

===== ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ =====

УДК 544

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ФОРМ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ МЕТОДАМИ КР-СПЕКТРОСКОПИИ И DFT-МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2024 г. Д. В. Белов<sup>а,\*</sup>, С. Н. Беляев<sup>а</sup>, С. С. Арсентьев<sup>а</sup>, Н. А. Сороколетова<sup>а</sup>,  
Е. И. Серебров<sup>а</sup>, Д. Б. Радишев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр  
Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН”  
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия  
<sup>\*</sup>e-mail: bdv@ipfran.ru

Поступила в редакцию 11.11.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

В работе представлены результаты исследования пленок 1,2,3-бензотриазола (БТА), сформированных на реальной поверхности меди при различных условиях. Установлено, что молекулы БТА в зависимости от условий формируют адсорбционные ( $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$ ) или поверхностно-ассоциированные пленки ( $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ ). Методом КР-спектроскопии и DFT-моделирования установлены формы координации молекул БТА на поверхности меди. Встречным синтезом были получены комплексные соединения  $\text{BTA}-\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах при различных значениях pH и изучены их свойства методами ИК- и КР-спектроскопии. На реальной поверхности меди были сформированы адсорбционные и поверхностно-ассоциированные пленки комплексов меди и 1,2,3-бензотриазола при различных значениях pH и температуре, изучены их строение и свойства. Был зарегистрирован эффект SERS, дано его объяснение, исходя из различий в строении синтезированных комплексов  $\text{BTA}-\text{Cu}^{2+}$ , адсорбционных пленок  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$  и поверхностно-ассоциированных структур  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ . Проведено квантово-химическое моделирование DFT-методом возможных адсорбционных  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$  и поверхностно-ассоциированных структур  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$  и осуществлен DFT-расчет их КР-спектров. Установлены геометрии поверхностных структур. Проанализированы энергетические состояния структур  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$  и  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ . Показано, что предсказания DFT-моделирования успешно коррелирует с экспериментальными результатами.

**Ключевые слова:** медь, бензотриазол, БТА, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, SERS, поверхность, адсорбционные пленки, поверхностно-ассоциированные соединения, DFT, квантово-химическое моделирование, НОМО, LUMO

DOI: 10.31857/S0044185624060088, EDN: MPETMG

### ВВЕДЕНИЕ

Медь и медные сплавы благодаря своим механическим и тепловым свойствам, нашли широкое применение в машиностроении, электронике и химической промышленности [1–3]. Эксплуатация медных изделий неизбежно происходит в присутствии веществ и в условиях, вызывающих их коррозию. Обычно медь

рассматривается как металл, достаточно стойкий к коррозии, благодаря образованию защитного пассивного слоя на ее поверхности [4–6]. Однако оксидная пленка обеспечивает лишь ограниченную защиту, и медь может подвергаться коррозии, вызванной определенными коррозионно-активными агентами [7–9]. В настоящее время активно изучаются альтернативные методы защиты и борьбы с коррозией меди и ее

сплавов, включая создание комбинированных [10] и самовосстанавливающихся покрытий, разработку коррозионностойких сплавов и др. [11–13]. Одним из перспективных методов предотвращения или замедления коррозии является применение ингибиторов коррозии. Использование ингибиторов коррозии представляется более удобным, технологически оправданным и экономически эффективным способом защиты меди [14–16]. Эффективным способом антикоррозионной защиты поверхности меди и ее сплавов является создание тонкой защитной пленки путем адсорбции и хемосорбции органических ингибиторов [17]. Для этой цели широко применяются гетероциклические соединения, содержащие атомы серы или азота, доступные для образования химических связей с поверхностными атомами меди. Азольные гетероциклы являются широко распространенными ингибиторами коррозии меди. Защитное действие объясняется химической адсорбцией молекул органических соединений на металлической поверхности, приводящей к образованию защитной пленки. Одними из наиболее эффективных ингибиторов коррозии меди и ее сплавов в различных средах являются 1,2,3-бензотриазол (БТА) и его производные [18–22].

Электроосажденные гальванические покрытия на основе меди с различными физико-химическими свойствами находят многочисленные применения в нано- и микроэлектронике [23], а также в качестве декоративных, антикоррозионных и защитных слоев [24]. Как известно, для контроля микроструктуры гальванически осажденных слоев используются функциональные органические добавки. В литературе есть сообщения, что бензотриазол применяется в качестве выравнивающей добавки в электролитах меднения. БТА способствует получению гладких осадков меди и улучшает морфологию поверхности. Это происходит за счет ингибирования диффузии атомов меди и пассивации растущих островков меди за счет эффективной адсорбции молекул БТА [25–28]. Выравнивающий эффект БТА при электроосаждении меди объясняют количеством атомов азота, химически связанных с медью, которые увеличивают число зародышей меди с субнанометровым размером [29–32]. На электроосажденных слоях меди молекулы БТА образуют ингибирующую пленку после погружения их в раствор БТА [33]. Многочисленные исследования были посвящены взаимодействию БТА с поверхностями меди, как со слоями оксидов, так и без них [34–40].

Несмотря на всестороннее изучение этих вопросов, механизм взаимодействия между БТА и поверхностью меди остается дискуссионным и вызывает споры [41, 42].

В настоящее время предполагается, что БТА может взаимодействовать с медью двумя способами: посредством образования металлокомплексных соединений меди, которые образуют полимерные цепи [43–49] и путем адсорбции молекул БТА на поверхности меди [50–52]. Было показано, что образованию комплексных соединений  $\text{Cu(I)}$ –БТА в нейтральных и кислых растворах способствует более высокий анодный потенциал и более высокий рН среды, а адсорбции БТА в молекулярной форме способствует отрицательный потенциал поверхности меди. Также проводились исследования взаимодействия различных производных БТА с поверхностью меди [53]. Имеются данные о молекулярных структурах комплексов  $\text{Cu(II)}$ –БТА [54],  $\text{Cu(I)}$ –БТА [55] и др. [56, 57]. В свою очередь для определения молекулярной структуры адсорбционных комплексов и механизмов взаимодействия молекул БТА с поверхностью меди был использован чувствительный к поверхности аналитический метод времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) [58–60].

Таким образом, на сегодняшний день изучение механизмов формирования защитных пленок является важной задачей. В настоящее время БТА рассматривается в качестве перспективного ингибитора биокоррозии меди и ее сплавов [61, 62].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### *О строении реальной поверхности меди*

Согласно многочисленным литературным данным [63–65], реальная поверхность меди сформирована тонкими поверхностными структурами из оксидных слоев  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ , что обуславливает ее относительную коррозионную устойчивость в водных нейтральных растворах при нормальных условиях. Оксидная пленка на поверхности меди двумерная и состоит из уложенных “штабелями” монослоев, для которых благодаря Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию характерна субатомная толщина без потери кристаллической структуры. Причем, латеральный размер слоев несопоставимо превосходит молекулярный размер. Слои  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеют гексагональную кристаллическую решетку.

В теоретических исследованиях энергетических уровней оксидных слоев используют приближение молекулярных орбиталей (НОМО-LUMO), так как их энергии тесно связаны с валентной зоной и проводимостью. У пассивной пленки меди в слоях  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$   $s$ -орбитали в зоне проводимости достаточно сильно перекрываются, что приводит к большой подвижности электронов. Кроме того, сильные ионные связи служат ловушками электронов низкой плотности в запрещенной зоне. Валентная зона коррелирует с НОМО. В случае оксидов меди гибридизованные НОМО  $p$ -орбитали кислорода и  $s$ -орбитали меди обеспечивают большую подвижность дырок, что также повышает проводимость в поверхностных структурах [66].

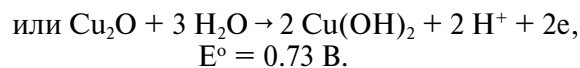
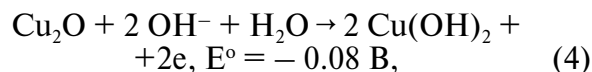
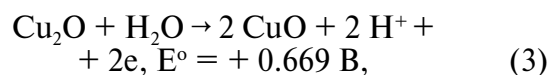
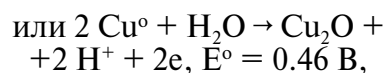
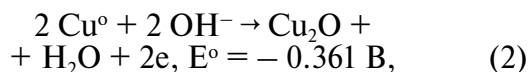
Оксидные слои на поверхности меди образуются при длительном контакте с воздухом, а также при нагревании. При нагревании меди при пониженном давлении воздуха или кислорода образуется только слой  $\text{Cu}_2\text{O}$ , причем его толщина увеличивается пропорционально времени нагревания и увеличению температуры [67]. Однако при нормальном и повышенном давлении образуются двойные слои, состоящие из внешнего  $\text{CuO}$  и внутреннего  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Важным фактором в образовании пассивных поверхностных слоев является влажность. Так, при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  и наличии паров воды ускоряется реакция образования  $\text{CuO}$ , что связано с диспропорционированием в этих условиях оксида меди (I):

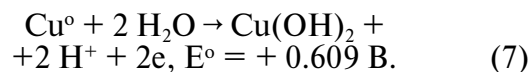
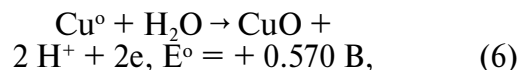
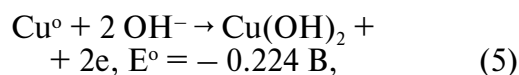


Внутренний слой оксида меди (I) является более рыхлым и реакционноспособным, и служит подложкой для образующегося из него внешнего слоя оксида меди (II), который являясь более химически инертным предотвращает подповерхностную коррозию [68].

