

УДК 66.66.08

Г.Б. Халед

Харківський національний університет радіоелектроніки

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГІЇ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ РУБРЕНУ ТА СТЕАРИНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА РУБРЕНОМ І МЕТИЛОВИМ ЕФІРОМ СТЕАРИНОВОЇ КИСЛОТИ

В даній роботі представлено квантово-хімічні дослідження енергії взаємодії між молекулами рубрену та стеариновою кислотою та рубреном і метиловим ефіром стеаринової кислоти. Проведені дослідження показали, що комплекси рубрену з метиловим ефіром стеаринової кислоти є більш міцніми, ніж між рубреном та стеариновою кислотою. Це дає можливість з великою мірою вірогідності передбачити, що метиловий ефір стеаринової кислоти буде кращим кандидатом-амфіфільною сполукою для створення плівок Ленгмюра-Блоджетт з рубреном, який є неамфіфільною молекулою.

Ключові слова: рубрен, стеаринова кислота, метиловий ефір стеаринової кислоти, плівки Ленгмюра-Блоджетт, амфіфільність

Г.Б. Халед

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ РУБРЕНА И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И РУБРЕНОМ И МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В данной работе представлены квантово-химические исследования энергии взаимодействия между молекулами рубрена и стеариновой кислотой и рубреном и метиловым эфиром стеариновой кислоты. Проведенные исследования показали, что комплексы рубрена с метиловым эфиром стеариновой кислоты более прочные, чем между рубреном и стеариновой кислотой. Это дает возможность с большой степенью вероятности предположить, что метиловый эфир стеариновой кислоты будет лучшим кандидатом-амфифильных соединений для создания пленок Ленгмюра-Блоджетт с рубреном, который является неамфифильной молекулой.

Ключевые слова: рубрен, стеариновая кислота, метиловый эфир стеариновой кислоты, пленки Ленгмюра-Блоджетт, амфифильность

G.B. Khaled

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE ENERGY INTERACTION BETWEEN RUBREN AND STEARIC ACID MOLECULES AND RUBREN AND METHYL ETHER OF STEARIC ACID

In this paper, quantum-chemical studies of the energy of interaction between the molecules of rubrene and stearic acid and rubrene and methyl ester of stearic acid are presented. The conducted studies showed that the complexes of rubrene with methyl stearic acid ester are stronger than between rubren and stearic acid. This makes it possible to assume with a high degree of probability that stearic acid methyl ester will be the best candidate for amphiphilic compounds to create Langmuir-Blodgett films with a clay, which is a non-amphiphilic molecule.

Keywords: rubrene, stearic acid, stearic acid methyl ester, Langmuir-Blodgett films, amphiphilicity.

Постановка проблеми. Актуальною задачею сучасної біосенсорики є розробка методу та пристрою визначення слідових концентрацій поліциклических ароматичних вуглеводнів (ПАВ). ПАВ – це гідрофобні, низькорозчинні у воді органічні сполуки, для яких характерна наявність в хімічній структурі двох і більше конденсованих бензольних кілець [1]. Оскільки ПАВ є ефективними електрохемілюмінофорами, тому їх інкорпорування у моно- чи мульти шарові плівки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) можна покласти в основу методики твердофазного ЕХЛ-визначення ПАВ з низькою межею виявлення [2]. Під молекулярними системами ЛБ розуміють мономолекулярні шари поверхнево активних органічних речовин, що знаходяться на межі розділу рідкої (як правило, це вода) і газоподібної (повітря) фаз [3]. Технологія ЛБ дозволяє отримати моно- і мультишарові високоорганізовані плівки з контрольованою товщиною, орієнтацією і високою поверхневою щільністю люмінесцентних центрів. Реалізація створення сенсора на ПАВ з використанням технології ЛБ стримується проблемою, пов'язаною зі складністю формування плівок ЛБ з неленгмюрогенними речовинами, до яких належать ПАВ. ПАВи, зокрема рубрен, не є амфіфільними і не здатні самостійно утворювати однорідні і стабільні ЛБ-моношари на поверхні водної субфази і, таким чином, ЛБ-плівки.

