуран, водородная связь, адсорбция, графит, самосборка, монослой, молекулярная динамика

Диарил-дикетопирролопирролы (DPP), состоящие из акцепторного DPP ядра, замещенного различными π -избыточными гетероциклами-флангами [1,2] (тиофеном (Th), фенилом (Ph), фураном (Fu)), находят свое применение в построении супрамолекулярных архитектур благодаря нескольким типам нековалентных взаимодействий. Среди них – водородное связывание, где донором выступает азоты DPP, а акцептором – атомы кислорода DPP, π - π стекнинг, реализуемый или между молекулами в стопках, или между флангами соседних молекул в слое, а также специфические взаимодействия,

связанные с *N*-заместителями DPP или арилов, например, Ван-дер-Ваальсово притяжение, если речь идет об углеводородных цепочках.

В настоящее время основной областью применения супрамолекулярных архитектур на основе DPP выступает оптоэлектроника, играющая важную роль в полупроводниковой промышленности. Две обзорные статьи, появившиеся совсем недавно, описывают дикетопирролопирролы, упорядоченные посредством водородных связей в супрамолекулярные ассоциаты для оптоэлектронных приложений, и отражают современные идеи научных исследований именно в этом направлении [3,4]. В этих обзорах собраны многочисленные примеры инженерии кристаллов с использованием водородных связей в качестве одной из основных стратегий, применяемых при изготовлении устройств.

Уже в ранних публикациях, относящихся к началу 90-х годов прошлого столетия (например, Mizuguchi и др. [5-7]), были охарактеризованы процессы упорядочения производных DPP посредством водородного связывания. В частности, был установлен мотив „голова к хвосту“, приводящий к батохромному сдвигу максимума кривой поглощения при кристаллизации, в то время как образование молекулярных стопок или параллельное расположение давало гипсохромный сдвиг. Эту корреляцию между кристаллическими структурами и электронными взаимодействиями в производных DPP можно объяснить с помощью модели взаимодействия экситонов Каши. В настоящее время *N*-незамещенные DPP, образующие нековалентные полимеры (2D) или кристаллы типа „кирпичная кладка“ (3D) [1,2,8-17], а также жидкие кристаллы [18] интенсивно изучаются ведущими мировыми лабораториями.

Особый интерес для нас представляют исследования Perepichka и др. [1,14]. Авторы использовали сканирующую туннельную микроскопию и рентгеновскую кристаллографию и проанализировали эффекты, исходящие от замены гетероатомов флангов DPP, на их самосборку посредством водородных связей, а также на свойства переноса заряда в пленках. Среди объектов исследования Perepichka и др. [1,14] выбрали монослои упоминаемых ранее производных Fu-DPP-Fu, Th-DPP-Th и Ph-DPP-Ph на границе твердое тело/жидкость, а также их кристаллы. Было показано, что хотя водородная связь является основным и наиболее сильным взаимодействием в супрамолекулярных ансамблях описанных производных DPP, их структуры радикально меняются в зависимости от природы ароматических заместителей. Так, например, было обнаружено, что производное дифенила образует гомослои исключительно через водородную связь; Fu-DPP-Fu собирается в упорядоченные ансамбли только с карбоновыми кислотами (октановой или додекановой), используемыми для создания границы раздела твердое тело/жидкость, то есть, образуются двухкомпонентные ассоциаты, а Th-

DPP-Th в зависимости от условий самоорганизуется либо с кислотами, либо строит H-гомоагрегаты.

Еще один важный вопрос – количественная оценка прочности связи. Действительно, силы, удерживающие отдельные молекулы вместе, значительны, и агрегаты достигают стабильности, сравнимой со стабильностью обычных полимеров. За количественную меру в некоторых работах принималась длина водородной связи [11] или ее энергия [9], электронное перекрытие молекул и соответствующее взаимодействие экситонов [8], а также энтальпия связывания [1] или энергия межмолекулярного взаимодействия [16].