Поверхностные пассивные слои стабильны в диапазоне  $\text{pH}$  7–12, в кислых же средах они малоустойчивы. В нейтральных и слабо щелочных растворах чистая медь пассивируется, образуя  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Сначала на поверхности меди образуется  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2), а затем из него образуется  $\text{CuO}$  (3), либо при более положительном потенциале среды –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (4):



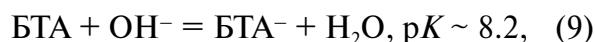
Также поверхностные пленки  $\text{CuO}$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  могут формироваться на меди в щелочной или нейтральной среде без стадии наработки  $\text{Cu}_2\text{O}$  (5–7):

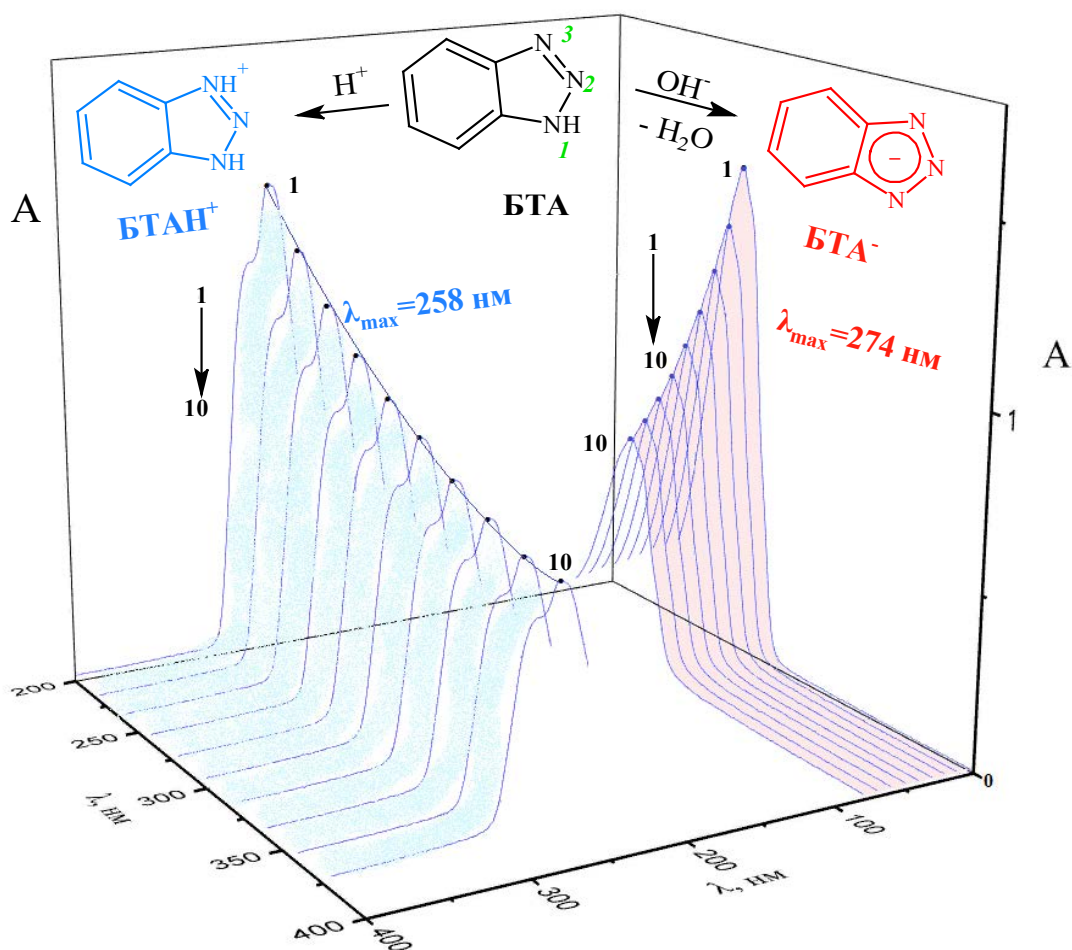


В слабокислой среде в отсутствие окислителей оксидные слои на меди устойчивы, однако в присутствии окислителей, например, атмосферного кислорода, происходит растворение оксидов. Такие условия часто используют для освобождения поверхности меди от ее оксидов, в частности перед нанесением пленок и поверхностных покрытий [22].

#### Протолитические равновесия БТА

С химической точки зрения 1*H*-1,2,3-бензотриазол – амфотерное соединение: оно является одновременно слабой  $\text{NH}$ -кислотой ( $\text{p}K_a$   $8.11 \pm 0.17$  при ионной силе раствора 0.4 [69];  $\text{p}K_a$   $8.38 \pm 0.03$  [22, 70], а благодаря неподеленным электронным парам на атомах азота может проявлять слабые основные свойства [71]. Триазольный цикл 1,2,3-бензотриазола содержит три атома азота (см. обозначения на рис. 1), каждый из которых способен принимать участие в протолитических равновесиях. БТА может протонироваться (уравнение 8) по положению **3** и депротонироваться (уравнение 9) по положению **1**, в зависимости от  $\text{pH}$  среды (Рис. 1).





**Рис. 1.** Кривые протолитических равновесий (1–10) БТА в зависимости от изменения pH среды, полученные спектрофотометрическим титрованием БТА 0.1 М водными растворами КОН и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C^\circ(\text{БТА}) = 2.5 \cdot 10^{-4}$  М). В молекуле БТА показана нумерация атомов азота.

В области  $\text{pH} \leq 0.6$  в системе доминирует протонированная форма бензотриазола ( $\text{BTAN}^+$ ), при pH от 0.7 до 8.4 – молекулярная форма (БТА), а при  $\text{pH} \geq 8.5$  – анионная форма ( $\text{BTA}^-$ ) [10].

На рис. 1 представлены кривые титрования  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М раствора БТА 0.1 М водными растворами КОН и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано как изменяется форма спектров поглощения растворов (кривые 1–10, рис. 1) соответствующих молекулярной и ионных (заряженных) форм  $\text{BTAN}^+$  и  $\text{BTA}^-$  в зависимости от pH среды.

На основании данных по УФ-спектроскопии водных растворов БТА в экспериментах по формированию на поверхности меди пленок БТА учитывается то обстоятельство, что в рассматриваемых системах БТА находится в молекулярной и анионной формах.

#### Комплексообразование БТА с ионами металлов

Молекула 1,2,3-бензотриазола является сопряженной системой, состоящей из бензольного и триазольного колец. В комплексных соединениях с переходными металлами БТА может координироваться по атомам азота  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_3$  триазольного кольца. В работах [73–76] изучено образование координационных соединений триазолов с некоторыми металлами. Спектроскопическими методами изучен состав образующихся комплексов в твердом виде. С помощью рентгеноструктурного анализа определены структуры получившихся комплексов [74]. Установлено, что в некоторых случаях координация металлов происходит при замещении протона по положению 1 триазольного кольца [74], а в других – по положению 3 [76].

БТА и его производные способны образовывать малорастворимые соединения с катионами многих металлов (Ag, Cu, Zn, Ni, Co, Pb) [77].

Изучение комплексообразования БТА с медью представляет интерес в связи с антикоррозионной активностью бензотриазола по отношению к ее поверхности. Разными исследователями предлагались различные структуры таких комплексов: четыре координированных молекулы бензотриазола на Cu(I) или Cu<sub>2</sub>O, две координированные молекулы БТА на Cu(I), две координированные молекулы на Cu(I) дополнительно соединенные двумя связями N→Cu и др.

Сложность исследования поверхностных комплексов заключается в нерастворимости комплексов БТА—Cu в водных и многих органических растворителях, что исключает детальные структурные и химические исследования.

