

УДК 541.183:532.64+541.138

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА ПРОИЗВОДНЫМИ 2-ТИОГИДАНТОИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСАМИ С КОБАЛЬТОМ (II)

Р.Б. Ромашкина\*, В.Д. Должикова\*\*, Е.К. Белоглазкина\*, А.Г. Мажуга\*, Н.В. Зык\*

*(кафедра органической химии\*, кафедра коллоидной химии\*\* ; e-mail:  
dol@colloid.chem.msu.ru)*

**Методом смачивания исследованы самоорганизующиеся монослои (СОМ) производных 2-тиогидантоинов на поверхности золота, модифицированной эфиром липоевой кислоты. Показана возможность комплексообразования СОМ с ионами Со(II). Определены оптимальные условия получения металлокомплексных соединений на поверхности золота.**

Последние 20 лет интенсивно исследуются монослои алкантиолов и диалкилдисульфидов с различными терминальными функциональными группами, такими, как  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CONH}_2$  и др., самоорганизующиеся на поверхности золота [1–5]. Такие самоорганизующиеся монослои (СОМ) могут быть использованы для получения систем с заданными свойствами (транспорт заряда, фотохимическая и биологическая активность, сверхпроводимость). Комплексообразование концевых групп алкантиолов с переходными металлами дает возможность получить ион-селективные электроды и металлокомплексные поверхности для использования их в катализе [6].

Следует отметить, что тиолы, содержащие донорные группировки, адсорбируются на поверхности золота более прочно, нежели их аналоги, содержащие акцепторные заместители. Монослои, содержащие на поверхности гидроксильную и карбоксильную группы, очень удобны для различных дальнейших химических трансформаций. Так, например, карбоксильную группу можно перевести в соответствующий амин или сложный эфир, введение холиновых группировок может быть использовано для молекулярного распознавания белков и клеток бактерий, которые могут быть иммобилизованы на поверхность золота путем образования комплексного соединения [6–8].

В случае адсорбции алкилмеркаптанов ( $\text{AlkSH}$ ) на золоте реакцию можно представить в виде окислительного присоединения тиола к золотой поверхности и последующего восстановительного элиминирования водорода [9]:



Образование тиолята на поверхности золота было доказано с использованием методов ИК-фурье спектроскопии и ИК-фурье масс-спектрометрии. Было найдено, что связь сера–золото очень прочная и ее энергия составляет около 40 ккал/моль [10].

Известно, что при адсорбции дисульфидов ( $\text{RSSR}$ ) на поверхности золота образуется тиолят с разрывом связи  $\text{S-S}$ , причем в случае несимметричных диалкилдисульфидов образуются смешанные монослои [11]. Обнаружено, что адсорбция диалкилдисульфидов ( $\text{RSR}$ ) на золотой поверхности протекает без разрыва связи  $\text{C-S}$ , что установлено с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов [12].

Круг тиолов, используемых для модифицирования золота, постоянно расширяется, при этом различные аспекты образования монослоев на основе алкантиолов, такие, как упаковка, ориентация и самоорганизация, изучаются с использованием различных физико-химических методов, например ИК-спектроскопии, эллипсометрии, рентгеноструктурного анализа, туннельной микроскопии, смачивания и др. [12–14]. Метод эллипсометрии может быть использован для определения толщины монослоя и показателя преломления пленки. Рентгеноструктурный анализ позволяет определить структуру и состав монослоя СОМ [15]. Проводили также измерения краевых углов воды на поверхности золота, модифицированной тиолами с различными концевыми группами [14, 16, 17] (табл. 1).

В этих экспериментах авторы, как правило, ограничиваются измерениями только краевых углов наложения  $\theta_a$  воды с последующими выводами о том, как меняется характер смачивания модифицированной поверхности по сравнению с исходной золотой поверхностью. Однако для исследования модифицирован-

Таблица 1

Степень заполнения ( $x$ ) поверхности золота монослоем Вг-этилового эфира липоевой кислоты в зависимости от времени модифицирования ( $t$ )

Время, $t$	Краевые углы, град.			$X, \%$
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$	
0	80	70	10	0
10 с	72	60	12	34
1 мин	71	60	11	40
5 мин	70	61	9	42
10 мин	67	62	5	54
15 мин	64	60	4	66
30 мин	63	59	4	70
1 ч	63	57	6	72
5 ч	62	58	4	74
10 ч	61	59	2	78
15 ч	60	58	2	83
20 ч	58	57	1	91
24 ч	56	55	1	98
48 ч	56	55	1	98

ных поверхностей возможности метода смачивания гораздо шире.