Хотя подавляющее большинство этих публикаций посвящено 3D фазам DPP, 2D молекулярная самосборка в адсорбционных слоях [1,13,15,19-23] заслуживает особого внимания. Прежде всего, слои могут служить удобными и простыми моделями для изучения морфологии. Во-вторых, начальные этапы самосборки на нанометровом масштабе представляют интерес для фундаментальных исследований. В-третьих, самосборка молекул на поверхности это элегантный способ создания бездефектных низкоразмерных наноматериалов. Наконец, упаковка на межфазной границе имеет важное значение для активных элементов тонких органических полупроводниковых пленок из-за их успешного применения в оптических и электронных устройствах, таких как органические полевые транзисторы.

Как показывает обзор литературы, в экспериментально-теоретических статьях сообщается о некоторых закономерностях самосборки диарил-DPP на графите [1,19,20,22]. В этих публикациях приводятся расчеты теории функционала плотности либо изолированных молекул, либо взаимодействующих пар молекул. Такие расчеты используются как вспомогательный подход при решении экспериментальных задач. Несмотря на интерес к системам, насколько нам известно, образование слоев диарил-DPP на графите еще не изучалось в реальном времени в компьютерном эксперименте, то есть с помощью метода молекулярной динамики.

Настоящее исследование является продолжением серии работ [24-26], направленных на выявление новых свойств систем при замене гетероатома фланга DPP. Последние представляют собой *N*-незамещенные дифуран-DPP (Рис. 1). В этой статье мы исследуем взаимное влияние конформационного состояния, водородных связей и π - π стекинга на самосборку молекул на графите. К системам адресованы следующие вопросы: как сила и тип межмолекулярной водородной связи в супрамолекулярных ансамблях зависят от конформации; можем ли мы наблюдать разные полиморфные модификации в процессе построения слоев; можем ли мы предсказать образование гомослоев дифуран-DPP и какие условия для этого необходимы?

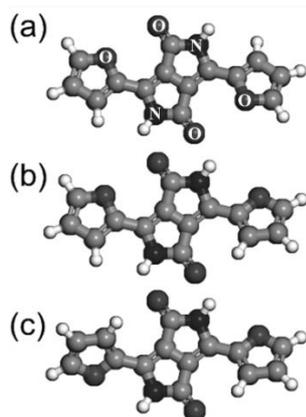


Рис. 1. Три конформера с центральными DPP звеном и двумя фурановыми (фурильными) Fu заместителями, называемыми часто „флангами“ для подобных молекул: cis-cis (a), cis-trans (b) и trans-trans (c) состояния. Гетероатомы подписаны (a), атомы углерода изображены серым цветом, водороды показаны белыми шариками. Конформеры представлены в оптимальной геометрии, полученной в предыдущих исследованиях [25]

Методика расчетов

Отправной точкой исследования выступают равновесные геометрии трех конформеров, представленных на рис. 1: cis-cis (a), cis-trans (b) и trans-trans (c) состояния. Для получения молекулярного слоя сначала создавалась нанокляпка вещества, состоящая из 115 молекул Fu-DPP-Fu в модуле Amorphous Cell программы Materials Studio [27]. Затем эта капля, чей радиус составил около $R \approx 2$ нм (Рис. 2), располагалась в ячейке моделирования над поверхностью графита. Начальное расстояние между центром капли и поверхностью всегда превышало $h \geq 3$ нм. Поверхность графита моделировалась как бислой, подобно тому, как было выполнено в предыдущих работах [28-32]. Размер поверхности составил 151.3 нм^2 , высота ячейки моделирования принималась равной 14 нм.