В зависимости от природы металла, на него может координироваться от одной до трех молекул БТА. Координация на металл может происходить за счет замещения протона при атоме азота N<sub>1</sub>, либо за счет атомов азота N<sub>2</sub> и N<sub>3</sub> [10].

Авторами работы [22] была предложена линейная полимерная структура комплекса БТА—Cu, которая не ограничена монослоем и имеет толщину до нескольких нанометров, однако в свободном виде комплексов с кристаллической структурой получено не было.

Были синтезированы координационные полимеры бензотриазола с медью с общей формулой [Cu(БТА)<sub>n</sub>], имеющие различные сложные структуры, в которых на атом меди координировалось по две молекулы БТА, причем они были депротонированы и каждая связывалась с тремя атомами меди [55].

Рядом авторов [78, 79] показано, что комплекс БТА—Cu(I) как адсорбированный на поверхности меди, так и полученный в виде монокристалла, нестабилен на воздухе и начинает окисляться до БТА—Cu(II). Однако по данным работы [80] в течение длительного времени в растворе с pH < 7 на поверхности меди образовывался только комплекс БТА—Cu(I). На основе анализа РФЭС было высказано предположение, что в образовании этого поверхностного комплекса могут быть вовлечены молекулы кислорода и воды.

#### *Строение защитных пленок БТА на поверхности металлов*

Согласно многочисленным литературным данным, БТА применялся для защиты от коррозии цинка, алюминия и его сплавов, железа,

низкоуглеродистых сталей, но более широко — для защиты меди и ее сплавов [77]. В качестве ингибитора коррозии меди и ее сплавов 1*H*-1,2,3-бензотриазол начали использовать с 1947 года [81]. Было показано [82], что пассивная защитная пленка на поверхности меди имеет структуру двойного слоя с оксидом меди внутри и гидроксидом меди с внешней стороны.

В антикоррозионной активности БТА играет роль его способность образовывать защитные пленки на поверхности меди и других металлов и сплавов, которые являются физическим барьером, отделяющим поверхность металла от окружающей среды.

Поверхностные комплексы БТА на меди являются ингибиторами смешанного типа, поскольку они задерживают восстановление кислорода (катодная реакция) и окисление металла (анодная реакция).

Пленки бензотриазола и его алкилзамещенных производных представляют собой монослои, образованные химически адсорбированными молекулами БТА на поверхности металлов. Равномерность и эффективность пленкообразования зависит от чистоты поверхности. Например, на металле, который не был предварительно протравлен с целью удаления оксидного слоя, пленки образуются плохо и имеют неоднородную структуру. Также есть зависимость от природы металла или сплава, с некоторыми из них БТА реагирует хуже. Также в практике используются замещенные бензотриазолы типа R—БТА, где R — углеводородный радикал (метил-, этил-, бутил-, гексил-, додецил- и др.). Ингибирующее действие БТА в растворах с pH < 7 зависит от длины углеводородного заместителя. Есть данные, согласно которым 1,2,3-бензотриазолы, имеющие заместители с числом атомов углерода от 1 до 6, оказывают лучший ингибирующий эффект [83].

Использование в качестве ингибиторов коррозии производных БТА приводит к формированию на меди защитной пленки, имеющей полимерную природу [84–89].

Как отмечают авторы работы [90] защитное действие БТА обусловлено его повышенной способностью к адсорбции с образованием на поверхности меди плотной плохо растворимой пленки бензотриазолат меди. Эта пленка [(Cu(I)—БТА)] с одной стороны является физическим барьером для агрессивных ионов, а с другой — ингибирует участки анодного растворения меди. При pH > 9 БТА в растворе находится преимущественно в анионной форме и на

поверхности меди при потенциале свободной коррозии могут присутствовать как адсорбционные слои  $(\text{Cu}-\text{БТА})_{\text{адс}}$ , так и моно- и полислойные комплексы  $\text{Cu}-\text{БТА}$  [91].

В работе [92] исследовано влияние длины углеводородного радикала в структуре алкилзамещенных бензотриазолов  $\text{R}-\text{БТА}$  на ингибирование коррозии меди в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Лучшие результаты по снижению скорости коррозии достигаются для алкильных заместителей, имеющих до 6 атомов углерода. Согласно [93], эффективно предотвращают коррозию меди и бронзы в кислой среде защитные пленки, образованные производными БТА с алкильным заместителем  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

Авторы работы [94] сравнили 5-алкилзамещенные БТА с алкильными заместителями с числом атомов углерода от 1 до 12 по эффективности ингибирования коррозии меди в кислых сульфатных и солевых растворах при  $30^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}$  2.5. Показано, что с ростом длины алкильной цепи растет ингибирующий эффект.

Как отмечают авторы работы [95], ингибирующий эффект бензотриазола обусловлен следующими факторами: БТА химически связывается с поверхностными атомами меди и препятствует их переходу в раствор; создает защитную пассивную пленку на поверхности меди, что предотвращает ее коррозию с участием атмосферного кислорода и воды.

Авторы работы [96] для изучения структуры адсорбированного БТА на поверхности меди использовали КР-спектроскопию. Были получены прямые доказательства образования химической связи  $\text{Cu}-\text{БТА}$ , и было высказано предположение о том, что первый монослой БТА на поверхности меди не имеет полимерной структуры.

В работах [97, 98] для изучения взаимодействия бензотриазола с поверхностью меди использовали SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy or surface-enhanced Raman scattering – это поверхностно-чувствительный метод, который усиливает комбинационное рассеяние света молекулами, адсорбированными на шероховатых металлических поверхностях). Авторы предложили модель строения поверхностного комплекса  $\text{Cu}(\text{I})-\text{БТА}$ , в которой электроны 5- и 6-членных колец БТА полностью делокализованы, а атомы  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_3$  эквивалентны. В данных работах объяснено образование химической связи  $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$  путем перекрывания  $sp$ -гибридной атомной орбитали меди с негибризованными атомными орбиталями азота молекулы БТА.

Поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние (SERS) является чувствительным спектроскопическим методом для изучения молекул, адсорбированных на “шероховатых” металлических поверхностях или металлических коллоидных частицах, преимущественно на наночастицах серебра. Усиление колебательных мод и сдвиги полос, наблюдаемые в SERS, обычно объясняются в терминах модели переноса заряда и оказываются чувствительными к ориентации молекул адсорбата относительно поверхности. Этот метод предоставил интересную информацию о характере взаимодействия молекул БТА с шероховатой поверхностью меди.

В статье [99] было проведено исследование эффекта гигантского комбинационного рассеяния БТА на наночастицах серебра. Было выдвинуто предположение о геометрии поверхностных соединений.

В работах [32, 100] предложены *ab initio* DFT-модели адсорбции бензотриазола на поверхности меди. Расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) позволяют воспроизвести КР-спектры SERS молекул, адсорбированных на наноструктурированных металлических поверхностях. Это полезно для понимания механизма закрепления и прочности связи между молекулой адсорбата и металлом, а также структурных и электронных модификаций адсорбированной молекулы [101].

Для улучшения адсорбции БТА на поверхность металла могут наноситься другие вещества, либо из одного раствора могут совместно адсорбироваться композиции БТА с другими веществами, например с солями карбоновых кислот [102].

Разработка современных методов защиты от коррозии металлов и сплавов имеет важную роль в различных областях промышленности и особое значение в экономике. Как известно, целью изучения коррозии металлов является поиск методов ее предотвращения или торможения. Одним из широко развитых подходов является использование ингибиторов коррозии. Механизм действия органических ингибиторов коррозии неоднозначен и вызывает много споров. В большинстве случаев основную информацию об эффективности органического соединения в качестве ингибитора коррозии металла в определенной среде дает эмпирическое тестирование данного вещества. Однако получение фундаментальных знаний о физико-химических основах взаимодействия поверхности металла и адсорбированной молекулы органического

соединения важно для выяснения механизма действия ингибитора. Для достижения этого требуется разработка методов поверхностного анализа. Проблема формирования ультратонких (наноразмерных), но эффективных защитных покрытий на меди и ее сплавах тесно связана с анализом природы антикоррозионной активности ингибиторов, установлением основных физико-химических факторов, определяющих их защитные свойства.

#### *Цель данной работы:*

1. Получение встречным синтезом комплексных соединений на основе БТА и  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах при различных значениях pH и изучение их свойств. Изучение синтезированных комплексов БТА– $\text{Cu}^{2+}$  ИК- и КР-спектроскопией.

