

# БІОСЕНСОРИ

---

# BIOSENSORS

---

---

PACS 82.70.Uv УДК 53.085.5, 681.586

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150506>

## КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ РУБРЕНУ ЗІ СТЕАРИНОВОЮ КИСЛОТОЮ І ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ У ПРОГНОЗУВАННІ ЛЕНГМІЮРОГЕННОСТІ

*Г. Б. Халед, К. М. Музика*

Харківський національний університет радіоелектроніки, кафедра біомедичної інженерії,  
лабораторія аналітичної оптикоелектроніки,  
61166, Україна, м. Харків, пр. Науки, 14  
[myzika\\_katya@ukr.net](mailto:myzika_katya@ukr.net)

## КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ РУБРЕНУ ЗІ СТЕАРИНОВОЮ КИСЛОТОЮ І ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ У ПРОГНОЗУВАННІ ЛЕНГМІЮРОГЕННОСТІ

*Г. Б. Халед, К. М. Музика*

**Анотація.** Представлено результати квантово-хімічних досліджень енергії взаємодії між молекулами рубрену і стеаринової кислотою, а також рубреном і поліметилметакрилатом (ПММА). Проведені дослідження показали, що комплекси рубрену з ПММА міцніші, ніж між рубреном і стеаринової кислотою. Це дає можливість з великою мірою ймовірності припустити, що ПММА буде кращим кандидатом-амфіфільною сполукою для створення плівок Ленгмюра-Блоджетт з рубреном, який є неамфіфільною молекулою.

**Ключові слова:** квантово-хімічний розрахунок, молекулярна система, рубрен, поліметилметакрилат, стеаринова кислота, амфіфільність

## QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATIONS OF RUBRENE COMPLEXES WITH STEARIC ACID AND POLYMETHYLMETACRYLATE IN PREDICTION OF LANGMUIROGENICITY

*G. B. Khaled, K. Muzyka*

**Abstract.** The results of quantum chemical studies of the energy of interaction between the molecules of rubrene and stearic acid, as well as rubren and polymethyl methacrylate (PMMA) are presented. Studies have shown that rubrene complexes with PMMA are stronger than between rubren and stearic acid. This makes it possible to assume with a high degree of probability that PMMA will be the best candidate-amphiphilic compound for creating Langmuir-blodgett films with rubren, which is a non-amphiphilic molecule.

**Keywords:** quantum chemical calculation, molecular system, rubrene, polymethyl methacrylate, stearic acid, amphiphilicity

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РУБРЕНА СО СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРОГНОЗИРОВАНИИ ЛЕНГМЮРОГЕННОСТИ

*Г. Б. Халед, Е. Н. Музыка*

**Аннотация.** Представлены результаты квантово-химических исследований энергии взаимодействия между молекулами рубрена и стеариновой кислотой, а также рубреном и полиметилметакрилатом (ПММА). Проведенные исследования показали, что комплексы рубрена с ПММА более прочные, чем между рубреном и стеариновой кислотой. Это дает возможность с большой степенью вероятности предположить, что ПММА будет лучшим кандидатом-амфифильным соединением для создания пленок ленгмюра-блджетт с рубреном, который является неамфифильной молекулой.

**Ключевые слова:** квантово-химический расчет, молекулярная система, рубрен, полиметилметакрилат, стеариновая кислота, амфифильность

### Вступ

Дослідження фізико-хімічних аспектів конструювання молекулярних систем є однією з важливих задач сенсорики. Одним з прикладів молекулярних систем, які використовуються при створенні сенсорних елементів є плівки Ленгмюра-Блджетт (ЛБ). Під ЛБ розуміють мономолекулярні шари поверхнево активних органічних речовин, що знаходяться на межі розділу рідкої (як правило, це вода) і газоподібної (повітря) фаз

[1]. Технологія ЛБ дозволяє отримати моно-і мультишарові високоорганізовані плівки з контрольованою товщиною, орієнтацією і високою поверхневою щільністю люмінесцентних центрів. Раціональний вибір матриці ЛБ для інкорпорування поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) є актуальною задачею при створенні твердофазних електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ) сенсорів для визначення ПАВ [2].

