

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547-13: 544-72

**САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ МОНОСЛОИ СЕЛЕНОГИДАНТОИНА
НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА**

**Валентина Дмитриевна Должикова, Юлия Геннадиевна Богданова,
Елена Кимовна Белоглазкина**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Юлия Геннадиевна Богданова,
yulibogd@yandex.ru

Аннотация. Методами смачивания и пьезокварцевого микровзвешивания изучена самоорганизация селеногидантоина на поверхности золота. Определены оптимальные условия образования плотного монослоя на поверхности металла и показана возможность получения металлокомплексной поверхности при комплексообразовании ионов Cu(II) с закрепленным на поверхности монослоем.

Ключевые слова: селеногидантоин, адсорбция, смачивание, пьезокварцевое микровзвешивание, золото

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-3-233-239

Финансирование. Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

Для цитирования: Должикова В.Д., Богданова Ю.Г., Белоглазкина Е.К. Самоорганизующиеся монослои селеногидантоина на поверхности золота // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 3. С. 233–239.

ORIGINAL ARTICLE

**SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS OF SELENOHYDANTOIN ON A GOLD
SURFACE**

Valentina D. Dolzhikova, Yulia G. Bogdanova, Elena K. Beloglazkina

Moscow Lomonosov State University, Department of Chemistry, 119991, Moscow, Russia

Corresponding author: Yulia G. Bogdanova, yulibogd@yandex.ru

Abstract. Self-organization of selenohydantoin on the gold surface was studied using contact angle measurements and Quartz Crystal Microbalance. Optimal conditions for the formation of a dense monolayer on the metal surface were determined, and the possibility of obtaining a metal complex surface during complexation of Cu(II) ions with a monolayer fixed on the surface was demonstrated.

Keywords: selenohydantoin, adsorption, wetting, Quartz Crystal Microbalance, gold

Financial Support. The work was carried out on the state budget subject of research (CITIS number: 121031300084-1).

For citation: Dolzhikova V.D., Bogdanova Yu.G., Beloglazkina E.K. Self-assembled monolayers of selenohydantoin on a gold surface // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2025. T. 66. № 3. S. 233–239.

Монослои органических лигандов, самоорганизующиеся на поверхности различных металлов, исследуются в течение многих лет. Впервые возможность такой самоорганизации была показана в работе [1]. Наиболее полно исследованы самоорганизующиеся монослои (СОМ) тиолов и дисульфидов на поверхности золота. Этому направлению посвящено много статей и обзоров, например [2–4]. Несмотря на множество опубликованных работ, круг исследуемых монослоев серосодержащих лигандов постоянно расширяется, так как на их основе можно получать системы с заданными свойствами, связанными с транспортом заряда, биологической и фотохимической активностью, сверхпроводимостью. Это связано с прочным закреплением монослоев на поверхности металла (энергия связи S–Au составляет ~50 ккал/моль), их высокой стабильностью и степенью упорядоченности [3, 4]. Комплексообразование концевых групп лигандов с ионами переходных металлов дает возможность получать металлокомплексные поверхности для использования их в катализе [2, 5].

Показана возможность получения наночастиц (НЧ) золота, стабилизированных серосодержащими лигандами и комплексными соединениями на их основе, при этом предложен новый подход к получению димерных, тримерных и многомерных агрегатов НЧ, основанный на координационных взаимодействиях лигандов, адсорбированных на поверхности НЧ, с ионами переходных металлов. Преимуществом метода является возможность сделать процесс агрегации контролируемым и обратимым: при добавлении более сильного комплексообразующего агента агрегаты могут распасться на исходные НЧ [6].