2. Получение на поверхности меди на основе 1,2,3-бензотриазола адсорбционных пленок ( $\text{Cu}$ –БТА<sub>адс</sub>) и поверхностно-ассоциированных комплексов ( $\text{Cu}$ –БТА<sub>пов</sub>). Изучение строения и структуры поверхностно-ассоциированных комплексов, сформированных на поверхности меди при различных значениях pH среды и при нагревании.

3. Получение КР-спектров адсорбционных пленок  $\text{Cu}$ –БТА<sub>адс</sub> и поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu}$ –БТА<sub>пов</sub>. Регистрация эффекта SERS и его объяснение. Сравнение особенностей строения синтезированных комплексов БТА– $\text{Cu}^{2+}$ , адсорбционных пленок  $\text{Cu}$ –БТА<sub>адс</sub> и поверхностно-ассоциированных структур  $\text{Cu}$ –БТА<sub>пов</sub>.

4. Квантово-химическое моделирование DFT-методом возможных адсорбционных  $\text{Cu}$ –БТА<sub>адс</sub> и поверхностно-ассоциированных структур  $\text{Cu}$ –БТА<sub>пов</sub>. DFT-расчет КР-спектров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Материалы, приборы и методы*

Коммерчески доступный препарат 1,2,3-бензотриазола (ч., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 95-14-7) был дважды перекристаллизован из этанола ( $\text{EtOH}$ ). Сульфат меди,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 7758-98-7); гидроксид калия,  $\text{KOH}$  (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 1310-58-3); водный раствор аммиака,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25% (ос.ч., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 1336-21-6); серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98% (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 7664-93-9); азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 63%

(х.ч., АО “ЛенРеактив”, Россия, CAS 7697-37-2) использовались без предварительной очистки. Все рабочие растворы готовили путем растворения веществ в деионизированной воде (Milli-Q, Millipore Corporation).

Электронные спектры поглощения (UV/VIS-спектры) БТА, а также его протолитические равновесия в водных растворах при разных значениях pH получали с помощью спектрофотометра UV-3600i Plus (Shimadzu, Япония). Спектрофотометрические исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм в дулучевом режиме.

Микрофотографии поверхности образцов меди до и после экспериментов получали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario. Применяли соответствующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле; темное поле; поляризационный, дифференциально-интерференционный (ДИК Номарского) и круговой дифференциально-интерференционный контраст.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Infracum ФТ-801 с рабочим диапазоном волновых чисел  $550\text{--}5500\text{ см}^{-1}$ . Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в порошке KBr (ч.д.а., АО “ЛенРеактив”, Россия) в соотношении 1:4 и прессовали в таблетки.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) записывали на приборе Renishaw InVia Reflex (Renishaw plc, Великобритания) с конфокальным микроскопом Leica DMLM с разрешением до 2.5 мкм. Длина волны лазерного излучения составляла 514.5 нм, мощность излучения составляла 0.1–1.0 мВт в точке измерения, диаметр анализирующего лазерного луча ~1 мкм. Учитывая неоднородность распределения вещества на подложке, проводились точечные измерения в пяти различных положениях на поверхности медных пластин. Для этого подложка размещалась на столике позиционирования с максимальной точностью и фиксировалась. Расстояние до места возбуждения (ось z) регулировалось по максимальной интенсивности сигнала чистой подложки. Каждый спектр записывался с тремя накоплениями для улучшения отношения сигнал/шум. Полученные спектры в пяти точках измерения усреднялись в один спектр. Для измерений, зависящих от состава изучаемого соединения, подложки помещались в соответствующий рабочий раствора с определенной концентрацией вещества на 15 мин. Затем после извлечения образца и стекания

остаточной жидкости, поверхность подложки высушивали на воздухе.

Строение адсорбционных пленок  $\text{Cu-BTA}_{\text{адс}}$  и поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$  исследовали на пластинах из меди марки М0 (табл. 1).

Образцы для исследований (подложки) представляли собой пластины из сплава М0 размером  $20 \times 20$  мм, которые шлифовались наждачной бумагой (1000), затем (2500), полировались алмазной пастой (TedPella, inc. 0.25 мкм) до зеркального блеска, обезжиривались последовательно гексаном и этанолом, обрабатывались в ультразвуковой ванне. При изучении адсорбции и хемосорбции образцы погружались в раствор бензотриазола с концентрацией 1 мкмоль/л и выдерживались 1 ч при температуре  $25^\circ\text{C}$  или  $100^\circ\text{C}$ . После экспонирования поверхность образцов тщательно промывали дистиллированной водой, выдерживали в ультразвуковой ванне и исследовали методом КР-спектроскопии.

Для регистрации эффекта гигантского комбинационного рассеяния (SERS) была подготовлена шероховатая медная подложка. Для получения подходящего микрорельефа поверхности гладкой медной подложки было проведено ее травление в концентрированной азотной кислоте (63%), затем была проведена нейтрализация в 5%-ном растворе аммиака. Это необходимо для создания и сохранения поверхностных металлических наноструктур, требующихся для активации SERS [103].

DFT-моделирование производилось в программном комплексе GAUSSIAN 16. Для оптимизации геометрии и вибрационного анализа использовался функционал B3LYP с базисом 6-311G++(d,p) [104–107].

#### Синтез комплексов $\text{BTA-Cu}^{2+}$

Синтез комплексного соединения  $\text{BTA-Cu}^{2+}-\text{OH}^-$  проводили в водном растворе 0.1 М КОН путем медленного добавления по каплям 0.1 М водного раствора  $\text{CuSO}_4$  к смеси 1:1 0.1 М водных растворов КОН и БТА при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. В момент смешивания оттенок продукта

менялся от светло-голубого до серо-фиолетового. Полученный осадок фильтровали, многократно промывали деионизированной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе.

Синтез комплексного соединения  $\text{BTA-Cu}^{2+}-\text{H}^+$  проводили в водном растворе 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  путем медленного добавления по каплям 0.1 М водного раствора  $\text{CuSO}_4$  к смеси 1:1 0.1 М водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и БТА при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученный раствор имел светло-голубой оттенок. При дальнейшем перемешивании образование осадка не наблюдалось. Добавление к реакционной смеси EtOH или *i*-PrOH не привело к высаливанию и выпадению комплексного соединения из раствора в осадок. Полученный продукт реакции фильтровали, многократно промывали деионизированной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе.

Синтез комплексного соединения  $\text{BTA-Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$  проводили в деионизированной воде путем смешивания 0.1 М водных растворов  $\text{CuSO}_4$  и БТА при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Наблюдали мгновенное выпадение осадка голубовато-зеленого оттенка, который при дальнейшем перемешивании раствора изменял окраску. Полученный продукт реакции фильтровали, многократно промывали деионизированной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе.

#### Формирование пленок $\text{Cu-BTA}$ на реальной поверхности меди в различных условиях

Формирование поверхностных пленок ( $\text{Cu-BTA}$ ) проводили путем экспозиции образцов меди в водных растворах БТА при различных значениях pH и при нагревании растворов.

Для первой серии экспериментов образцы меди в виде пластин размером  $20 \times 20 \times 1$  мм помещали в 0.1 М растворы (1:1) БТА–КОН, БТА– $\text{H}_2\text{SO}_4$  и БТА– $\text{H}_2\text{O}$  и выдерживали в течение 1 ч при  $20^\circ\text{C}$ . После формирования пленок на поверхности металла регистрировали их КР-спектры. На рис. 2 приведены фотографии внешнего вида поверхности образцов меди с пленками поверхностно-ассоциированных соединений, полученных в разных условиях.

**Таблица 1.** Химический состав меди марки М0 (ГОСТ 859-2014), из которой были изготовлены пластины для подложек

| Cu + Ag | Bi     | Fe    | Ni    | Zn    | Sn    | Sb    | As    | Pb    | S     | O    |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 99.93   | 0.0005 | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.04 |



Для второй серии экспериментов образцы меди в виде пластин размером 20x20x1 мм помещали в 0.1 М растворы (1:1) БТА–KOH, БТА–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и БТА–H<sub>2</sub>O и выдерживали в течение 1 ч при температуре 100°C. После формирования пленок на поверхности меди регистрировали их КР-спектры.

На рис. 2 приведены фотографии поверхностных пленок Cu–БТА, образовавшихся на подложке меди в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) и в растворе KOH (б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия БТА и комплексных соединений БТА–Cu<sup>2+</sup>, полученных при разных pH

На рис. 3 показан ИК-спектр БТА, дважды очищенного перекристаллизацией из горячего EtOH, а также приведены ИК-спектры комплексных соединений БТА–Cu<sup>2+</sup>, синтезированных при разных значениях pH.