1. Измерение на одних и тех же образцах краевых углов натекания  $\theta_a$  и оттекания  $\theta_r$  дает возможность определить степень неоднородности твердой поверхности, которую характеризует гистерезис краевых углов  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ , для однородных поверхностей эта величина близка к нулю.

2. Используя молекулярную теорию смачивания гетерогенных поверхностей, можно определить степень заполнения твердой поверхности модифицирующим слоем, т.е. относительную адсорбцию.

3. Краевые углы дают информацию о характере распределения модифицирующего вещества на твердой поверхности и преимущественной ориентации молекул в слое.

В данной работе методом смачивания исследовали самоорганизующиеся монослои производных липоевой кислоты, содержащей циклическую дисульфидную группировку, на поверхности золота. При самоорганизации монослоя происходит разрыв S-S-связи с образованием тиолята на поверхности золота.

Образовавшиеся на поверхности золота прочные пленки тиолов и дисульфидов можно в дальнейшем химически модифицировать по концевым группам,

например для получения компактных катализаторов на основе переходных металлов. Для решения такой задачи, в частности для получения кобальтсодержащих комплексов (потенциальных металлокомплексных катализаторов), в данной работе проводили модифицирование поверхности золота в несколько стадий.

1. Адсорбция бромэтилового эфира липоевой кислоты на поверхности золота (1 слой).

2. Модификация полученного слоя тиогидантоном – тридизамещенным имидазолином, который является хорошим комплексообразователем для ионов кобальта (2 слой).

3. Комплексообразование поверхностных групп второго слоя с ионами кобальта (3 слой).

Последовательность стадий образования монослоев на поверхности золота представлена на рис. 1. Бромэтиловый эфир липоевой кислоты и тиогидантон были синтезированы по известным методикам [18, 19].

Поверхность золота, модифицированная последовательно образующимися слоями, исследовалась методом смачивания. На образцах измеряли краевые углы натекания ( $\theta_a$ ) и оттекания ( $\theta_r$ ) воды, оценивали гистерезис краевых углов  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$  в зависимости от времени формирования слоя, на основании теории смачивания гетерогенных поверхностей рассчитывали степень заполнения поверхности золота адсорбционным слоем [20].

Пусть  $\theta_0$  – угол натекания воды на чистой немодифицированной поверхности золота, а  $\theta_m$  – угол натекания на поверхности, полностью заполненной адсорбционным слоем. При адсорбции на чистой поверхности появляются участки, занятые молекулами модификатора, по мере увеличения времени адсорбции степень заполнения исходной поверхности возрастает. Если  $x$  – доля площади, занимаемой участками одного типа (модифицированными), тогда  $(1-x)$  – относительная доля площади немодифицированной поверхности, и равновесный угол  $\theta$  на такой поверхности определяется уравнением Ребиндера–Кассье–Бакстера [20]:

$$\cos \theta = x \cos \theta_m + (1 - x) \cos \theta_0. \quad (1)$$

Тогда степень заполнения поверхности ( $x$ ) можно рассчитать по уравнению:

$$x = \frac{\cos \theta - \cos \theta_0}{\cos \theta_m - \cos \theta_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma_m}. \quad (2)$$

Таким образом, измерение краевых углов натекания на модифицированной поверхности позволяет оце-