СОМ селенолов на поверхности золота изучены в меньшей степени несмотря на сходство химических свойств серы и селена. Проведено относительно мало исследований, посвященных характеристике и использованию монослоев с селенольными терминальными группами. Первая работа по изучению селеносодержащих СОМ была опубликована в 1992 г. [7]. Установлена самоорганизация упорядоченного монослоя доканселенола с концевыми метильными группами на поверхности золота. Дальнейшие исследования монослоев с помощью различных физико-химических методов (ИК-спектроскопии, эллипсометрии, туннельной микроскопии, электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и др.) показали, что Se-содержащие СОМ являются привлекательной альтернативой монослоям тиолов и дисульфидов [8, 9]. Установлена более

высокая организация ориентированных молекул селенолов по сравнению с тиолами и более высокая стабильность связи Se–Au по сравнению со связью S–Au: энергия связи золота с селенолятионом на 0,7 ккал/моль больше, чем с тиолятионом [10–13]. Показана возможность получения наночастиц золота при восстановлении золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 в присутствии селенолов и определено соотношение компонентов, обеспечивающее узкое распределение НЧ по размерам [10].

Исследования последних 10 лет демонстрируют прогресс в использовании СОМ на основе Se-содержащих органических лигандов на поверхности золота в различных нанотехнологиях [14–16]. Установлено, что такие монослои обладают более высокой плотностью упаковки, а также имеют меньше дефектов по сравнению с S-содержащими лигандами. Показана возможность использования СОМ Se-содержащих лигандов в катализе, в качестве прекурсоров при получении наноразмерных тонкопленочных слоев [14, 16]. Наночастицы золота, функционализированные СОМ Se-содержащих лигандов, используют при изготовлении датчиков для химического и биологического зондирования, диагностики, мониторинга окружающей среды [17].

Известно, что металлокомплексные поверхности, полученные на основе серосодержащих СОМ на поверхности золота, используют в качестве компактных катализаторов при проведении различных органических реакций [5]. В этом случае хорошей альтернативой могут оказаться Se-содержащие СОМ. Цель настоящей работы состояла в изучении кинетики самоорганизации Se-содержащего лиганда на поверхности золота, а также получении металлокомплексной поверхности за счет комплексообразования монослоя с ионом переходного металла.

Экспериментальная часть

Процесс адсорбции селенолов можно рассматривать как окислительное присоединение селенола к поверхности золота и последующего восстановительного элиминирования водорода:



Образование селенолата на поверхности золота доказано методами ИК-Фурье спектроскопии и ИК-Фурье масс-спектроскопии [12].

В работе использовали селенсодержащий лиганд – (Z)-5-бензилиден-3-фенил-2-селеноксоимидазолидин-4-он, который был синтезирован

и охарактеризован в лаборатории биологически-активных органических веществ (БАОС) кафедры органической химии химического факультета МГУ (табл. 1) [18]. Структура синтезированного вещества была подтверждена методами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии.

Кинетику формирования монослоя селеногидантоина и его комплексообразования с ионами Cu(II) изучали методами смачивания и пьезокварцевого микровзвешивания (ПМ).

В работе использовали пластинки кремния ($5,0 \times 5,0 \times 0,5$) мм с вакуумно напыленным слоем золота (толщина 50 ± 10) нм фирмы НТ-MDT, а также кварцевые резонаторы (сенсоры) АТ-среза с золотыми электродами (толщина 200 нм, диаметр ~ 13 мм). Пластинки с напыленным золотом выдерживали в 10^{-3} М растворе селеногидантоина в диметилсульфоксиде (ДМФСО) в течение разных промежутков времени (от 1 мин до 24 ч), после чего образцы несколько раз промывали в ДМФСО, высушивали на воздухе и измеряли на поверхности краевые углы натекания (θ_a) и оттекания (θ_r) воды на модифицированной поверхности [19]. Краевые углы измеряли при 20°C в закрытой камере с помощью горизонтального микроскопа с гониометрической приставкой. Точность измерения краевых углов ± 1 град. Рассчитывали величину гистерезиса краевых углов $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$, которая характеризует степень адсорбционного слоя в зависимости от времени его формирования. С использованием краевых углов двух тестовых жидкостей (воды и йодистого метилена) с известными значениями поверхностного натяжения [20], (табл. 2) на основании молекулярной теории смачивания (приближение Оуэнса – Вендта – Кабли) рассчитывали поверхностную энергию (γ_s) монослоя с учетом вклада

дисперсионной (γ_s^d) и полярной (γ_s^p) составляющих [21]. Расчет проводили по уравнению:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_L^p \gamma_s^p)^{1/2}, \quad (1)$$

где индексы d и p означают вклад соответственно дисперсионных и недисперсионных (полярных) взаимодействий в поверхностное натяжение жидкости γ_L и поверхностную энергию модифицированной поверхности золота γ_s ; $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ [22].