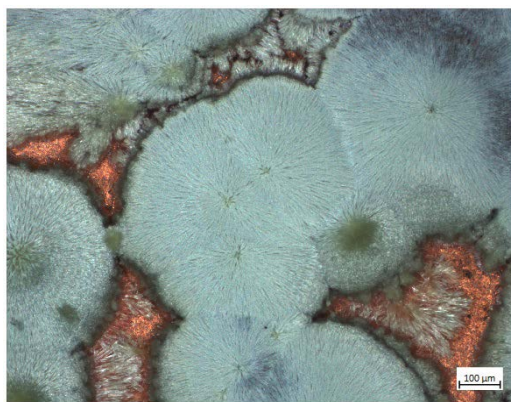
Так как характер полос поглощения при 560–660 см<sup>–1</sup> является признаком наличия координационной связи атома азота с медью, данные полосы поглощения отсутствуют в ИК-спектре индивидуального БТА. О возможной координации триазольного цикла относительно поверхностного атома металла в определенной степени можно судить, исследуя область торсионных колебаний триазольного цикла в интервале частот от 450 до 690 см<sup>–1</sup>. Как правило, о координации свидетельствует высокочастотное смещение основных полос поглощения [6].

Как видно из рис. 3 (кривые 2–4) для комплексов БТА–Cu<sup>2+</sup>–H<sup>+</sup>, БТА–Cu<sup>2+</sup>–OH<sup>–</sup> и БТА–Cu<sup>2+</sup>–H<sub>2</sub>O не только резко возрос сигнал

в области 450–690 см<sup>–1</sup>, но и сместился в область 560–660 см<sup>–1</sup>.

Также косвенным признаком наличия координационной связи меди с атомами азота является расщепление и смещение в сторону меньших волновых чисел пика при 1207 см<sup>–1</sup>, в спектре индивидуального 1,2,3-бензотриазола эта полоса отвечает за колебания связи N=N. Как известно, расщепление и смещение пика свидетельствуют о перераспределении электронной плотности между атомами в данной функциональной группе. Чем сильнее происходит смещение электронной плотности между атомами, тем сильнее данные изменения характера полосы. Исходя из графиков, наибольшее изменение характера полосы наблюдается у комплекса БТА–Cu<sup>2+</sup>–H<sup>+</sup>, что может свидетельствовать о наиболее прочной связи атома меди с молекулой бензотриазола из всех синтезированных комплексных соединений.

ИК-спектры комплексных соединений (рис. 3) имеют характерные полосы поглощения, характеризующие внеплоскостные колебания связей C–N в области 740–790 см<sup>–1</sup>, плоскостные колебания связей C–N в области 960–990 см<sup>–1</sup>. Полосы поглощения колебаний растяжения триазольного кольца (N–N и N=N) находятся в областях 995–1060, 1150–1215 и 1207–1215 см<sup>–1</sup>. Дыхательные колебания триазольного кольца дают полосу поглощения при 1383–1385 см<sup>–1</sup>. Для свободного лиганда БТА полосы поглощения бензотриазольного кольца, и N=N) находятся в областях: колебания ароматического кольца (C=C) в интервале 1460–1465 см<sup>–1</sup>, валентные колебания (C–N) в интервале 1615–1640.

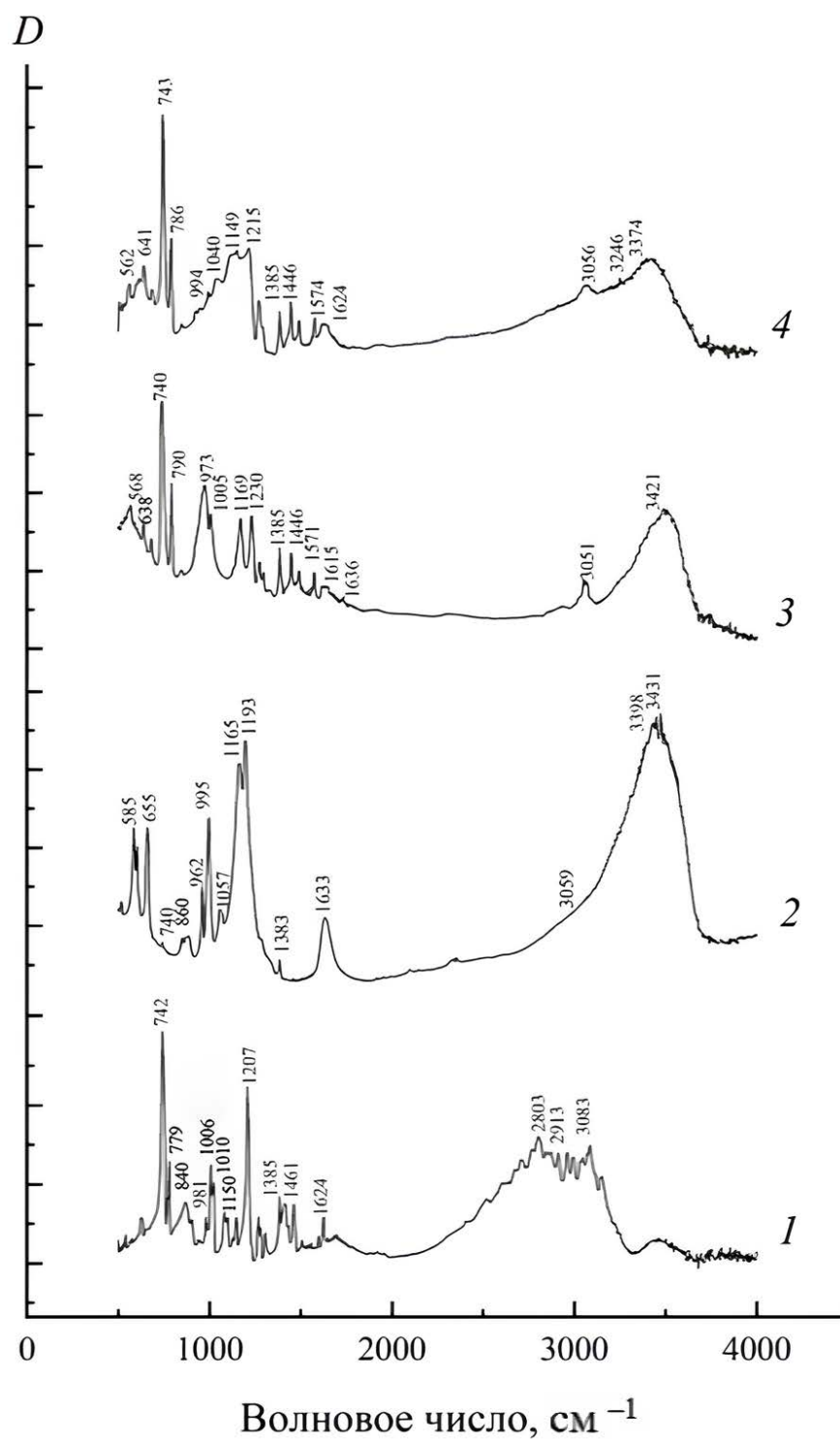


(а)



(б)

Рис. 2. Микрофотографии поверхностных пленок Cu–БТА, образовавшихся на подложке меди: (а) в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (б) в растворе KOH.



**Рис. 3.** ИК-спектры БТА (1) и комплексных соединений БТА-Cu<sup>2+</sup>: БТА-Cu<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup> (2); БТА-Cu<sup>2+</sup>-OH<sup>-</sup> (3); БТА-Cu<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O (4).

Четкую и интенсивную полосу в области  $1150\text{--}1165\text{ см}^{-1}$  можно приписать координации  $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$  фрагмента  $[\text{БТА}-\text{Cu}]$  в синтезированных комплексах [108]. Эта полоса имеет расщепление: при  $1193\text{ см}^{-1}$  в комплексе  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$  (рис. 3, кривая 2), при  $1230\text{ см}^{-1}$  в комплексе  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$  (рис. 3, кривая 3) и при  $1215\text{ см}^{-1}$  в комплексе  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3, кривая 4). Эта полоса колебаний связей ( $\text{N}=\text{N}$ ) обнаруживается в спектре свободного БТА при  $1207\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, кривая 1). На основании этих данных можно предположить, что синтезированные комплексные соединения содержат координационные связи  $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$ . На наш взгляд, фрагменты  $[\text{БТА}-\text{Cu}]$  состоят из единиц, в которых нейтральная молекула БТА или анион  $\text{БТА}^-$  координируется с атомом меди с образованием в связи  $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$ .