Складність формування плівок ЛБ з неленгмюрогенними речовинами, до яких на-

лежать ПАВи є основною проблемою створення сенсора на ПАВ з використанням технології ЛБ. Це пояснюється тим, що рубрен не є амфифільною молекулою і не здатен самостійно утворювати однорідні і стабільні ЛБ-моношари на поверхні водної субфази і, таким чином, ЛБ-плівки [3]. Одним з підходів до вирішення такої проблеми є створення ЛБ-плівок змішаних бінарних систем на основі термодинамічно стабільних амфифільних мономерних або полімерних сполук з іммобілізованими в них неамфифільними молекулами. Для того, щоб краще зрозуміти природу молекулярних взаємодій у таких ЛБ-системах з неленгмюрогенними речовинами доцільно провести дослідження взаємодії модельних комплексів молекул ПАВ та амфифільних речовин (популярних у технології ЛБ). Значимо, що стеаринова кислота і поліметилметакрилат є представниками різних класів сполук з точки зору отримання змішаних бінарних систем з неамфифільними речовинами (зокрема, рубреном). Стеаринова кислота – ленгмюрогенна сполука, а ПММА – полімерна. Практичний інтерес до вивчення рубрену в цьому контексті пов'язаний з його неамфифільними властивостями, а значить, зі складністю утворювати однорідний і стабільний ЛБ-моношар. Крім того, рубрен має люмінесцентні властивості, що важливо при створенні твердофазних люмінесцентних сенсорів.

Використання методів комп'ютерної хімії вже показав свою ефективність у створенні сенсорів на основі молекулярно імпринтованих полімерів [4, 5]. Так, у [6] з використанням методу функціонала густини було обрано кращий кандидат-мономер (серед 13 доступних мономерів) для шаблону меламіну. Подібний підхід дав можливість спрогнозувати селективність молекулярної взаємодії обраного мономера з шаблонами, що належать до одного й того ж хімічного класу речовин [7]. Тому для раціонального вибору ЛБ матриці для неамфифільних ПАВ, теж доречно використовувати методи комп'ютерної хімії, зокрема, квантово-хімічні розрахунки.

Метою даної роботи є проведення квантово-хімічних досліджень для вивчення можливості рубрену утворювати комплекси складу 1:1 зі стеариновою кислотою і поліметилметакрилатом (ПММА). Дане дослідження дає можливість з великою ймовірністю припустити, яка з даних речовин є більш ефективною як ЛБ-матриця для інкорпорування рубрену.

### Методика проведення розрахунків

Як відомо, ПММА – це лінійний полімер метилметакрилату, який має формулу  $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$ . Для побудови полімерів та їх розрахунку необхідно застосувати складні сучасні розрахункові методи при значних витратах розрахункового часу. Так як в роботі потрібно порівняти здатність рубрену до взаємодії зі стеариновою кислотою та з ПММА, раціонально було виділити частину молекули ПММА, співставну з молекулою стеаринової кислоти. Таким чином, в роботі ми використовували фрагмент ПММА, що має формулу  $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_{16}$ .

Початкове наближення до геометрії молекулярних комплексів рубрен-стеаринова кислота і рубрен-ПММА отримано за допомогою процедури молекулярного докінгу з використанням програми AutoDock Vina [8]. Для побудови двохкомпонентних комплексів на першому етапі проводився докінг рубрену і стеаринової кислоти, а також рубрену і ПММА, за результатами якого було відібрано 20 структур з найменшою загальною енергією.

З отриманих структур двохкомпонентних комплексів було відібрано 5 найбільш стабільних за енергією, для яких була проведена повна оптимізація і розраховані енергії взаємодії з використанням методу теорії функціонала електронної густини (DFT) (функціонал M06-2X) з базисним набором cc-pvdz (M06-2X / cc-pvdz) [9]. Відповідність геометрії комплексу мінімуму на поверхні потенційної енергії (ППЕ) підтверджено розрахунком других похідних енергії (гессіан), які мали тільки позитивні власні

значення. Енергії взаємодії між молекулами в комплексах було розраховано за допомогою методу M06-2X / cc-pvdz і скориговано на помилку суперпозиції базисного набору з використанням стандартної процедури Бойз-Бернарди (BSSE-корекція) [10]. Всі розрахунки виконувалися з використанням програми Gaussian03 [11].