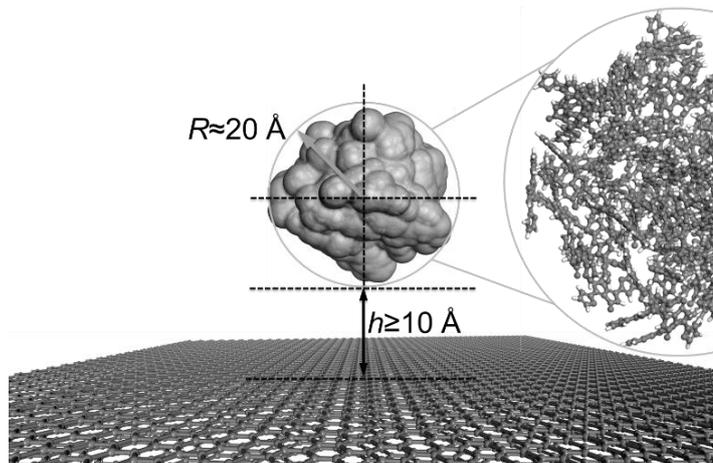


Рис. 2. Начальная конфигурация для последующего моделирования молекулярной динамики. Здесь имитируется капля раствора вещества, наносимая на поверхность графита. Результирующая поверхностная концентрация составляет 0.76 моль/нм^2

Моделирование проводилось в NVT ансамбле при использовании следующих параметров: $T=298 \text{ К}$ (термостат Нозе), валентно-силовое

поле PCFF, использовались метод Эвальда для расчета электростатических взаимодействий (парциальные заряды на атомах рассчитывались для каждого конформера [25]) и потенциал Леннарда-Джонса для расчета Ван-дер-Ваальсовых сил с радиусом обрезки 12.5 Å. Атомы углерода в графите не несли заряда, и для взаимодействия „адсорбент/адсорбат“ учитывался только дисперсионный вклад. Все системы уравнивались за 11.5 нс, а траектории моделирования, которые впоследствии анализировались, составили 70 нс с шагом интегрирования 1 фс. Адсорбция молекул на поверхность происходила в период уравнивания системы, а молекулярная самосборка в основном наблюдалась уже на более поздних стадиях продуктивного счета.

Из литературных данных следует, что рост упорядоченных пленок происходит сразу после нанесения капли, то есть исследуемого вещества, растворенного в карбоновой кислоте, на графит [1,14]. Поэтому, чтобы имитировать экспериментальную методику, изначально конструировалась капля, содержащая только Fu-DPP-Fu, в которой молекулы были разупорядочены. Мы исключили явное моделирование октановой кислоты, и учли ее только как среду, задавая значение диэлектрической проницаемости равное 2.45 [33]. Такое упрощение дает возможность предсказать построение супрамолекулярных полимеров, состоящих только из Fu-DPP-Fu, а не бинарных упорядоченных сетей, как уже установлено в эксперименте. Поверхность графита моделировалась достаточно большой, чтобы гарантированно мог сформироваться монослой.

Результаты расчетов и их обсуждение

Обсуждение результатов необходимо начать с популяционного анализа (Рис. 3). Первый и очевидный вывод состоит в том, что для каждой из систем сохраняется преобладание того конформационного состояния, в котором молекулы были изначально в капле. Напомним, что их популяция в капле была 100% при создании систем. В предыдущих расчетах нами было показано, что наиболее энергетически выгодным является состояние trans-trans, и если условно принять его за ноль, то поворот одного кольца и, соответственно, переход в cis-trans обходится в 19.34 кДж/моль [25], а в cis-cis это значение удваивается. По этой причине количество молекул, изменивших свою конформацию на наиболее выгодную, растет в ряду: trans-trans → cis-trans → cis-cis.

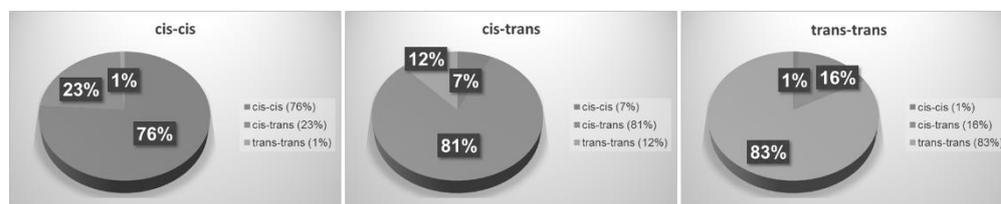


Рис. 3. Диаграммы, показывающие процентное соотношение конформеров в монослое после их адсорбции на графите

Конформационные переходы оказываются возможными благодаря тому, что, во-первых, энергетический барьер вращения невысок и составляет 50 кДж/моль [25], а во-вторых, в классическом валентно-силовом поле РСFF используется приближенный потенциал торсионного вращения фланга относительно DPP, хотя и полученный на основе квантово-механических расчетов. Наибольший процент „новых“ конформаций приходится на cis-trans состояние: 23% и 16% для cis-cis и trans-trans систем, соответственно.