Щоб краще зрозуміти природу молекулярних взаємодій молекул ПАВ з амфіфільними речовинами, принципи їх збірки у супрамолекулярні ЛБ-структури на поверхні сенсорного електроду доцільно провести дослідження взаємодії модельних комплексів молекул ПАВ та популярних у технології ЛБ амфіфільних речовин. Найбільш ефективно для цього

використовувати методи комп'ютерної хімії. Це дає змогу скоротити час, необхідний для оптимального планування експериментів, перевірки і підтвердження результатів розрахунків, а потім і для прийняття рішень про направлення вдосконалення технології створення сенсорного елементу та проведення детектування.

Мета статті: провести квантово-хімічні дослідження енергії взаємодії між молекулами рубрену і стеариновою кислотою та рубреном і метиловим ефіром стеаринової кислоти.

Виклад основного матеріалу. У якості амфифільних речовин обрано стеаринову кислоту та метиловий ефір стеаринової кислоти. В якості ПАВ ми обрали рубрен, оскільки він менш токсичний за інші ПАВ. Структури стеаринової кислоти, її метилового ефіру та рубрену були вибрані з Кембриджської бази структурних даних [4]. Потім вони були повністю оптимізовані з використанням метода теорії функціонала електронної густини DFT (функціонал M06-2X) з базисним набором cc-pvdz (M06-2X/cc-pvdz) [5]. Відповідність геометрії мінімуму на поверхні потенційної енергії (ППЕ) молекул підтверджено розрахунком других похідних енергії (гессіан), які мали тільки позитивні власні значення. Енергії взаємодії між молекулами в димерах **a**, **b**, **віг** (Рис.1, 2) були розраховані за допомогою методу M06-2X/cc-pvdz скориговані на помилку суперпозиції базисного набору з використанням стандартної процедури Бойз-Бернарді (BSSE-корекція) [6]. Всі розрахунки виконувалися з використанням програми Gaussian03 [7].

Енергію взаємодії у комплексах рубрен-ленгмюрогена речовина (1:1) розраховували за формулою (1):

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{Counterpoise corrected energy}} - (E_{\text{total of amphiphile}} + E_{\text{total of rubrene}}), \quad (1)$$

де $E_{\text{Counterpoise corrected energy}}$ – повна енергія комплексу з врахуванням суперпозиційної помилки базисного набору (BSSE);

$E_{\text{total of amphiphile}}$ – повна енергія амфифільної речовини;

$E_{\text{total of rubrene}}$ – повна енергія рубрену.

Стабільні комплекси між двома органічними сполуками утворюються в тому випадку, якщо вони пов'язані специфічними міжмолекулярними взаємодіями: водневими зв'язками, галогенними зв'язками, стекінг-взаємодіями. Для утворення специфічних взаємодій молекули повинні містити певні функціональні групи.

Молекула стеаринової кислоти має гідроксильну і С-Н групи, які здатні утворювати водневі зв'язки в якості донора протона. Карбоксильна група, яка міститься в молекулі стеаринової кислоти і в її металевому ефірі, може утворювати водневі зв'язки в якості акцептора протона.

Молекула рубрена має π -систему, яка може виступати в якості акцептора протона в міжмолекулярних взаємодіях. Таким чином, в комплексах рубреназі стеариновою кислотою можливе утворення С-Н...О, С-Н... π і О-Н... π водневих зв'язків. У комплексах рубрена з металевим ефіром стеаринової кислоти, в яких замість атома водню гідроксильної групи присутня металеві група, також можливе утворення тих же водневих зв'язків, крім О-Н... π водневого зв'язку. Крім того, досліджувані молекули є досить великими, тому в повну енергію взаємодії комплексу помітний внесок повинні вносити неспецифічні взаємодії, зокрема дисперсійні.