Енергію взаємодії в комплексах рубрен-ленгмюрогенна речовина (1:1) розраховували за формулою (1):

$$E_{\text{int}} = E_{\text{CCE}} - (E_{\text{total of amphiphile}} + E_{\text{total of rubrene}}),$$

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

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

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

### Результати та обговорення

Для того, щоб утворювати стабільні ленгмюрівські моношари на основі двокомпонентних комплексів, молекули, що входять до складу комплексу, повинні містити певні функціональні групи. Це дає можливість утворення специфічних міжмолекулярних взаємодій у цих комплексах, таких як водневі зв'язки, стекинг-взаємодії, галогенні зв'язки. Так, молекула стеаринової кислоти має гідроксильну і С-Н групи, які здатні утворювати водневі зв'язки в якості донора протона. Також ця молекула містить карбоксильну групу, яка може утворювати водневі зв'язки в якості акцептора протона. Молекула ПММА також містить С-Н групи, які здатні утворювати водневі зв'язки в якості донора протона і складнофірні групи, яка можуть утворювати водневі зв'язки в якості акцептора протона. Молекула рубрену має  $\pi$ -систему, яка може виступати в якості акцептора протона в міжмолекулярних взаємодіях. Таким чином, в комплексах рубрену зі стеаринової кислотою можливе утворення С-Н ... О, О-Н ...  $\pi$  і С-Н ...  $\pi$  водневих зв'язків. У комплексах рубрену з ПММА можливе утворення тільки С-Н ... О і С-Н ...  $\pi$  водневих зв'язків. Крім

того, досліджувані молекули є досить великими, тому в повну енергію взаємодії комплексу помітний внесок повинні вносити неспецифічні взаємодії, зокрема дисперсійні.

Проведення квантово-хімічного моделювання комплексів рубрену зі стеариновою кислотою і комплексів рубрену з ПММА за допомогою процедури молекулярного докінгу показало можливість утворення в них водневих зв'язків (Табл. 1).

Таблиця 1  
Характеристики водневих зв'язків (Н...А, Å і D-Н...А, град) найбільш стійких комплексів рубрену зі стеариновою кислотою (1a-1e) і з ПММА (2a-2e) за даними метода M06-2X/cc-pvdz

Комплекс 1a ( $E_{\text{int}} = -15.88$ kcal/mol)	Комплекс 2a ( $E_{\text{int}} = -12.79$ kcal/mol)
О-Н... $\pi$ 2.55 Å 124° С-Н... $\pi$ 2.69 Å 151° С-Н... $\pi$ 2.82 Å 130° С-Н... $\pi$ 2.80 Å 122°	С-Н...О 2.56 Å 120° С-Н... $\pi$ 2.73 Å 128° С-Н... $\pi$ 2.62 Å 137° С-Н... $\pi$ 2.78 Å 125°
Комплекс 1b ( $E_{\text{int}} = -10.86$ kcal/mol)	Комплекс 2b ( $E_{\text{int}} = -13.82$ kcal/mol)
О-Н... $\pi$ 2.38 Å 134° С-Н... $\pi$ 2.68 Å 158° С-Н... $\pi$ 2.71 Å 177°	С-Н...О 2.24 Å 163° С-Н...О 2.41 Å 130° С-Н... $\pi$ 2.45 Å 172° С-Н... $\pi$ 2.42 Å 142°
Комплекс 1c ( $E_{\text{int}} = -12.99$ kcal/mol)	Комплекс 2c ( $E_{\text{int}} = -14.42$ kcal/mol)
С-Н... $\pi$ 2.55 Å 133° С-Н... $\pi$ 2.82 Å 133° С-Н... $\pi$ 2.74 Å 153°	С-Н...О 2.32 Å 160° С-Н...О 2.22 Å 167° С-Н... $\pi$ 2.47 Å 137° С-Н... $\pi$ 2.78 Å 175°
Комплекс 1d ( $E_{\text{int}} = -14.08$ kcal/mol)	Комплекс 2d ( $E_{\text{int}} = -11.22$ kcal/mol)