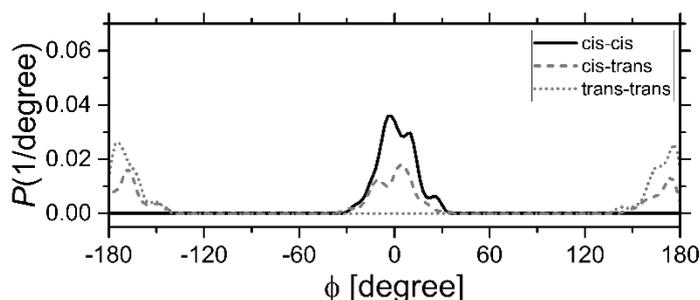


Рис. 4. Распределение торсионных углов ϕ для конформеров в слоях

Рисунок 4 отображает распределение торсионных углов ϕ для конформеров в слоях. Анализу подлежали 76%, 81% и 83% молекул для cis-cis, cis-trans и trans-trans состояний (см. рис. 3), соответственно. Видно, что разброс значений существенный и составляет от -30 до 30° . Интересно, что торсионные углы между флангами и DPP центром близки 0 или 180° для молекул в невозмущенной конформации в вакууме [25]. Здесь же получается, что даже графит своей поверхностью не способствует более плоской геометрии молекул, что отличает рассматриваемые системы от поведения других сопряженных олигомеров на графите [28,29,31]. Вероятно, это связано с межмолекулярными взаимодействиями типа „фланг-фланг“ для соседних супрамолекулярных цепочек. Например, выход из плоскости адсорбции был найден для тиофеновых флангов [34]. Для рассматриваемой системы этот вопрос требует дополнительных исследований и выходит за рамки данной работы.

Ответ на вопрос, какие структуры образуются на графите в ходе самосборки для систем разных конформеров, дается на рис. 5. Более длинные супрамолекулярные цепочки получаются для cis-cis конформера. Для cis-cis и cis-trans состояний упорядоченные π - π стопки молекул растут как второй слой поверх первого слоя. Для trans-trans конформера эти стопки более разупорядочены и растут как верхние слои. Таким образом, моделирование предсказывает, что в рассматриваемой

системе возможно образование гомослоев, то есть упорядочение возможно без участие карбоновых кислот.

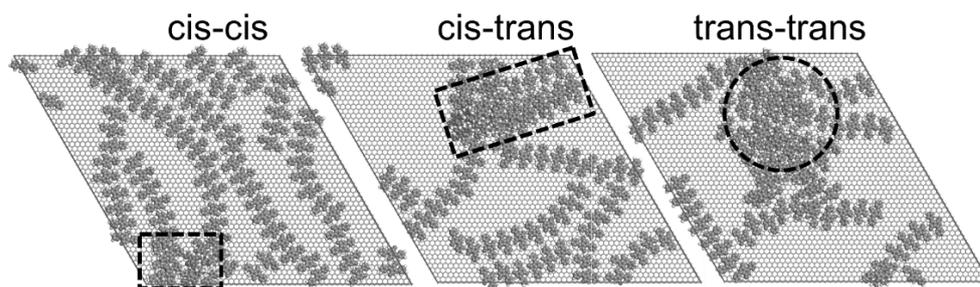


Рис. 5. Супрамолекулярные системы как продукты самосборки на поверхности графита. Второй и последующие слои обведены пунктирной черной линией

Еще одной структурной характеристикой, найденной и в эксперименте [1], и в моделировании, является рост второго и последующего слоев, реализуемых за счет π - π стекинга несмотря на то, что поверхность графита еще не полностью занята. Для сравнения систем необходима не только визуализация, но и более детальный анализ, который возможен при построении профилей концентрации $C(d)$, приведенных на рис. 6. Здесь d – расстояние от той грани ячейки моделирования, где располагается самый нижний слой графита.