В области  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  для всех комплексных соединений характерно наличие полос, отвечающих за колебания межмолекулярных водородных связей. В данных системах можно предположить образование  $\text{H}$ -связей между

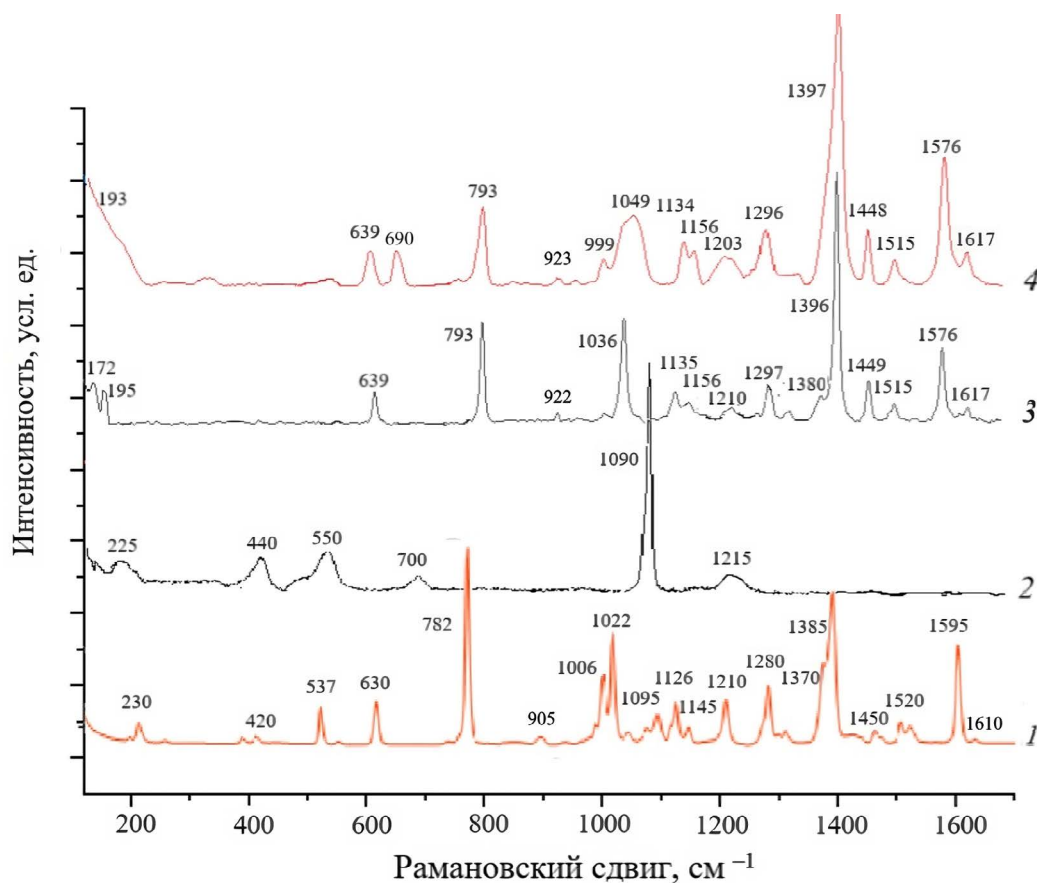
$\text{NH}$ -группой одной молекулы БТА и атомом азота триазольного кольца соседней молекулы БТА:  $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}=\text{N}$ .

#### *КР-спектроскопия БТА и комплексных соединений БТА- $\text{Cu}^{2+}$ , синтезированных при разных $p\text{H}$*

На рис. 4 представлены КР-спектры синтезированных комплексов  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$  (кривая 2),  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$  (кривая 3) и  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$  (кривая 4), для сравнения приведен КР-спектр твердого образца БТА, дважды перекристаллизованного из этанола (кривая 1).

КР-спектр комплекса  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$  (рис. 4, кривая 2) с достаточной степенью совпадает с КР-спектром кристаллического  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 2). Это объясняется тем, что в кислой среде комплекс  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$  не образуется и в растворе находится механическая смесь БТА и соли меди.

Как можно заметить на рис. 4, КР-спектры комплексов  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$  (кривая 3) и  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$  (кривая 4) отличаются от спектра БТА



**Рис. 4.** КР-спектры БТА (1) и синтезированных комплексов:  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$  (2);  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$  (3);  $\text{БТА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$  (4).

**Таблица 2.** Сравнение КР-спектров синтезированного комплексного соединения БТА–Cu<sup>2+</sup>–H<sup>+</sup> (см. рис. 4, кривая 2) и твердого образца CuSO<sub>4</sub> • 5H<sub>2</sub>O

| Рамановский сдвиг, см <sup>-1</sup> | Лит. [109] | Идентификация колебательных мод              |
|-------------------------------------|------------|----------------------------------------------|
| 225                                 | 250–280    | $\nu$ (Cu–S), внутримолек.                   |
| 440                                 | 429        | $\nu_{2sy}$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) |
| 550                                 | 568        | $\nu_{4sy}$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) |
| 700                                 | 669        | $\nu_{4sy}$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) |
| 1090                                | 1097       | $\nu_{3sy}$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) |
| 1215                                | 1204       | $\nu_{3sy}$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) |

(кривая 1). Наблюдается появление характерных пиков в области 170–195 см<sup>-1</sup>, что характеризует колебания связей N→Cu.

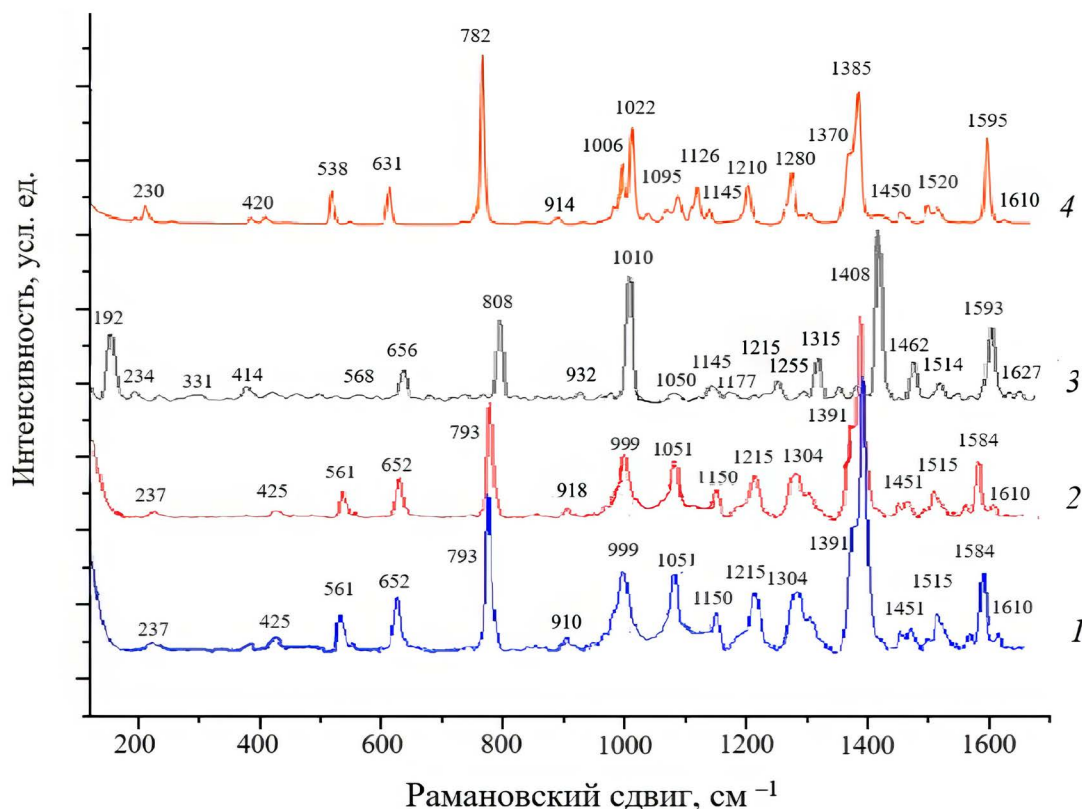
В случае с комплексами БТА–Cu<sup>2+</sup>–OH<sup>-</sup> (рис. 4, кривая 3) и БТА–Cu<sup>2+</sup>–H<sub>2</sub>O (рис. 4, кривая 4) характерные максимумы, отвечающие за скелетные колебания кольца молекулы БТА, существенно смещены до значений волновых

чисел 1036 и 1049 см<sup>-1</sup> соответственно. Это свидетельствует в пользу образования комплексных соединений.

В табл. 3 приведена полная расшифровка ИК- и КР-спектров БТА и синтезированных комплексных соединений БТА–Cu<sup>2+</sup>–H<sup>+</sup>, БТА–Cu<sup>2+</sup>–OH<sup>-</sup>, БТА–Cu<sup>2+</sup>–H<sub>2</sub>O.