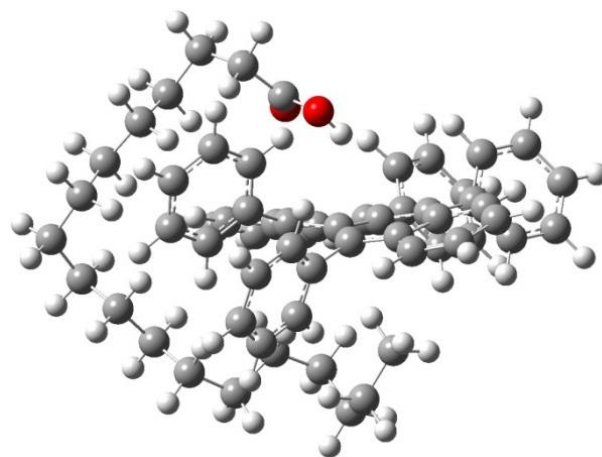
O-H... $\pi$ 2.39 Å 159° C-H... $\pi$ 2.77 Å 154° C-H... $\pi$ 2.64 Å 147°	C-H...O 2.39 Å 128° C-H... $\pi$ 2.76 Å 120° C-H... $\pi$ 2.74 Å 135° C-H... $\pi$ 2.67 Å 131°
Комплекс <i>1e</i> ( $E_{\text{int}} = -18.11$ kcal/mol)	Комплекс <i>2e</i> ( $E_{\text{int}} = -12.68$ kcal/mol)
O-H... $\pi$ 2.50 Å 151° C-H... $\pi$ 2.65 Å 144° C-H... $\pi$ 2.68 Å 163°	C-H...O 2.51 Å 120° C-H... $\pi$ 2.70 Å 141° C-H... $\pi$ 2.79 Å 141°

На рис.1 показана структура найбільш стійких комплексів рубрену зі стеариною кислотою і з ПММА та їх енергії взаємодії ( $E_{\text{int}}$ ) за даними метода M06-2X/cc-pvdz. Варто зазначити, що кількість водневих зв'язків в комплексах рубрен з ПММА трохи більше, ніж в комплексах рубрен зі стеариною кислотою. Можливо, це пов'язано з меншою кількістю функціональних груп, що беруть участь в комплексоутворенні кислоти.

Енергія взаємодії в 5 найбільш стабільних комплексах з ПММА знаходиться в діапазоні  $-11.22 \div -14.42$  ккал / моль, який трохи менше, ніж було розраховано для комплексів рубрену зі стеариною кислотою  $-10.86 \div -18.11$  ккал / моль. Середня енергія взаємодії, розрахована за п'ятьма найбільш стабільними комплексами, становить 14.38 ккал / моль для комплексів зі стеариною кислотою і 12.99 ккал / моль для комплексів з ПММА. Цей факт можна пояснити або значною стеричною напругою в молекулі ПММА, що знаходиться в зігнутій конформації, або значним внеском у загальну енергію взаємодії в комплексі енергії водневого зв'язку O-H ...  $\pi$  ..

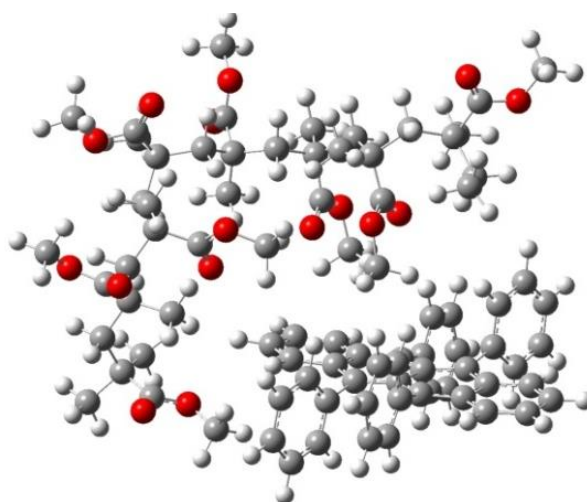
Відомо, що молекули стеариною кислоти і ПММА є досить конформаційно гнучкими і, отже, можуть приймати різні просторові форми. В результаті проведення молекулярного докінгу було отримано вигнуті конформації стеариною кислоти і ПММА. За даними Кембриджського банку структурних досліджень в рентгеноструктурному аналізі ці молекули мають all-trans конформацію. Для енергетичної оцінки цих конформацій ми провели розрахунок відносної стабільності

досліджуваних молекул квантово-хімічними методами.



$$E_{\text{int}} = -18.11 \text{ kcal/mol}$$

а



$$E_{\text{int}} = -12.68 \text{ kcal/mol}$$

б

Рисунок 1 - Структура найбільш стійких комплексів рубрену зі стеариною кислотою і з ПММА: а) для комплексу *1e*; б) для *2e*.