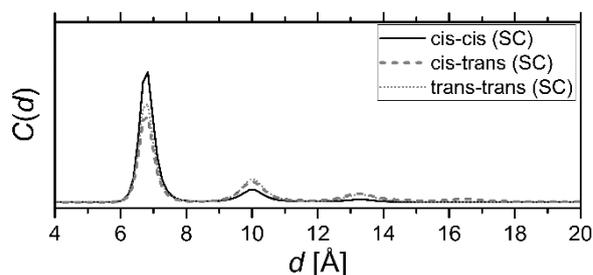


Рис. 6. Сглаженные профили концентрации $C(d)$ (концентрация частиц в данном слое на расстоянии d в направлении Z ячейки моделирования). Слои графита расположены при $d = 0$ и 3.41 \AA

Для cis-cis системы хорошо видно наибольшее количество молекул в первом адсорбционном слое и их незначительное количество во втором. С ростом концентрации trans-содержащих конформеров более интенсивно идет образование второго и последующих слоев. И если для cis-trans системы стопки молекул построены таким образом, чтобы максимально реализовать электронное взаимодействие, то для trans-trans конформеров слои теряют упорядоченность (рис. 7). Еще одним выводом из этого графика является сохранение одного и того же расстояния между

молекулами независимо от конформации и слоя: первый слой располагается на расстоянии 6.82 Å, второй – 10.05 Å, третий – 13.28 Å.

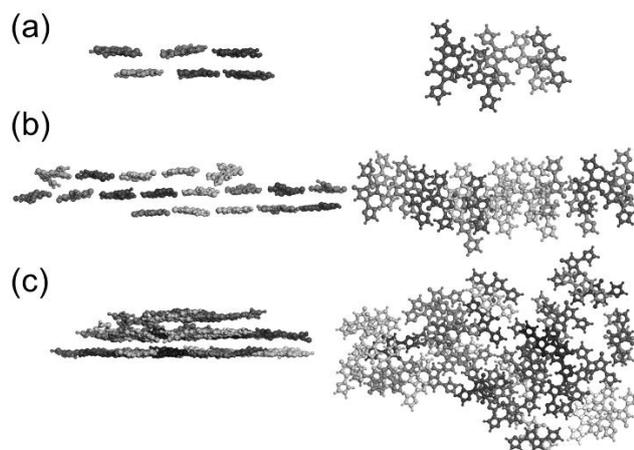


Рис. 7. Мотивы укладки в областях, окруженных пунктирной черной линией на рис.5, для cis-cis (a), cis-trans (b) и trans-trans (c) конформеров, соответственно

На рис. 7 порядок виден для cis-cis и cis-trans, тогда как для trans-trans наблюдаются менее упорядоченные структуры. Расстояние между центроидами молекул для cis-cis стопок составляет 4.82 ± 0.14 Å, и π - π расстояние равно 3.25 ± 0.10 Å. Соответствующие значения для cis-trans стопок равны 4.65 ± 0.47 Å и 3.48 ± 0.15 Å. Таким образом, стопки cis-cis конформеров построены так, что молекулярные плоскости сдвинуты друг относительно друга в латеральном направлении при наиболее плотной упаковке молекул в направлении стекинга. Для cis-trans, наоборот, латеральный сдвиг меньше, но больше расстояние в направлении стекинга. Эти структурные особенности будут определять энергетику связывания димеров, которая будет проанализирована ниже.

Таблица 1.

Свойства	Длина водородной связи $\ell_{\text{HВ}}$ [Å] ¹		
	cis-cis	cis-trans	trans-trans
$\ell_{\text{HВ}}$ [Å]	1.99 ± 0.18	1.99 ± 0.19	2.04 ± 0.20

¹Длина водородной связи рассчитывалась для гомодимеров.

Анализ энергетики систем начнем с рассмотрения длины водородной связи $\ell_{\text{HВ}}$ (табл. 1). Из данных следует, что длины связи не зависят от конформационного состояния, точнее их вариации в пределах ошибки. Энергии связывания молекул в длинные супрамолекулярные структуры всегда отрицательна (рис. 8), что указывает на выигрыш в энергии при сборке. Однако, отсутствие явной зависимости $E_{\text{HВ}}$ от числа молекул N указывает на изодесмический характер такой

самосборки [35]. Значения связывания не зависят и от типа конформера и составляют ~ -50 кДж/моль для $N > 4$.