Результати квантово-хімічних розрахунків показали, що найбільш велику енергію взаємодії мають комплекси **1g** та **2g** в яких молекули зв'язані між собою С-Н...О та С-Н... π водневими зв'язками одночасно (Рис.1, 2) та мають найбільшу площу перекривання серед оптимізованих комплексів. Натомість найнижчу енергію взаємодії у комплексі рубрен-стеаринова кислота має димер **1b**, утворений за допомогою тільки С-Н...О водневого зв'язку і площа перекривання взаємодіючих молекул є найменшою, що зумовлює мінімальний внесок дисперсійних взаємодій. А у комплексі рубрен-метиловий ефір стеаринової кислота це димер **2a**, який утворюється за допомогою тільки С-Н... π водневого зв'язку і неспецифічних взаємодій. Геометричні характеристики водневих зв'язків вказують на їх слабкість (Табл.1). Тому можна припустити, що повна енергія комплексів як від енергії специфічних взаємодій, так і від енергій таких складових, як електростатичні та дисперсійні взаємодії між молекулами.

Розрахункові значення енергій взаємодій найбільш енергетично вигідних комплексів амфифільна речовина-рубрен, які були досліджені у даній роботі представлені в Табл. 1.

Таблиця 1.

Розрахункові значення енергій взаємодій комплексів амфіфільна речовина-рубрен (1:1) в залежності від геометричного положення молекули рубрену відносно молекули амфіфілу, E_{int} , ккал/моль та характеристики водневих зв'язків (Н...А, Å та D-Н...А).

Комплекси	рубрен + стеаринова кислота(1:1)		рубрен + метиловий ефір стеаринової кислоти (1:1)	
	Міжмолекулярні водневі зв'язки: (Н...А, Å и D-Н...А, град)	Енергія взаємодії (E_{int} , ккал/моль)	Міжмолекулярні водневі зв'язки: (Н...А, Å и D-Н...А, град)	Енергія взаємодії (E_{int} , ккал/моль)
<i>a</i>	C-H...O 2.40 Å 117° C-H...π 2.84 Å 114°	-5.32	C-H...π 2.62 Å 152° C-H...π 2.76 Å 145°	-9.18
<i>б</i>	C-H...O 2.38 Å 127°	-2.00	C-H...O 2.60 Å 116° C-H...π 2.75 Å 162° C-H...π 2.82 Å 156° C-H...π 2.75 Å 174°	-13.69
<i>в</i>	C-H...π 2.72 Å 145° C-H...π 2.73 Å 142°	-7.44	C-H...π 2.68 Å 149° C-H...π 2.82 Å 174°	-14.33
<i>г</i>	C-H...O 2.59 Å 125° C-H...π 2.68 Å 167° C-H...π 2.77 Å 169°	-14.77	C-H...O 2.60 Å 120° C-H...π 2.69 Å 169° C-H...π 2.75 Å 167°	-14.96