Розрахунки показали, що all-trans конформація в молекулі стеариною кислоти на 5.17 ккал / моль, а в молекулі ПММА на 14.07 ккал / моль більш вигідна, ніж вигнута (Рис.2). Результат цих розрахунків можна пояснити стеричною напругою в вигнутих

конформаціях, що підтверджується виникненням укорочених контактів (в стеаринової кислоти: укорочені контакти Н...Н 2.14 Å ÷ 2.31 Å, в ПММА: Н...Н 1.97 Å ÷ 2.30 Å, Н...О 2.39 Å ÷ 2.41 Å при сумі вандерваальсових радіусів Н...Н 2.34 Å, Н...О 2.46 Å).

Виходячи з того, що для молекули стеаринової кислоти і ПММА більш вигідною є

all-trans конформація, наступним етапом наших досліджень був розрахунок двокомпонентних комплексів рубрену з молекулами, що знаходяться в цій конформації. На рис.3 показано найбільш стійкі комплекси рубрену зі стеаринової кислотою (*1f-1i*) і с ПММА (*2f-2i*) у конформації all-trans, їх енергії взаємодії за даними метода M06-2X/cc-pvdz.

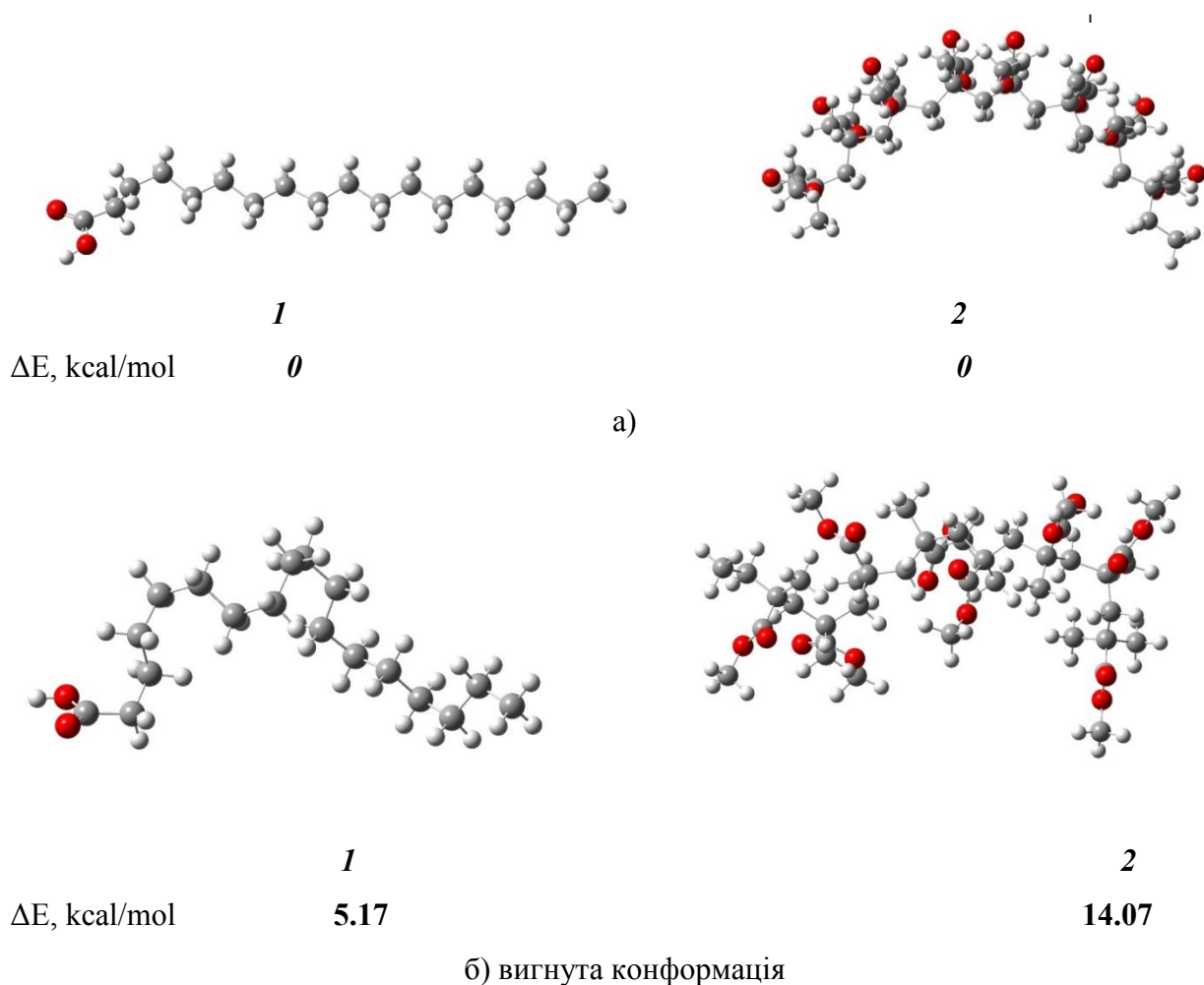


Рисунок 2 - Відносна стабільність конформацій в молекулах стеаринової кислоти (*1*) і ПММА (*2*): а) all-trans конформація; б) вигнута конформація.