Адсорбцию селеногидантоина (Γ) на поверхности золота (*in situ*) определяли методом ПМ. Количество адсорбированного вещества измеряли на микровесах. Датчиком микровесов служит сенсор (кварцевый резонатор), представляющий собой тонкий диск из кристалла кварца (диаметром $d = 5\text{--}16$ мм), на обеих сторонах которого путем термического напыления сформированы золотые электроды. Чувствительная к массе область кварцевой пластинки ограничена площадью электрода.

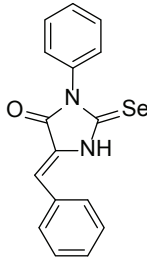
Метод основан на зависимости частоты колебаний f кварцевого резонатора – датчика микровесов от количества вещества m , нанесенного на его поверхность [23]:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m, \quad (2)$$

где Δf – изменение частоты (Гц), Δm – изменение массы на единицу площади (г/см^2) чувствительной части резонатора (поверхности электрода), т.е. $\Delta m = \Gamma$, C_f – коэффициент массовой чувствительности, который определяется свойствами кварца и собственной частотой колебаний резонатора f_0 [23]. В работе использовали кварцевые резонаторы собственной частотой колебаний $f_0 = 5$ МГц. Для таких резонаторов коэффициент массовой чувствительности $C_f = 56,75 \cdot 10^6$, Гц·см 2 /г [24]. Изме-

Т а б л и ц а 1

Характеристики селеногидантоина

Название	Химическая формула	Структурная формула	Молекулярная масса	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
(Z)-5-бензилиден-3-фенил-2-селеноксоимидазолидин-4-он	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OSe}$		327,2	127

Т а б л и ц а 2

Поверхностное натяжение тестовых жидкостей γ с учетом вклада дисперсионных (γ^d) и полярных (γ^p) составляющих

Жидкость	Поверхностное натяжение, γ (мДж/м ²)		
	γ	γ^d	γ^p
Вода	72,6	21,8	50,8
Йодистый метилен	50,8	48,5	2,3

рения проводили в специальной термостатированной тefлоновой ячейке, точность измерения частоты ± 1 Гц. Расчет адсорбции проводили по уравнению:

$$\Gamma = \Delta m = -\Delta f / C_f = -1,76 \times \Delta f \times 10^{-8} \text{ [г/см}^2\text{]}. \quad (3)$$

Вначале резонатор выдерживали определенное время в растворителе, после его удаления в ячейку вводили раствор лиганда и фиксировали изменение (сдвиг) частоты Δf колебаний сенсора во времени. После завершения формирования монослоя ($\Delta f = \text{const}$) и удаления растворителя на поверхности с адсорбционным слоем лиганда измеряли краевые углы тестовых жидкостей и по уравнению (1) рассчитывали γ_s монослоя. Затем резонатор, модифицированный лигандом, помещали в 10^{-3} М раствор CuCl_2 в этаноле и определяли сдвиг частоты

при комплексообразовании. После завершения процесса комплексообразования рассчитывали количество металла, которое связывается с монослоем лиганда.

Обсуждение результатов

Краевые углы воды на исходных образцах золота свидетельствуют о чистоте и однородности твердой поверхности:

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 65 \text{ град.} - 63 \text{ град.} = 2 \text{ град.}$$

Этот результат согласуется с литературными данными [25]. Выдерживание пластинок золота в ДМФСО приводит к увеличению краевых углов в результате адсорбции: $\theta_a = 84$ град., $\theta_r = 80$ град. Изменение краевых углов при модифицировании поверхности образцов селеногидантоином демонстрирует постепенное вытеснение