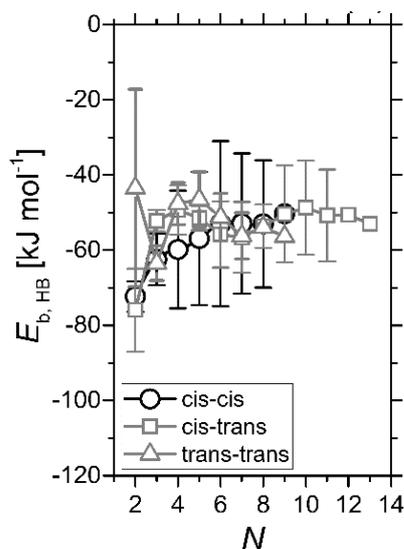


Рис. 8. Энергия связывания $E_{b, HB}$ молекул в цепочки посредством водородного связывания как функция числа молекул N в них. Показаны стандартные отклонения величин. Максимальное значение $N=9$ обнаружено для cis-cis и trans-trans слоев, тогда как $N=13$ наблюдается для cis-trans состояния. Методика расчета энергий связывания описана в статье [36]

Интересно также сравнить значения энергии связывания в димерах $E_{b(dimer)}$ (рис. 9), реализуемое как по водородному связыванию, так и по π - π стекингу, и сравнить значения с опубликованными данными [1,2] для аналогичных систем.

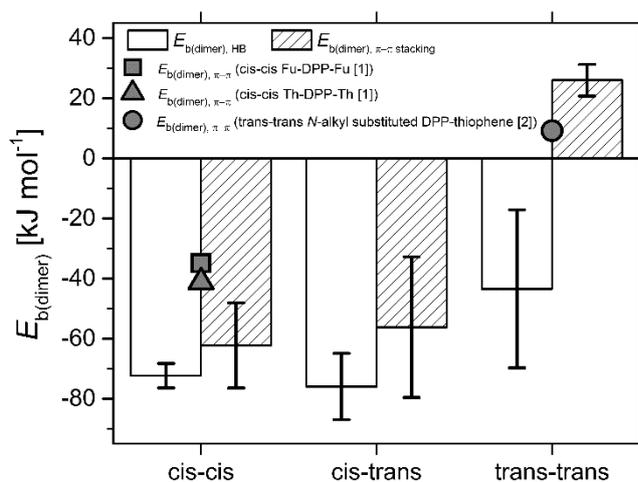


Рис. 9. Энергия связывания молекул в димерах

Самое сильное межмолекулярное взаимодействие в системе, как следует из рис. 9, это водородное связывание. Причем наибольшее по модулю значение относится к паре cis-trans конформеров. Это связано и с тем, что только этот конформер среди рассмотренных характеризуется ненулевым дипольным моментом (0.78 D [25]), в то время как два других состояния неполярны. Значение энергии связывания для cis-cis конформера прекрасно согласуется с энтальпией связывания

аналогичных молекул в статье Perepichka и др. [1], как для водородной связи в слое, так и для связывания в стопках. Наименее стабильны агрегаты, собранные из trans-trans конформеров, а для стопок таких молекул значения энергии и вовсе положительны. Это согласуется с визуальным анализом структур, показанных на рис. 7с, а также с литературными данными для похожих молекул [2]: их стекнинг не является фактором, стабилизирующим надмолекулярный порядок.

Заключение

В данной статье моделировались адсорбционные слои электроноакцепторных *N*-незамещенных дифуран-дикетопирролопирролов на поверхности графита, состоящие из трех конформеров, получающиеся внутримолекулярным вращением фурановых флангов. Обнаружена самосборка молекул в длинные супрамолекулярные полимеры за счет межмолекулярной водородной связи без участия карбоновых кислот. Длина водородной связи оказалась нечувствительна к конформационному состоянию молекул, но энергетика, то есть средние значения для димеров, связанных таким типом взаимодействия, зависят от конформера. В частности, наиболее стабильные цепочки наблюдаются для cis-trans Fu-DPP-Fu за счет дополнительного дипольного момента, возникающего из-за несимметричности молекулы. Наиболее разупорядоченные структуры обнаружены для trans-trans конформеров.