### Висновки

Результати квантово-хімічних розрахунків показали, що найбільшу енергію взаємодії мають комплекси 1f і 2g, в яких молекули пов'язані між собою С-Н ... О і С-Н ... π водневими зв'язками одночасно (Табл. 2) і мають найбільшу площу перекривання

серед оптимізованих комплексів. Зате найнижчу енергію взаємодії мають комплекси 1h і 2h. У комплексі 1h виявлено тільки С-Н ... О водневий зв'язок. А в комплексі рубрен-ПММА 2h виявлено С-Н ... О і С-Н ... π водневі зв'язки. Однак площа перекривання молекул, що взаємодіють в цих комплексах є мінімальною, що призводить до дуже ма-

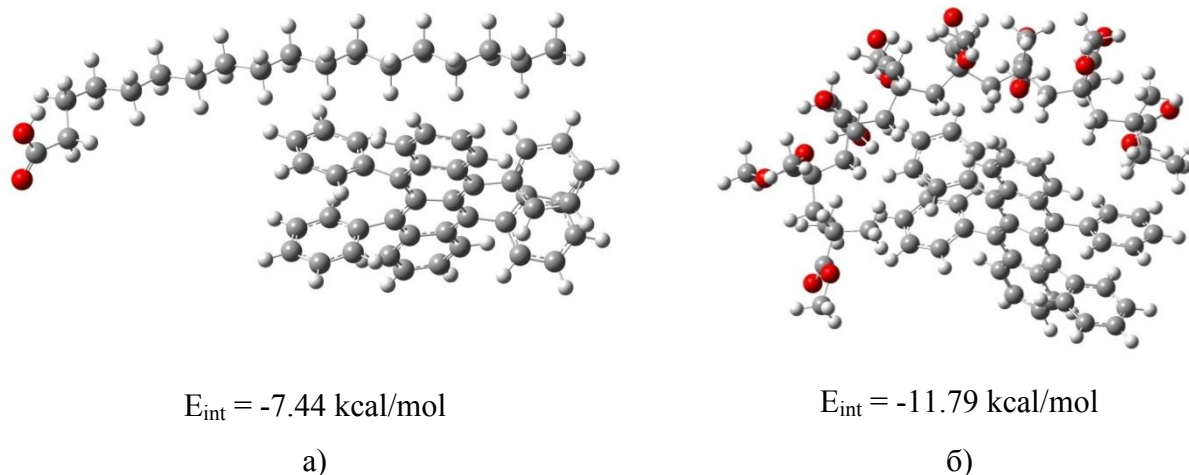


Рисунок 3 - Структура найбільш стійких комплексів рубрену зі стеаринової кислотою і з ПММА в конформації all-trans: а) для комплексу 1i; б) для 2i

ленького вкладу дисперсійної складової неспецифічних взаємодій (Табл. 2). Тому можна припустити, що повна енергія комплексів залежить як від енергії специфічних взаємодій, так і від енергій таких складових, як електростатичні і дисперсійні взаємодії між молекулами.