Т а б л и ц а 3

Поверхностные характеристики СОМ селеногидантоина на поверхности золота в зависимости от времени модифицирования (t)

t, мин	Краевые углы воды θ , град.			$\theta(\text{CH}_2\text{J}_2)$, град.	Поверхностная энергия, мДж/м ²		
	θ	θ	$\Delta\theta$		γ_s^d	γ_s^p	γ_s
0	84	80	4	62	23,2	6,1	29,3
1	83	73	10	60	24,3	6,2	30,5
5	80	73	7	57	26,3	6,2	32,5
10	78	71	7	55	26,4	7,8	34,2
15	73	70	3	50	28,2	9,5	37,8
25	68	63	5	45	30,1	11,6	41,7
45	63	58	5	40	31,7	13,8	45,5
60	59	56	3	36	32,9	15,7	48,6
90	58	56	2	36	32,7	16,4	49,1
120	56	55	1	35	32,7	17,6	50,3
1440	56	55	1	35	32,7	17,6	50,3

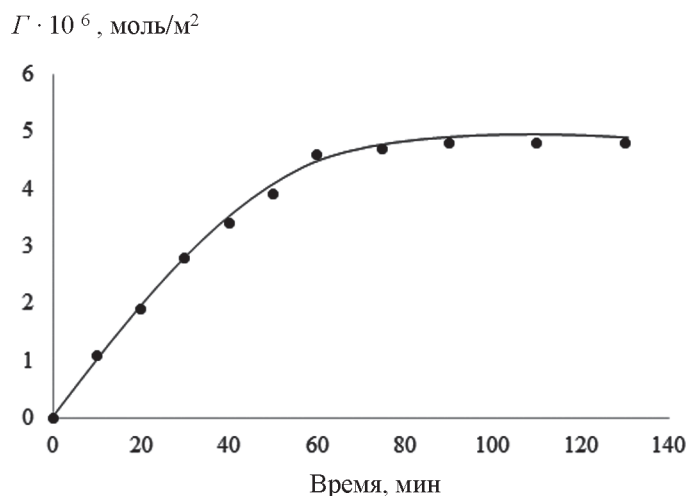


Рис. 1. Кинетика адсорбции селеногидантоина на поверхности золота

лигандом молекул растворителя с поверхности золота: значения краевых углов θ_a уменьшаются при увеличении времени модифицирования, уменьшается и гистерезис краевых углов $\Delta\theta$ (табл. 3). Этот результат свидетельствует о том, что с увеличением времени модифицирования монослой на поверхности становится более однородным. Окончательное формирование плотного монослоя завершается через 1 ч после контакта образцов с раствором селеногидантоина.

При увеличении времени модифицирования поверхностная энергия возрастает за счет увеличения полярной составляющей; при монослойном заполнении поверхности лигандом $\gamma_s \approx 50 \text{ мДж/м}^2$, что близко к поверхностной энергии полиимидов (45–47) мДж/м^2 [19]. Более высокое значение величины γ_s , полученное для монослоя, вероятно, определяет наличие в

молекуле селеногидантоина фрагмента, содержащего атом кислорода с неподеленной парой электронов. На рис. 1 представлена кинетическая зависимость величины адсорбции селеногидантоина на поверхности золота. Завершение формирования монослоя происходит через 1 ч после контакта сенсора с раствором лиганда, при этом изменение частоты колебаний $\Delta f = 9 \text{ Гц}$. Эта величина была использована для расчета адсорбции лиганда на поверхности золота (рис. 1, ур. 3), $\Gamma = 4,8 \times 10^{-6} \text{ моль/м}^2$. Площадь, приходящаяся на молекулу в слое $S = 1/(\Gamma \cdot N_a) = 0,35 \text{ нм}^2$, что согласуется с расчетным значением площади, занимаемой молекулой селеногидантоина в монослое на поверхности $0,365 \text{ нм}^2$. Площадь проекции молекулы селеногидантоина, изображенной в программе Chem Draw, на плоскость (с учетом вандерваальсовых радиусов соответствующих