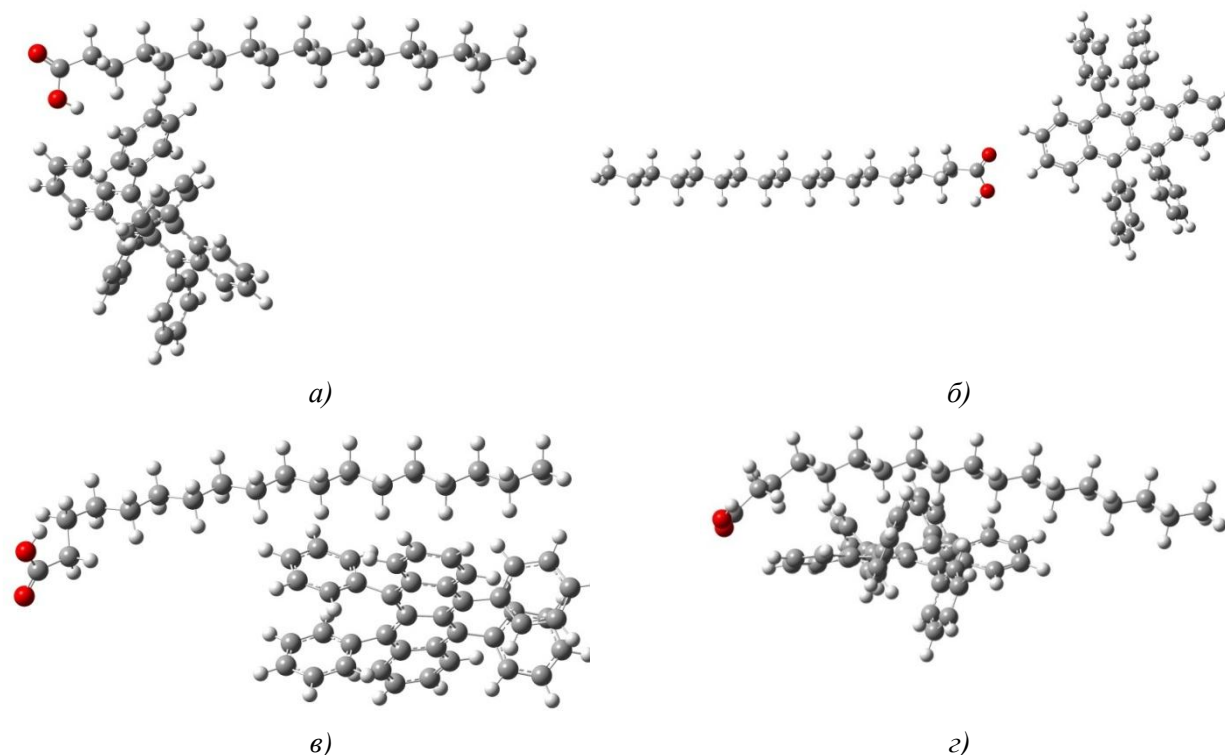


Рис. 1. Структури комплексів рубрен + стеаринова кислота з різними енергіями взаємодії: *a* $-E_{int} = -5.32$ ккал/моль ; *б* $-E_{int} = -2.00$ ккал/моль; *в* $-E_{int} = -7.44$ ккал/моль; *г* $-E_{int} = -14.77$ ккал/моль