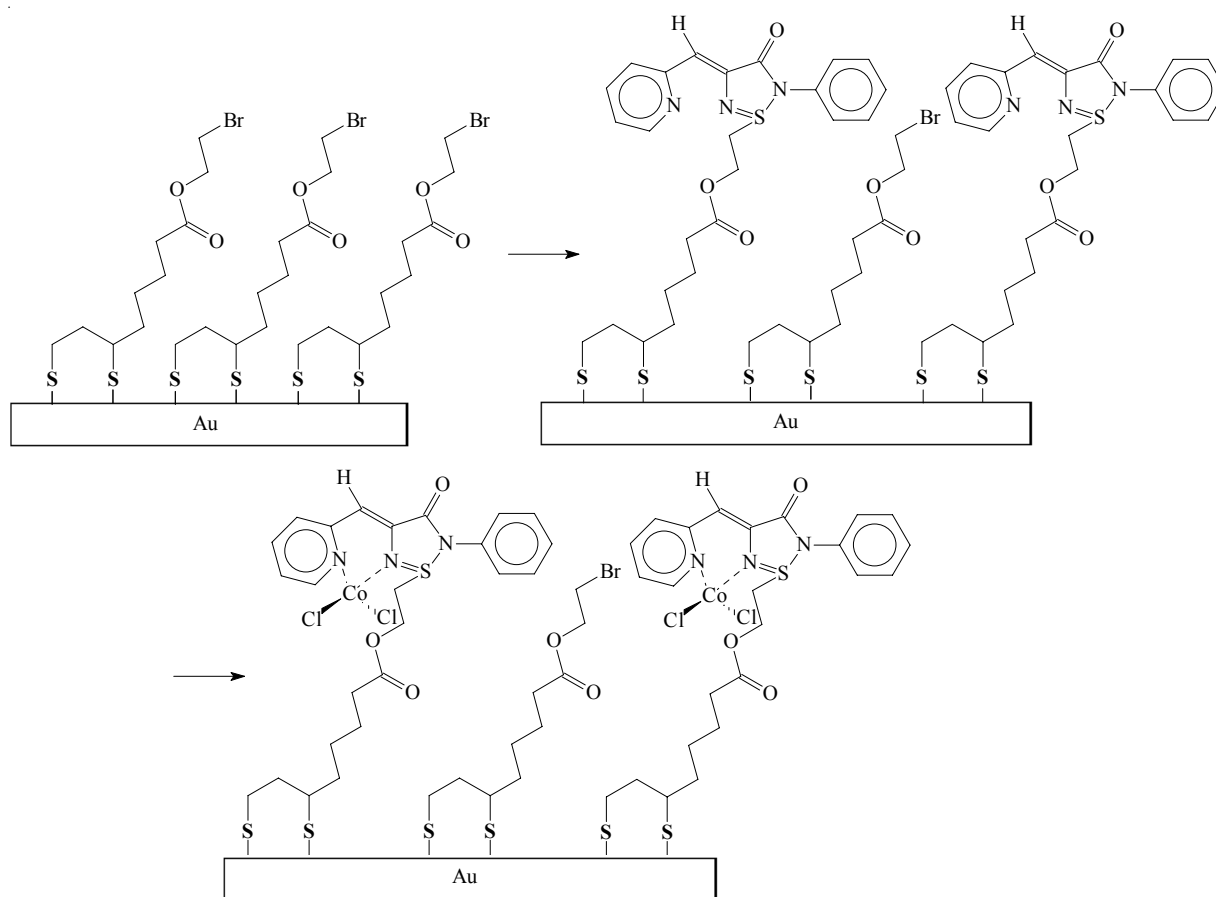


Рис. 1. Схема послойного модифицирования поверхности золота бромэтиловым эфиром липоевой кислоты, 2-тиогидантоином и Co (II)

нить относительную адсорбцию модификатора на твердой поверхности.

Краевые углы натекания  $\theta_a$  и оттекания  $\theta_r$  измеряли с помощью горизонтального микроскопа марки “МГ” с гониометрической приставкой. Точность измерения составляла  $\pm 1^\circ$ . Краевые углы натекания воды на поверхности золота измеряли при нанесении капля объемом 0,01–0,02 мл на твердую поверхность. Для каждого случая измеряли краевые углы 3–5 капля на одной и той же подложке. Измерения проводили в закрытой камере (для предотвращения испарения) через 3–5 мин после нанесения капли. Полученные значения краевых углов близки к равновесным, поскольку не изменяются со временем: в течение 30 мин после проведения измерений краевой угол оставался постоянным. Краевые углы  $\theta_r$  измеряли при подведении пузырька воздуха объемом 0,01–0,03 мл к поверхности образца, находящегося в воде. Измерения проводили при 20°C через 3–5 мин после закрепления пузырька. Среднеквадратичное отклонение при измерении краевых углов составляет  $\pm 2^\circ$ .

В работе использовали пластинки германия (5×5 мм) с вакуумно напыленным слоем золота (толщина  $50 \pm 10$  нм),  $\theta_a = 80^\circ$ ,  $\theta_r = 70^\circ$ .

Модифицирование образцов проводили следующим образом. Для получения монослоя бромэтилового эфира на поверхности золота пластинки выдерживали в  $10^{-3}$  М этанольном растворе соединения в течение разных промежутков времени (от 10 с до 48 ч), после чего несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе.

Для получения второго модифицирующего слоя образцы, модифицированные дисульфидом, выдерживали в  $10^{-2}$  М растворе тиогидантоина и в ацетонитриле (время выдержки от 10 мин до 24 ч), затем многократно промывали растворителем и высушивали на воздухе.

Затем проводили комплексообразование полученного поверхностного слоя с кобальтом, выдерживая образцы в  $10^{-3}$  М растворе  $\text{CoCl}_2$  в ацетонитриле.