Работа выполнена при поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), проект GU1510/5-1. Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютерах НРС/ЗИН “Taurus”, Технический университет Дрездена, и “Glaster”, Институт полимерных исследований научной ассоциации Лейбница, Дрезден. Авторы благодарны Deyan Raychev за помощь на начальном этапе работы.

Список литературы

1. Fu C., Beldon P. J., Perepichka D. F. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 2979-2987.
2. Ravi S. K., Singh V. K., Suresh L., Ku C., Sanjairaj V., Nandakumar D. K., Chen Y., Sun W., Sit P. H.-L., Tan S. C. // Small 2020. V. 16. P. 1906319.
3. Ruiz-Carretero A., Ávila Roveló N. R., Militzer S., Mésini P. J. // J. Mater. Chem. A 2019. V. 7. P. 23451–23475.
4. Ghosh S., Shankar S., Philips D. S., Ajayaghosh A. // Mater. Today Chem. 2020. V. 16. P. 100242.
5. Mizuguchi J., Wooden G. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1264–1274.
6. Mizuguchi J., Grubenmann A., Wooden G., Rihs G. // Acta Crystallogr. B 1992. V. 48. P. 696–700.
7. Mizuguchi J. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 693–701.

8. Mizuguchi J. // *J. Phys. Chem. A* 2000. V. 104. P. 1817–1821.
9. Thetford D., Cherryman J., Chorlton A. P., Docherty R. // *Dyes and Pigments*. 2004. V. 63. P. 259–276.
10. Suna Y., i. Nishida J., Fujisaki Y., Yamashita Y. // *Org. Lett.* 2012. V. 14 P. 3356–3359.
11. Głowacki E. D., Coskun H., Blood-Forsythe M. A., Monkowius U., Leonat L., Grzybowski M., Gryko D., White M. S., Aspuru-Gusik A., Sariciftci N. S. // *Org. Electron*. 2014. V. 15. P. 3521–3528.
12. Honda A., Tamaki Y., Miyamura K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015. V. 88. P. 969-975.
13. Dhar J., Karothu D. P., Patil S. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 97–100.
14. Fu C., Bélanger-Gariépy F., Perepichka D. F. // *CrystEngComm* 2016. V. 18. P. 4285-4289.
15. Li J., Wang X., Wei X., Wang L. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 569. P. 150982.
16. Calvo-Castro J., Kennedy A. R., McHugh C. // *J. Phys. Chem. A* 2019. V. 123. P. 3185-3193.
17. Humphreys J., Pop F., Hume P. A., Murphy A. S., Lewis W., Davies E. S., Argent S. P., Amabilino D. B. // *CrystEngComm* 2021. V. 23. P. 1796-1814.
18. Soberats B., Hecht M., Würthner F. // *Angew. Chem.* 2017. V. 56. P. 10771–10774.
19. Wu Y., Li J., Zha B., Miao X., Ying L., Deng W. // *Surf. Interface Anal.* 2017. V. 49. P. 735–739.
20. Wang X., Miao X., Ying L., Deng W., Cao Y. // *J. Phys. Chem. C* 2017. V. 121. P. 19305-19313.
21. Miao X., Li J., Ying Y., Silly F., Che C., Kong G., Deng W. // *J. Phys. Chem. C* 2019. V. 123. P. 1185–1193.
22. Qian Y., Tu B., Gao K., Liang T., Zhu X., Liu B., Duan W., Peng X., Fang Q., Geng Y. // *Langmuir* 2018. V. 34. P. 11952–11959.
23. Li J.-K., Shao M.-Y., Yu M., Zhang W., Yang Z.-Y., Yu G., Xu J., Cui W. // *Langmuir* 2020. V. 36, P. 141–147.
24. Makarova M. V., Semenov, S. G., Guskova O. A. // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. V. 1459–1466.
25. Raychev D., Seifert G., Sommer J.-U., Guskova O. // *J. Comput. Chem.* 2018. V. 39. P. 2526–2538.
26. Raychev D., Méndez López R. D., Kiriy A., Seifert G., Sommer J.-U., Guskova O. // *Macromolecules* 2019. V. 52. P. 904–914.
27. BIOVIA Materials Studio, Version 8; Dassault Systems: San Diego, CA, 2014.
28. Guskova O. A., Khalatur P. G. // *Polym. Sci. Ser. A* 2007. V. 49. P. 939–943.
29. Guskova O. A., Khalatur P. G., Bäuerle P., Khokhlov A. R. // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 461. P. 64–70.
30. Guskova O. A., Schilinger E., Khalatur P. G., Bäuerle P., Khokhlov A. R. // *Polym. Sci. Ser. A* 2009. V. 51. P. 430–445.
31. Guskova O. A., Khalatur P. G., Khokhlov A. R., Chinarev A. A., Tsygankova S. V., Bovin N. V. // *Russian J. Bioorg. Chem.* 2010. V. 36. P. 574-580.
32. Li J.-K., Shao M.-Y., Yang Z.-Y., Guskova O. // *Polymer*. 2020. V. 191. P. 122266.
33. Курц А. Л., Реутов О. А. *Органическая химия*. 2010. 431 с.