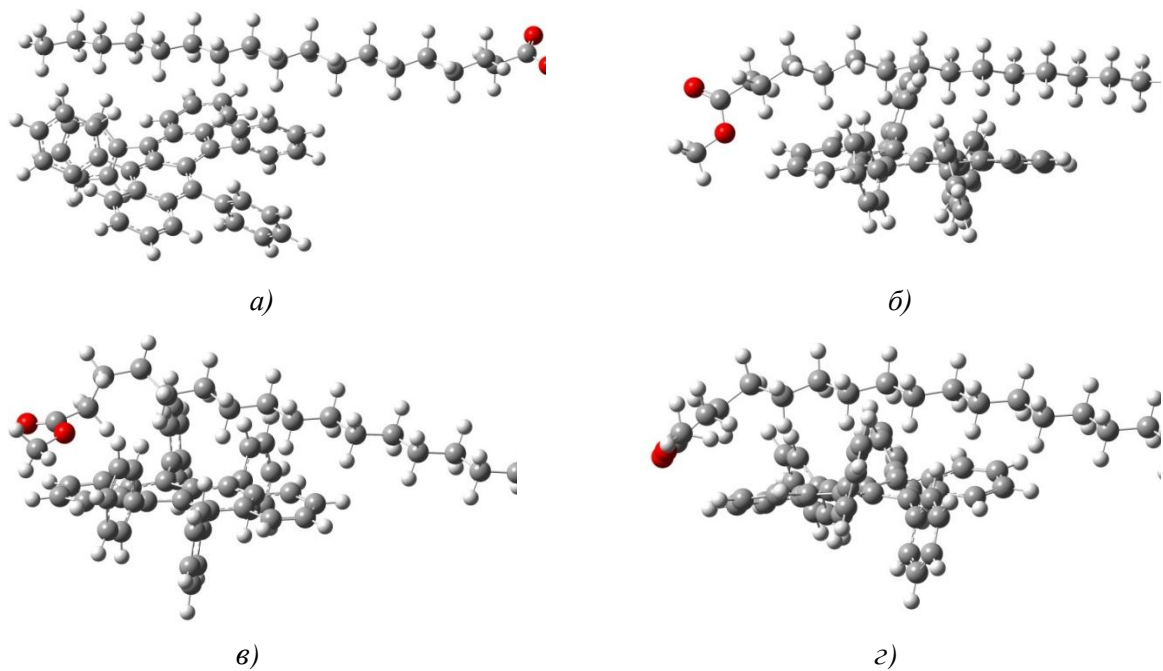


Рис. 2. Структури молекул рубрен + ефір стеаринової кислоти з різними енергіями взаємодії: *a* $-E_{\text{int}} = -9.18$ ккал/моль; *б* $-E_{\text{int}} = -13.69$ ккал/моль; *в* $-E_{\text{int}} = -14.33$ ккал/моль; *з* $-E_{\text{int}} = -14.96$ ккал/моль

Таким чином, шляхом квантово-хімічних розрахунків визначено спектр ймовірних орієнтацій рубрену в бінарному розчині стеаринова кислота / рубрен та метиловий ефір стеаринової кислоти/ рубрен. Розраховано енергії взаємодії для кожного з комплексів. Максимальна енергія взаємодії стеаринова кислота / рубрен відповідає орієнтації, представленій на рис. 1*з*, а мінімальна – на рис. 1*б*. Для комплексів «метиловий ефір стеаринової кислоти/рубрен на рис. 2*з*, та рис. 2*а*, відповідно.

Висновок. Визначено спектр ймовірних просторових орієнтацій (значення відстаней і кутів атомів в молекулі рубрену) в бінарному розчині стеаринова кислота/рубрен та метиловий ефір стеаринової кислоти/рубрен. Встановлено що, взаємодії між рубреном і стеариновою кислотою або її метиловим ефіром визначаються в першу чергу дисперсійними взаємодіями. При цьому енергія взаємодії рубрену з ефіром вище, ніж енергія взаємодії з кислотою. Це дає можливість з великою мірою вірогідності передбачити, що метиловий ефір стеаринової кислоти буде кращим кандидатом-амфіфільною сполукою для створення плівок ЛБ рубреном, який є неамфіфільною молекулою. Таким чином, комп'ютерне моделювання та квантово-хімічні розрахунки структури і енергії взаємодії комплексів амфіфіл/ПАВ дозволили вибрати найбільш ефективну амфіфільну сполуку та запропонувати методику цього вибору.

Список використаних джерел:

1. Sousa J.C.G., Ribeiro A. R., Barbosa M. O., Pereira M. F. R. & Silva A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines // Journal of Hazardous Materials, 344, p. 146-162 (2018).
2. Халед Г. Б., Кукоба А.В., Білаш О.М., Жолудов Ю.Т., Сніжко Д.В., Музика К.М. Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів // Радіотехніка: Всеукр. між-від. наук.-техн. зб., 192, с. 106-112 (2018).
3. Ashwell G.J. Langmuir-Blodgett films: Molecular engineering of non-centrosymmetric structures for second-order nonlinear optical applications // Journal of Materials Chemistry, 9(9), p. 1991-2003 (1999)
4. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database // Acta Cryst., B72, p. 171-179 (2016).
5. Hohenstein E. G., Chill S. T., Sherrill C. D. Assessment of the performance of the m05-2x and m06-2x exchange correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules // Journal of Chemical Theory and Computation, 4, No. 12, p. 1996-2000 (2008).

6. Boys S. F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors // Mol. Phys., 19, p. 553–566 (1970).

7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel, H. B., Scuseria G. E.; Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr. Vreven, Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar, S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J.; Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain, M. C.; Farkas, et al. Gaussian 03, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

Рецензенти:

Шишкіна Світлана Валентинівна, керівник відділу рентгенівської дифракції та квантової хімії Державного наукового інституту "Інститут монокристалів" Національної академії наук України. к.х.н., н.с.

Музика Катерина Миколаївна, професор кафедри біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки, д.т.н., с.н.с.

Стаття надійшла до редакції 18.06.2018.