Таблиця 2

**Характеристики водневих зв'язків (Н...А, Å и D-Н...А, град) ) найбільш стійких комплексів рубрену зі стеаринової кислотою (1f-1i) і з ПММА (2f-2i) в конформації all-trans, їх енергії взаємодії ( $E_{int}$ , ккал/моль) за даними метода M06-2X/cc-pvdz.**

Комплекс 1f ( $E_{int} = -14.77 \text{ kcal/mol}$ )	Комплекс 2f ( $E_{int} = -11.82 \text{ kcal/mol}$ )
C-H...O 2.59 Å 125° C-H...π 2.68 Å 167° C-H...π 2.77 Å 169°	C-H...O 2.53 Å 121° C-H...π 2.78 Å 127° C-H...π 2.73 Å 163° C-H...π 2.85 Å 131°
Комплекс 1g ( $E_{int} = -5.32 \text{ kcal/mol}$ )	Комплекс 2g ( $E_{int} = -12.61 \text{ kcal/mol}$ )
C-H...O 2.40 Å 117° C-H...π 2.84 Å 114°	C-H...O 2.37 Å 165° C-H...O 2.33 Å 166° C-H...π 2.73 Å 130° C-H...π 2.59 Å 132°
Комплекс 1h ( $E_{int} = -2.00 \text{ kcal/mol}$ )	Комплекс 2h ( $E_{int} = -5.88 \text{ kcal/mol}$ )

C-H...O 2.38 Å 127°	C-H...O 2.37 Å 145° C-H...O 2.44 Å 122° C-H...π 2.83 Å 154°
Комплекс 1i ( $E_{int} = -7.44 \text{ kcal/mol}$ )	Комплекс 2i ( $E_{int} = -11.79 \text{ kcal/mol}$ )
C-H...π 2.72 Å 145° C-H...π 2.73 Å 142°	C-H...O 2.50 Å 125° C-H...π 2.78 Å 173° C-H...π 2.87 Å 166° C-H...π 2.77 Å 133°

### Список використаної літератури

- [1]. G. J. Ashwell. Langmuir-Blodgett films: Molecular engineering of non-centrosymmetric structures for second-order nonlinear optical applications // Journal of Materials Chemistry. 9(9), pp. 1991-2003 (1999).
- [2]. Г. Б. Халед, А. В. Кукоба, О. М. Білаш, Ю. Т. Жолудов, Д. В. Сніжко, К. М. Музика. Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів // Радіотехніка: Всеукр. між-від. наук.-техн. зб. 192, с. 106-112 (2018).
- [3]. Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, M. Rozhitskii. Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir-Blodgett film at the electrode // Electrochimica Acta, 54 (2), pp. 360-363 (2008).
- [4]. I. A. Nicholls, K. Adbo et al. Can we rationally design molecularly imprinted poly-

mers // *Analytica Chimica Acta*. 435 (1), pp. 9-18 (2001).

[5]. К. М. Музыка, S. Piletsky, M. Rozhitskii. Chapter. 5 MIP-based Voltammetric Sensors. in *Molecularly Imprinted Polymers: A Handbook for Academia and Industry*, Alvarez-Lorenzo C.; iSmithers, UK, pp. 197-228 (2013). (Chapter).

[6]. К. Музыка. Метод теорії функціонала густини у дослідженні псевдо-іммунологічної специфічності штучного рецептора на меламін // *Східно-європейський журнал перетових технологій*. № 5(6), С. 22-26 (2014).

[7]. К. Музыка. Обчислювальний експеримент в обґрунтуванні вибору функціонального мономеру для синтезу «штучного рецептора» на меламін // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*. Т. 11(1), с. 33-41 (2014).

[8]. O. Trott, A. J. Olson. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading // *Comput. Chem.* 31, pp. 455-461 (2010).

[9]. E. G. Hohenstein. 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(12). pp. 1996-2000 (2008).