34. Borzdun N I., Nazarychev V. M., Larin S. V., Reiter G., Lyulin S. V. // J. Phys. Chem. C 2019. V. 123. P. 859–867.
35. Korlepara D. B., Henderson W. R., Castellano R. K., Balasubramanian S. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 3773–3776.
36. Savchenko V. A., Koch M., Pavlov A. S., Saphiannikova M., Guskova O. // Molecules 2019. V. 24. P. 4387.

Об авторах:

ХАДЖАБ Муфди – доктор наук, старший научный сотрудник технологического факультета (факультет электроники) Университета Мухаммеда Будиафа города Мсила (Алжир), Институт полимерных исследований ассоциации Лейбница, email: moufdi.hadjab@univ-msila.dz

ГУСЬКОВА Ольга Александровна – кандидат химических наук, научный сотрудник Института полимерных исследований ассоциации Лейбница, член Дрезденского центра вычислительного материаловедения Технического университета Дрездена, email: guskova@ipfdd.de

ADLAYERS OF ACCEPTOR BLOCKS BASED ON DIKETOPYRROLO-PYRROLE ON GRAPHITE: SELF-ASSEMBLY AND STRUCTURE REVEALED IN ALL-ATOM MODELLING

M. Hadjab,^{1,2} O. A. Guskova^{2,3}

¹Mohamed Boudiaf University of M'Sila,
[Faculty of Technology, Electronic Department, 28000 M'Sila, Algeria](#)

²Leibniz Institute of Polymer Research Dresden
Institute of Theory of Polymers, 01069 Dresden, Germany

³Technische Universität Dresden, *Dresden Center for Computational Materials Science (DCMS)*, 01062 Dresden, Germany

In this computational work, we investigate the adsorption layers of electron-deficient *N*-unsubstituted difuran-diketopyrrolopyrroles. Three conformational states differing in the mutual orientation of the central diketopyrrolopyrrole unit and furan flanks are distinguished: cis-cis, trans-trans, and cis-trans. The adsorption layers are obtained during *in-silico* self-assembly on graphite surface through intermolecular hydrogen bonding in all-atom MD simulations. The experimental process for the construction of the adlayers called the spin-coating technique is reproduced in the modelling. In all simulated systems, the formation of stable supramolecular polymers is observed which build the ordered carpets on the surface. However, the binding energetics and the strength and the type of the hydrogen bonding are highly sensitive to the molecular conformation. We quantify each of these characteristics and provide a molecular picture of difuran-diketopyrrolopyrrole adlayers relevant for organic field-effect transistor applications.

Keywords: *acceptor, diketopyrrolopyrrole, furan, hydrogen bonding, adsorption, graphite, self-assembly, monolayer, molecular dynamics*