*КР-спектроскопия пленок адсорбированных и поверхностно-ассоциированных соединений Си–БТА, полученных в различных условиях*

После формирования пленок на поверхности образцов меди были получены КР-спектры адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов. На рис. 5 представлены КР-спектры адсорбционных пленок и поверхностно-ассоциированных комплексов, которые были получены из водных растворов систем БТА–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, БТА–KOH и БТА–H<sub>2</sub>O. Для сравнения на рис. 5 приведен SERS спектр БТА (кривая 1). Сравнение с КР-спектром образца твердого БТА (рис. 4, кривая 1) позволяет сделать следующие выводы: набор основных полос, характеризующих колебания связей в молекуле БТА, сохраняется, однако в случае



**Рис. 5.** SERS КР-спектры БТА (1) и адсорбционных пленок: Cu–БТА–H<sup>+</sup> (2); Cu–БТА–OH<sup>-</sup> (3); Cu–БТА–H<sub>2</sub>O (4).

Таблица. 3. Расшифровка ИК- и КР-спектров (см. рис. 3 и 4) БТА и синтезированных комплексных соединений: БТА–Cu<sup>2+</sup>–Н<sup>+</sup>, БТА–Cu<sup>2+</sup>–ОН<sup>–</sup>, БТА–Cu<sup>2+</sup>–Н<sub>2</sub>O

| БТА<br>Эксперимент                                                                             |              | Волновое число $\nu$ , см <sup>–1</sup> |                            |                                      |    | Отнесение полос                       |            |                                        |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----|---------------------------------------|------------|----------------------------------------|-------------|
|                                                                                                |              | БТА<br>[Лит.]                           |                            | БТА–Cu <sup>2+</sup> –Н <sup>+</sup> |    | БТА–Cu <sup>2+</sup> –ОН <sup>–</sup> |            | БТА–Cu <sup>2+</sup> –Н <sub>2</sub> O |             |
| ИК                                                                                             | КР           | ИК                                      | КР                         | ИК                                   | КР | ИК                                    | КР         | ИК                                     | КР          |
| –                                                                                              | 230          | –                                       | 230–270<br>[116]           | –                                    | –  | –                                     | 172<br>195 | –                                      | 193         |
| –                                                                                              | 420          | –                                       | 429<br>[117]               | –                                    | –  | –                                     | –          | –                                      | –           |
| –                                                                                              | 537          | –                                       | 537, 563<br>[52, 117]      | –                                    | –  | –                                     | –          | –                                      | –           |
| –                                                                                              | 630          | 450–690<br>[110, 111]                   | 628<br>[52]                | 585<br>655                           | –  | 568<br>638                            | 639        | 562<br>641                             | 639<br>690  |
| 742<br>779                                                                                     | 782          | 735–770<br>[112]                        | 779, 795<br>[52, 117]      | 740                                  | –  | 740<br>790                            | 793        | 743<br>786                             | 793         |
| 840                                                                                            | –            | 875<br>[112]                            | –                          | 860                                  | –  | –                                     | –          | –                                      | –           |
| 981                                                                                            | 905          | 960–1000<br>[112]                       | 993, 1006<br>[52, 117]     | 962<br>995                           | –  | 973                                   | 922        | 994                                    | 923         |
| 1006<br>1010                                                                                   | 1006<br>1022 | 1000–1045<br>[113]                      | 993, 1006<br>[52, 117]     | 1057                                 | –  | 1005                                  | 1036       | 1040                                   | 999<br>1049 |
| –                                                                                              | 1095         | 1074<br>[112]                           | –                          | –                                    | –  | –                                     | –          | –                                      | –           |
| 1150                                                                                           | 1126         | –                                       | 1127, 1151<br>[52, 99]     | –                                    | –  | –                                     | 1135       | –                                      | 1134        |
| 1207                                                                                           | 1145         | 1210<br>[114]                           | 1171, 1162<br>[52, 117]    | 1165<br>1193                         | –  | 1169<br>1230                          | 1156       | 1149<br>1215                           | 1156        |
| –                                                                                              | 1210         | –                                       | 1206,<br>1209<br>[52, 117] | –                                    | –  | –                                     | 1210       | –                                      | 1203        |
| валентные колебания связи N→Cu, $\nu$ (N→Cu)                                                   |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| деформационные внеплоскостные колебания $\delta$ (C–C)                                         |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| внутриплоскостные деформационные колебания связей C–C–C, $\delta_{ip}$ (C–C–C)                 |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| торсионные колебания триазольного кольца $t$ (Tr N–N=N)                                        |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| дыхательные колебания бензольного кольца                                                       |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| внеплоскостные деформационные колебания связей C–H, $\delta_{oop}$ (C–H)                       |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| деформационные колебания бензольного кольца и связей C–H, $\delta_{ip}$ (C–H) и $\delta$ (C–C) |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| деформационные колебания бензольного кольца и связей C–H, $\delta$ (C–H) и $\delta$ (C–C)      |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| деформационные колебания связи   N–H, $\delta$ (N–H)                                           |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| деформационные колебания связей C–H, $\delta$ (C–H)                                            |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| дыхательные колебания триазольного кольца и связей N–H, $\nu$ (N=N)                            |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |
| валентные ассиметричные колебания связей N–N–N, $\nu_{as}$ (N–N–N)                             |              |                                         |                            |                                      |    |                                       |            |                                        |             |

Таблица 3. Окончание

| Волновое число $\nu$ , см <sup>-1</sup> |              |                                |                            |                                      |              |                                       |      |                                        |      | Отнесение полос                                                                             |
|-----------------------------------------|--------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------|---------------------------------------|------|----------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| БТА<br>Эксперимент                      |              | БТА<br>[Лит.]                  |                            | БТА–Cu <sup>2+</sup> –H <sup>+</sup> |              | БТА–Cu <sup>2+</sup> –ОН <sup>–</sup> |      | БТА–Cu <sup>2+</sup> –H <sub>2</sub> O |      |                                                                                             |
| ИК                                      | КР           | ИК                             | КР                         | ИК                                   | КР           | ИК                                    | КР   | ИК                                     | КР   |                                                                                             |
| –                                       | 1280         | –                              | 1278,<br>1280<br>[52, 99]  | –                                    | –            | –                                     | 1297 | –                                      | 1296 | деформационные колебания связей C–H и N–H, $\delta$ (C–H) и $\delta$ (N–H)                  |
| 1385                                    | 1370<br>1385 | 1390<br>[113, 114]             | 1387,<br>1395<br>[52, 117] | 1383                                 | 1385         | 1380<br>1396                          | 1397 | 1385                                   |      |                                                                                             |
| 1461                                    | 1450         | 1465<br>[113, 114]             | 1458<br>[52, 99]           | –                                    | 1446         | 1449                                  | 1448 | 1446                                   | 1448 | валентные колебания триазольного кольца и комбинация дыхательных колебаний $\nu$ (Tr (N=N)) |
| –                                       | 1520         | –                              | 1514<br>[117]              | –                                    | –            | 1515                                  | 1515 | –                                      | 1515 |                                                                                             |
| –                                       | 1595         | –                              | 1579<br>[52, 99]           | –                                    | 1571         | 1576                                  | 1576 | 1574                                   | 1576 | скелетные колебания бензольного кольца, $\nu_{ar}$ (C–C)                                    |
|                                         |              |                                |                            |                                      |              |                                       |      |                                        |      |                                                                                             |
| 1624                                    | 1610         | 1480–1660<br>1625<br>[113–115] | 1610<br>[52, 99,<br>117]   | 1633                                 | 1615<br>1636 | 1617                                  | 1617 | 1624                                   | 1617 | валентные колебания связи C–N, $\nu$ (C–N)                                                  |
| 2803<br>2913                            | –            | 2080–3400<br>[113, 115]        | –                          | –                                    | –            | –                                     | –    | –                                      | –    |                                                                                             |
| 3083                                    | –            | 3030–3080<br>[113]             | –                          | 3059                                 | 3051         | –                                     | –    | 3056                                   | –    | валентные колебания связи C–H, $\nu$ (C–H)                                                  |
| –                                       | –            | 2080–3400<br>[113]             | –                          | 3398<br>3431                         | 3421         | –                                     | –    | 3246<br>3374                           | –    |                                                                                             |

Примечание:  $\delta$  – деформационное колебание,  $\gamma$  – скелетное колебание,  $\nu$  – валентное колебание, t – торсионное колебание, as – антисимметричное колебание, su – симметричное колебание, ip – плоскостное колебание (in plane), oop – внеплоскостное колебание (out of plane), sh – плечо полосы (shoulder), Tr – триазольное кольцо, ag – ароматическое кольцо



SERS БТА (рис. 5, кривая 1) наблюдается смещение колебательных мод в область больших частот.