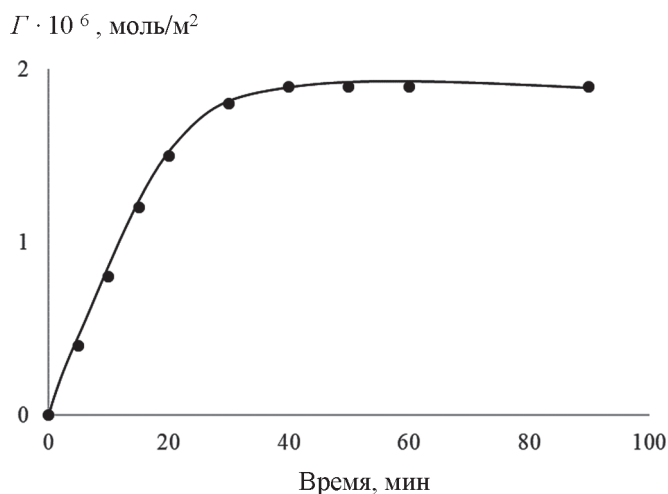


Рис. 2. Кинетика комплексообразования СОМ с ионами Cu(II)

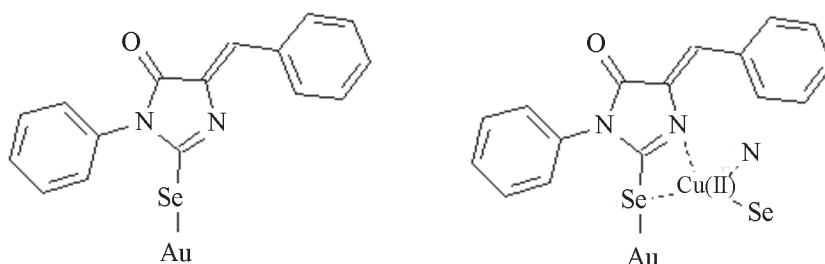


Рис. 3. Схема самоорганизации монослоя (слева) и комплексообразования с Cu(II) (справа)

атомов) проводили с использованием программы Chem3D Pro, проверяя соответствие геометрии данным PCA в CCDC (Кембриджская структурная база данных) для арилиденселеногидантоинов. Образование монослоя на поверхности золота подтверждают также постоянные значения краевых улов воды на поверхности монослоя $\theta = (55\text{--}58)$ град., что соответствует заполнению поверхности молекулами лиганда на 98% [26].

После удаления растворителя на поверхности резонатора были измерены краевые углы капель воды и йодистого метилена (их значения равны 55 и 32 град. соответственно) и рассчитана удельная свободная поверхностная энергия монослоя: $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p = (33,9 + 17,6) = 51,5$ мДж/м², величина которой близка к значению поверхностной энергии монослоя, сформировавшегося в течение 1 ч на поверхности пластинок золота (табл. 2).

По данным ПМ, процесс комплексообразования СОМ с ионами Cu(II) завершается через 30 мин (рис. 2). По величине $\Delta f = 1,5$ Гц рассчитано количество меди, связанное с селеногидантоином: $\Gamma = 1,9 \times 10^{-6}$ моль/м². Сопоставляя это значение с величиной адсорбции лиганда на поверхности золота, получили, что соотношение L и Cu(II) в монослое составляет 2,5 : 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что не все молекулы лиганда в монослое вступили в реакцию комплексообразования (рис. 3). Вероятно, это связано со стерическими факторами, которые затрудняют комплексообразование, не обеспечивая соседним фрагментам лиганда конформацию, оптимальную для координирования иона металла.

Заключение

Методами смачивания и пьезокварцевого микровзвешивания изучена кинетика адсорбции селеногидантоина на поверхности золота. Показана корректность использования метода смачивания при исследовании самоорганизации монослоя, что дает возможность использовать измерение краевых углов в качестве экспресс-метода изучения формирования и поверхностных свойств монослоев.