На поверхности золота монослой бромэтилового эфира липоевой кислоты формируется полностью в

Т а б л и ц а 2

Степень модифицирования СОМ Вг-этилового эфира липоевой кислоты ( $X$ ) тигидантоином в зависимости от времени модифицирования ( $t$ )

Время, $t$	Краевые углы, град.			$X_2, \%$
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$	
10 мин	53	48	6	7
15 мин	52	46	6	8
30 мин	49	41	7	24
1 ч	48	40	8	26
5 ч	45	35	10	34
10 ч	40	30	10	50
14 ч	34	20	14	66
18 ч	32	20	12	71
20 ч	30	20	10	76
24 ч	30	20	10	76

течение 24 ч (краевые углы имеют постоянное значение, гистерезис краевых углов практически равен 0) (табл. 1).

При формировании монослоя дисульфида на поверхности золота наблюдается гидрофилизация образцов и при максимальном заполнении поверхности  $\theta_0 = 55^\circ$ . Это значение согласуется с данными по краевым углам воды для слоев, образованными тиолами, содержащими Вг в качестве терминальной группы: для плотного монослоя  $\theta_m = 55^\circ$  [21].

Результаты расчета степени заполнения поверхности модифицирующим слоем бромэтилового эфира липоевой кислоты ( $x$ ) в зависимости от времени модифицирования представлены в табл. 1. Максимальная степень заполнения поверхности составляет 98%, что говорит о практически полном заполнении поверхности золота монослоем дисульфида.

По мере заполнения поверхности золота адсорбционным слоем (при увеличении времени модифицирования) гистерезис краевых углов  $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$  (табл.) уменьшается и практически равен нулю при времени модифицирования  $t = 24$  ч. Это свидетельствует о достаточной однородности монослоя.

Образование второго модифицирующего слоя происходит в результате хемосорбции тиогидантоина на монослое дисульфида. Максимальное время модифицирования (24 ч) соответствует завершению формирования монослоя тиогидантоина на поверхности бромэтилового эфира липоевой кислоты. При максимальной степени заполнения поверхности ( $x = 76\%$ ) краевой

угол составляет  $30^\circ$  (табл. 2). При расчете степени модифицирования поверхности тигидантоином использовали значение  $\theta_m = 15^\circ$  [14].

Величина гистерезиса краевых углов  $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$  свидетельствует об увеличении неоднородности модифицирующего слоя по сравнению с монослоем дисульфида, что можно объяснить наличием на поверхности золота молекул дисульфида как связанных, так и не связанных с молекулами тиогидантоина. Формирование однородного слоя может быть также стерически затруднено при введении такого объемного заместителя, как тиогидантоин.

При образовании поверхностного комплекса с  $\text{CoCl}_2$  наблюдается экстремальная зависимость краевых углов от времени модифицирования: при  $t \leq 1$  мин краевые углы  $\theta_a$  резко возрастают, затем монотонно уменьшаются и при времени модифицирования 20 ч и  $\theta_a = \text{const} = 40^\circ$  (табл. 3, рис. 2). Для монослоев, концевые группы которых содержат ионы металла,  $\theta_m = 76^\circ$  [14]. В точке максимума  $\theta_0 = 52^\circ$ , степень заполнения поверхности составляет 40%. При увеличении времени комплексообразования эта величина падает до 16%. Вероятно, к этому времени завершается структурирование и упорядочивание наружного модифицирующего слоя. Такой нетривиальный характер изменения структуры слоя может быть свя-

Т а б л и ц а 3

Степень заполнения СОМ тигидантоина ионами Со (II) ( $X$ , %) в зависимости от времени комплексообразования ( $t$ )

Время, $t$	Краевые углы, град.			$X_3, \%$
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$	
10 сек	50	45	7	36
1 мин	52	46	6	41
5 мин	51	47	4	38
15 мин	51	47	4	38
1 ч	50	47	3	36
2 ч	50	48	2	36
4 ч	48	44	4	32
6 ч	47	40	7	30
12 ч	45	42	3	25
20 ч	41	38	3	19
24 ч	40	37	3	16