[10]. S. F. Boys, F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors *Mol. Phys.*, 19, pp. 553-566 (1970)

[11]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Стаття надійшла до редакції 16.10.2018 р.

PACS 82.70.Uv      UDC 53.085.5, 681.586  
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150506>

## QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATIONS OF RUBRENE COMPLEXES WITH STEARIC ACID AND POLYMETHYLMETACRYLATE IN PREDICTION OF LANGMUIROGENICITY

*G. B. Khaled, K. Muzyka*

Kharkiv National University of Radio Electronics, Department of Biomedical Engineering,  
Laboratory of Analytical Optochemotronics, 61166, Ukraine, Kharkiv, Nauki Ave, 14

### Summary

The aim of the work is to conduct quantum chemical investigations of the possibility of rubrene to form 1:1 complexes with stearic acid and polymethylmethacrylate (PMMA), in order to assume



with high probability, which of these substances are more effective as a Langmuir-Blodgett matrix for incorporating of rubrene. Full optimization and calculation of the interaction energies between the molecules in the complexes were carried out using density functional theory (M06-2X/cc-pvdz) in Gaussian 03 program. The correspondence of the geometry of the complex to the minimum on a potential energy surface is confirmed by the calculation of the second energy derivatives, which had only positive eigenvalues. Full optimization and the interaction energies between the molecules in the complexes were calculated using the density functional theory (M06-2X / cc-pvdz) in Gaussian 03 program. The correspondence of the complex geometry to the minimum on the potential energy surface is confirmed by the calculation of the second energy derivatives, which had only positive eigenvalues. The results of the calculations showed that the highest interaction energy has complexes in which the molecules are simultaneously interconnected between themselves via C-H ... O and C-H ...  $\pi$ , hydrogen bonds and have the largest overlap area among the optimized complexes. It can be summarized that complexes of rubrene with PMMA are stronger than between rubrene and stearic acid. Thus, it possible to assume with a high level of probability that PMMA will be more suitable amphiphilic molecule for creating Langmuir-Blodgett films with rubrene, which is a non-amphiphilic molecule.

**Keywords:** quantum chemical calculation, molecular system, rubrene, polymethylmethacrylate, stearic acid, amphiphilicity

PACS 82.70.Uv      УДК 53.085.5, 681.586  
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150506>

## КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ РУБРЕНУ ЗІ СТЕАРИНОВОЮ КИСЛОТОЮ І ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ У ПРОГНОЗУВАННІ ЛЕНГМЮРОГЕННОСТІ

*Г. Б. Халед, К. М. Музика*

Харківський національний університет радіоелектроніки, кафедра біомедичної інженерії,  
лабораторія аналітичної оптоелектроніки, 61166, Україна, м. Харків, пр. Науки, 14

### Реферат

Метою роботи є проведення квантово-хімічних досліджень для вивчення можливості рубрену утворювати комплекси складу 1:1 зі стеариновою кислотою і поліметилметакрилатом (ПММА). Дане дослідження дозволяє з великою ймовірністю припустити, яка з даних речовин є більш ефективною в якості матриці ленгмюра-блоджетт для інкорпорування рубрену. Повна оптимізація і розрахунок енергій взаємодії між молекулами в комплексах проводилися з використанням методу теорії функціонала густини (M06-2X / cc-pvdz) в програмі Gaussian 03. Відповідність геометрії комплексу мінімуму на поверхні потенційної енергії підтверджено розрахунком других похідних енергії, які мали тільки позитивні власні значення. Результати розрахунків показали, що найбільшу енергію взаємодії мають комплекси, в яких молекули пов'язані між собою C-H ... O і C-H ...  $\pi$  водневими зв'язками одночасно і мають найбільшу площу перекривання серед оптимізованих комплексів. Проведені дослі-

дження продемонстрували, що комплекси рубрену з ПММА міцніші, ніж між рубреном і стеаринової кислотою. Це дає можливість з великою мірою ймовірності припустити, що ПММА буде більш придатною амфифільною молекулою для створення плівок Ленгмюра-Блоджетт з рубреном, який є неамфифільною молекулою.

**Ключові слова:** квантово-хімічний розрахунок, молекулярна система, рубрен, поліметилметакрилат, стеаринова кислота, амфифільність