Получена металлокомплексная поверхность за счет координирования иона Cu(II) с селеногидантоином, закрепленным на поверхности золота. Вопрос о повышении эффективности комплексообразования и нивелирования влияния стерических факторов, скорее всего, может быть решен введением в молекулу лиганда полиметиленовых фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bigelow W.C., Pickett D.T., Zisman W.A. // J. Colloid Interface Sci. 1946. Vol. 1. P. 513 (DOI: 10.1016/0095-8522(46)90059-1).
- Nuzzo R.G., Allara D.L. // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 4481 (DOI: 10.1021/ja00351a063).
- Ulman A. // Chem. Rev. 1996, Vol. 96. P. 1533 (DOI: 10.1021/cr9502357).
- Love J.Ch., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 1103 (DOI: 10.1021/cr0300789).
- Wang N., Zhi L., Lei M., She Y., Cao M., Tang H. // ACS Catal. 2011. Vol. 1. P. 1193 (DOI: 10.1021/cs2002862).
- Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашкина Р.Б., Зык Н.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 65.
- Samant M.G., Brown C.A., Gordon C.A. // Langmuir. 1992. Vol. 8. P. 1615 (DOI: 10.1021/la00042a020).
- Huang F.K., Horton J., Myles D.C., Gartell R.L. // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 4802 (DOI: 10.1021/la980263v).
- Shaporenko A., Cyganik P., Buck M., Terfort A., Zharnikov M. // J. Phys. Chem. B 2005. Vol. 109. P. 13630 (DOI: 10.1021/jp050731r).
- Yee Ch.K., Ulman A., Ruiz J.D., Porikh A., White H., Rafailovich M. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 9450 (DOI: 10.1021/la020628i).

11. Shaporenko A., Cyganik P., Buck M., Ulman A., Zharnikov M. // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 8204 (DOI: 10.1021/la050535b).
12. Llave E., Scherlis L.A. // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. P. 173 (DOI: 10.1021/la903660y).
13. Hohman J.N., Thomas J.C., Zhao Y., Auluck H., Kim M., Visselaar W., Kommeren S., Terfort A., Weiss P.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 8110 (DOI: 10.1021/ja503432f).
14. Ananikov V.P., Romashov L.V. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. P. 17640 (DOI: 10.1002/chem.201302115).
15. Kang H., Jeong H., Seong S., Han S., Son J., Tahara H. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 572. P. 1 (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.0).
16. Charvot J., Zazpe R., Macak M., Bures F. // *ACS OMEGA*. 2021. Vol. 6. P. 6554 (DOI: org/10.1021/acsomega.1c00223).
17. Sakellari G.I., Hondow N., Gardinec Ph.H.E. // *Chemosensors*. 2020. Vol. 8. P. 1 (DOI: 10.3390/chemosensors8030080).
18. Steklov M.Yu., Chernysheva A.N., Antipin R.L., Majouga A.G., Beloglazkina E.K., Moiseeva A.A., Strel'tsova E.D., Zyk N.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2012. Vol. 61. P. 1182 (DOI: 10.1007/s11172-012-0161-z).
19. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. *Физико-химические основы смачивания и растекания*, М., 1979.
20. Carre A. // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007. Vol. 21. P. 961 (DOI: 10.1163/156856107781393875217).
21. Vojtechovska J., Kvitek L. // *Acta Univ. Palacky. Olomouc. Chemica*. 2005. Vol. 44. P. 1099.
22. Fowkes F.M. // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. Vol. 28. 493 (DOI: 10.1016/0021-9797(68)90082-9).
23. Sauerbrey G. // *Z. Physik.*, 1959. Vol. 155. P. 206 (DOI: 10.1007/BF01337937).
24. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. Т. 52. № 11. С. 2226.
25. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей*. М., 1979.
26. Ромашкина Р.Б., Должикова В.Д., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Зык Н.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2008. Т. 49. № 5. С. 323.

Информация об авторах

Валентина Дмитриевна Должикова – вед. науч. сотр. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (valentinadolzh@mail.ru);

Юлия Геннадиевна Богданова – ст. науч. сотр. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (yulibogd@yandex.ru);

Елена Кимовна Белоглазкина – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (beloglazki@mail.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.03.2024;
одобрена после рецензирования 16.10.2024;
принята к публикации 25.12.2024.