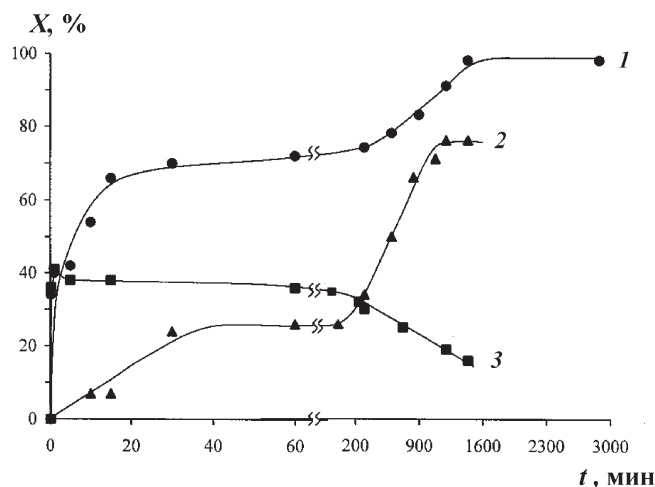


Рис. 2. Зависимость степени модифицирования золота ( $X$ ) от времени ( $t$ ) при послойном заполнении его поверхности бромэтиловым эфиром липоевой кислоты (1), 2-тиогидантоином (2), Co (II) (3)

зан с образованием на поверхности комплексных соединений различного состава из-за наличия в молекулах, образующих монослой донорных атомов разной природы (N, S, O). При этом молекулы монослоя могут принимать конформации, отличные от исходной ориентации в монослое. В результате происходит изменение краевого угла. Полученные данные указывают на то, что существует оптимальное время комплексообразования с переходным металлом, обеспечивающее максимальное количество кобальта в поверхностном слое комплексообразователя.

Таким образом, использование в работе метода смачивания и молекулярной теории смачивания гетерогенных поверхностей позволило продемонстрировать возможность комплексообразования между закрепленными на поверхности золота производными тиогидантоина и ионами Co (II) и получения «металлокомплексной поверхности».

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-03-00584а и № 07-03-00363а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulman A., Sellers H., Shnidman Y. // J. Am. Chem. Soc. 1993. **9**. P. 9389.
2. Nuzzo R.G., Allara D.L. // J. Am. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 4481.
3. Dohlhover K., Figura J., Fuhrhop J.H. // Langmuir. 1992. **8**. P. 682.
4. Yu H.Z., Zhao J.W., Wang Y.Q., Cai S.M., Liu Z.F. // J. Electroanal. Chem. 1997. **438**. P. 221.
5. Kobayashi K., Shimizu M., Nagamune T., Sasabe H., Fang Yu., Knoll W. // Bull. Chem. Soc. Jap. 2002. **75**. P. 1707.
6. Sharma C.V., Broker G.A. // Chem. Comm. 2000. P. 1023.
7. Sun L., Crooks R.M., Ricco A. // Langmuir. 1992. **8**. P. 4481.
8. Sumner J., Creger S. // J. Am. Chem. Soc. 2000. **122**. P. 1914.
9. Thomas R.C., Sun L. // Langmuir. 1991. **7**. P. 1775.
10. Bain C.D., Troughton E.B. // J. Am. Chem. Soc. 1989. **111**. P. 321.
11. Jerzy Z., Yuan H. // Langmuir. 1993. **9**. P. 1766.
12. Beulen M.W.J., Huisman B.H., Heijen P.A., Veggel F.C.J., Simons M.G., Biemond M.E.F., Lange P.J., Reinhoudt D.N. // Langmuir. 1996. **12**. P. 6170.
13. Gerdy J.J., Goodard W.A. // J. Am. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 3233.
14. Sigal G.B., Mrksich M., Whitesides G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 3464.
15. Biddle M.M. // Tetrahedron. 2001. **58**. P. 7241.
16. Wang H., Chen S., Li L., Jiang S. // Langmuir. 2003. **19**. P. 1017.
17. Laibinis P.E., Whitesides G.M., Alara D.L., Tao Yu.T., Parkih A.N., Nuzzo R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 7152.
18. Spinke J., Lieley H.J. // Langmuir. 1993. **9**. P. 1821.
19. Chowdhry M.M., Burrows A.D., Mingos D.M., White A.J., Williams D.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. P. 1521.
20. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
21. Крехова М.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоид журн. 1988. **50**. № 4. С. 666.

Поступила в редакцию 20.12.07

## MODIFICATION OF THE GOLD SURFACE WITH 2-THIOHYDANTOINS AND ITS' COMPLEX WITH CO(II)

R.B. Romashkina, V.D. Dolzhikova, E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga, N.V. Zyk

(Division of Colloid Chemistry)

The self-assembled monolayers of 2-thiohydantoin and its' complex with Co (II) were investigated by contact angle method. The adsorption of the multilayers was calculated using the molecular theory of heterogeneous surfaces wetting. The optimal conditions for the formation of monolayers were determined.