

**ВИЗНАЧЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ ОРІЄНТАЦІЇ МОЛЕКУЛ РУБРЕНУ У ПЛІВЦІ  
ЛЕНГМЮР-БЛОДЖЕТТ**

Бані-Халед Г.Ф.Х., Кукоба А.В., Білаш Е.Н., Музика К.М.  
Харьковский национальный университет радиоэлектроники  
Украина, Харьков, 61166, пр. Науки 14, каф. Биомедицинской инженерии  
E-mail: [kateryna.muzyka@nure.ua](mailto:kateryna.muzyka@nure.ua)

Визначено спектр ймовірних просторових орієнтацій (значення відстаней і кутів атомів у молекулі рубрену) в бінарному розчині поліметилметакрилат (ПММА) / рубрен. Наведено міжатомні кути в молекулі рубрену, розраховані при орієнтації, коли площа проекції на Ленгмюрівський моношар становить  $A_{RUB}=1,35 \text{ нм}^2$ . Експериментально визначено максимальну концентрацію рубрену в моношарі ПММА, яка не призводить до фазового розподілу в бінарній системі ПММА / рубрен.

**Вступ.** Електрохемілюмінесцентний (ЕХЛ) метод визначення органічних сполук, що поєднав в собі кращі властивості люмінесцентного і електрохімічного методів аналізу, є одним з найчутливіших [1]. Для зменшення кількості речовини, що визначають, від об'ємних ЕХЛ-сенсорів перейшли до тонкошарових, в яких відстань між робочим і допоміжним електродами складає сотні і навіть десятки мікрометрів. Проте таке технічне рішення зробило неможливим використання режиму потенціостатування робочого електроду, що вимагає розміщення між двома електродами – робочим і допоміжним – третього електроду порівняння, мініатюризація якого виявилася складним завданням. Використання тонкошарового ЕХЛ-сенсора в двоелектродному варіанті понизило точність управління потенціалом робочого електроду і, як наслідок, селективність визначення. Іншим істотним недоліком традиційного підходу є застосування апротонних розчинників замість доступної дистильованої води, в якій далеко не усі аналіти є розчинними.

Подолати перелічені недоліки та збільшити чутливість аналізу до  $10^{-13}$  молей поліаценів у зразку можна за рахунок сучасних нанотехнологічних методів модифікації поверхні електроду-сенсору, коли практично весь обсяг сполуки, що визначається, переноситься на поверхню робочого електроду нанотехнологічного ЕХЛ-сенсору. Моделювання просторової орієнтації та ленгмюрогенності молекул рубрену у ленгмюр-блджеттівській плівці на поверхні електроду дасть можливість оцінити щільність пакування молекул рубрену в моношарі і їхнього входження в бінарний ленгмюрівський моношар.

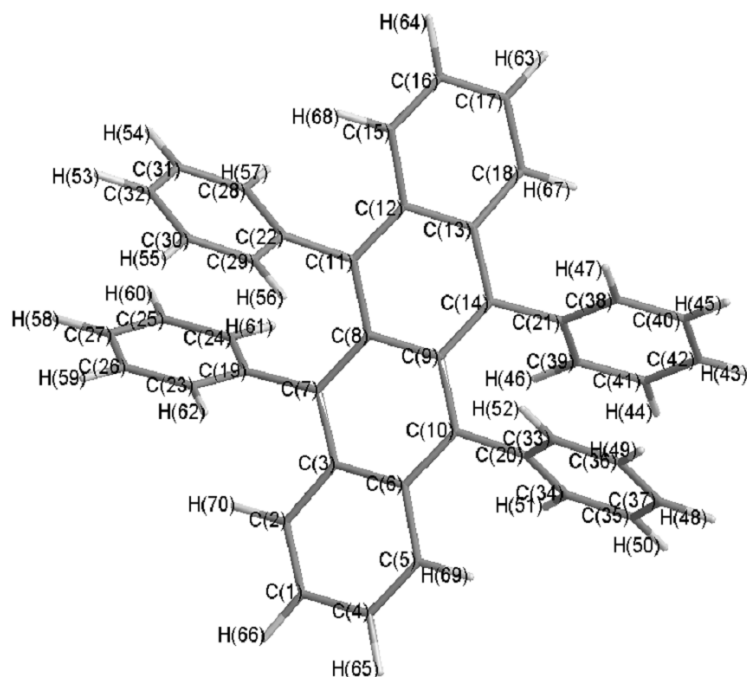
**Результати і обговорення.** У якості модельних поліаценів-екотоксинів обрано рубрен, який має високу квантову ефективність. Молекули рубрену не є амфіфільними і самостійно нездатні утворювати Ленгмюрівські моношари на поверхні водної субфази.

Запропоновані методи, які забезпечують підвищення ленгмюрогенності і формування Ленгмюрівських моношарів вказаних модельних речовин-поліаценів. У випадку рубрену, який не розчиняється у воді, ленгмюрогенність забезпечується формуванням бінарного розчину рубрену і амфіфільного полімеру – поліметилметакрилату, здатному утворювати стабільні Ленгмюрівські моношари [2, 3].

З метою обмеження об'єму розрахунків проведено попередні експериментальні дослідження залежності поліморфізму моношарів ПММА від концентрації рубрену, іммобілізованого в Ленгмюрівський моношар.

Експериментально визначена максимальна концентрація рубрену (20% молярних часток), за якої відсутній фазовий розподіл в бінарній системі ПММА / рубрен.

Проведено моделювання просторової орієнтації молекул рубрену і макромолекул ПММА. Визначено спектр ймовірних орієнтацій рубрену у ПММА. Обчислено відповідні площі, які можуть займати молекули рубрену в бінарному моно шарі. Максимальна площа, рівна  $1,1 \text{ нм}^2$ , відповідає орієнтації, представленій на рис. 1,а, а мінімальна –  $0,3 \text{ нм}^2$ , наведена на рис. 1,б (молекула рубрену виштовхується лінійно впорядкованими макромолекулами ПММА на поверхню моношару).



(а) – вид у напрямку нормалі до площини підкладки;  
(б)- вздовж Ленгмюрівського моношару

Рис. 1. Модель молекули рубрену з орієнтацією, яка відповідає максимальній площі на молекулу в Ленгмюрівському моно шарі

**Висновки.** З експериментальних ізотерм стиснення ( $\pi$ -А ізотерм) обчислені граничні площі, що займає рубрен у бінарному моношарі ( $A_0=0.36 \text{ nm}^2$ , при  $C=20\%$ ). З урахуванням моделювання орієнтацій молекули рубрену у бінарному моношарі і відповідних площ проєкцій на площину моношару, визначена найбільш ймовірна орієнтація молекул рубрену.

Проведено оцінку щільності пакування молекул рубрену в моношари при концентрації 20% мольних часток і їхньому входженні в бінарний Ленгмюрівський моношар –  $N \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

#### Література:

1. Liu, Z., Qi W., Xu G. Recent Advances in Electrochemiluminescence. // Chem. Soc. Rev. - 2015. - Vol. 44. - P. 3117–3142.
2. К.Б. Водолажский, Н.И. Воронкина, А.В. Толмачев. Влияние 2-гептадецил-5-(П-бифенил)-оксадиазола-1,3,4 на параметры состояния монослоев ПММА и ПВК// Вестник Харьковского национального университета.- Т. 549. Химия. Вып.8(31) С. 1-7.
3. Zhuludov Y., Snizhko D., Kukoba A., Bilash O., Rozhitskii M. Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode // Electrochimica Acta. - 2008. - vol. 54(2). - P. 360–363.