КР-спектр адсорбционной пленки, полученной из раствора БТА–H<sub>2</sub>O (рис. 5, кривая 4), с достаточной степенью достоверности совпал с КР-спектром БТА (рис. 5, кривая 1). В обоих случаях наблюдается поверхностно усиленный рамановский сигнал. На наш взгляд, это объясняется тем, что в нейтральной среде поверхностно-ассоциированных соединений на поверхности меди не формируется, тем не менее происходит формирование адсорбционной пленки Cu–БТА<sub>адс</sub>. Необходимо отметить, что адсорбция БТА на поверхности меди сопровождается эффектом поверхностного усиления рамановского рассеяния SERS. Не исключено, что определенный вклад вносит эффект химического усиления, который заключается в том, что для молекул адсорбата, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла, возможно наличие дополнительного механизма усиления SERS, возникающего из-за взаимодействия электронных орбиталей молекул БТА и электронов зоны проводимости металлической поверхности меди.

Например, в работе [116] показано, что в комплексе с никелем молекула БТА может существовать в нейтральной форме [Ni–БТА], поскольку частота валентного колебания в тригональной плоскости 1025 см<sup>-1</sup> близка к частоте нейтральной молекулы БТА (1021 см<sup>-1</sup>). Учитывая, что такой комплекс образуется из нейтральных молекул БТА, взаимодействие ингибитора с поверхностью должно быть слабым, а пленка [Ni–БТА], сформированная на поверхности никеля, не является компактной. Этим авторы [116, 117] объясняют слабый ингибирующий эффект БТА на никеле.

Спектральная область 650–1000 см<sup>-1</sup> характеризуется одной из самых интенсивных полос: для твердого БТА при 782 см<sup>-1</sup>, в случае SERS для БТА полоса смещается до 793 см<sup>-1</sup>, а в случае системы Cu–БТА–ОН<sup>-</sup> смещена до 808 см<sup>-1</sup>. Эта полоса может быть отнесена к деформации скелета ароматического кольца в плоскости. Положение и интенсивность этой полосы слабо зависят от заместителя в бензольном кольце и от его молекулярного окружения (комплексобразование с медью). Это также справедливо для некоторых других слабых полос в этой же области.

В области отпечатков пальцев между 1000 и 1700 см<sup>-1</sup> наблюдаются некоторые важные

полосы различной интенсивности. Полосы около 1000 см<sup>-1</sup> имеют среднюю или сильную интенсивность и появляются практически во всех изученных спектрах. При более высоких волновых числах 1050–1150 см<sup>-1</sup> для БТА и систем можно наблюдать моды, которые очень схожи по форме, относительная интенсивность которых увеличивается при переходе от комплексных соединений БТА–Cu к поверхностным пленкам Cu–БТА. Эти полосы отнесены к скелетным колебаниям бензольного кольца, деформационным колебаниям связей С–Н, дыхательным колебаниям триазольного кольца и связей N–H.

Переходя к более высоким волновым числам в спектре БТА и его комплексов с медью, можно наблюдать полосы при 1200–1215 и 1280–1300 см<sup>-1</sup>, отнесенные к колебаниям и растяжениям скелетов ароматического и триазольного кольца. Спектры комплексов Cu–БТА–ОН<sup>-</sup> и Cu–БТА–H<sub>2</sub>O демонстрирует важную спектральную особенность: смещение интенсивной полосы БТА при 1280 см<sup>-1</sup> до 1296 см<sup>-1</sup>. Эти интенсивные полосы являются важными колебательными модами, характеризующими основной продукт в процессе комплексообразования.

Для КР-спектров систем Cu–БТА–ОН<sup>-</sup> (рис. 5, кривая 3) и Cu–БТА–H<sub>2</sub>O (рис. 5, кривая 4) характерно наличие рамановского сдвига основных полос относительно полос спектра БТА (рис. 5, кривая 1). В частности, наблюдается смещение полос при 808 и 782 относительно 793 см<sup>-1</sup>; при 1010 и 1022 относительно 999 см<sup>-1</sup>; при 1408 и 1385 относительно 1391 см<sup>-1</sup>; при 1593 и 1595 относительно 1584 см<sup>-1</sup>. Это дает основание полагать, что в этих двух случаях бензольное кольцо молекулы БТА вступает во взаимодействие с медной подложкой. По мнению некоторых исследователей [52, 107] это обстоятельство указывает на то, что молекулы БТА ориентированы перпендикулярно к поверхности меди. Кроме того, полоса при 1215 см<sup>-1</sup>, характерная для молекулярной формы БТА, соответствующая адсорбированным молекулам БТА на поверхности меди (рис. 5, кривые 1 и 2), в случае системы Cu–БТА–ОН<sup>-</sup> (рис. 5, кривая 3) имеет смещение до 1255 см<sup>-1</sup>. Эта мода приписывается колебаниям растяжения триазольной группы в координации N→Cu. В случае системы Cu–БТА–H<sub>2</sub>O (рис. 5, кривая 4) эта полоса сместилась до 1210 см<sup>-1</sup>. Это свидетельствует в пользу образования поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА<sub>пов</sub>.

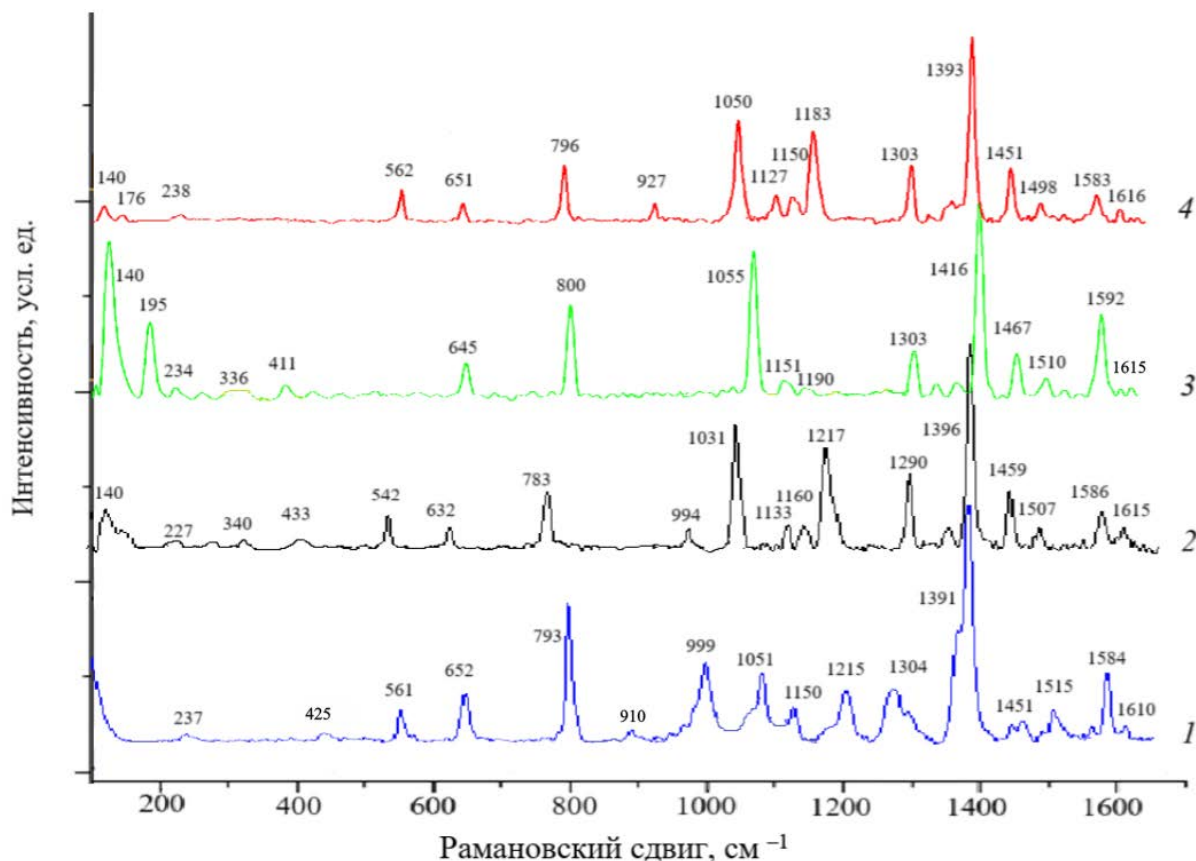
В системах  $\text{Cu-BTA-OH}^-$  и  $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$  колебательные моды при  $1145\text{--}1177\text{ см}^{-1}$  (рис. 5, кривая 3) и  $1280\text{ см}^{-1}$  (рис. 5, кривая 4) в отличие от четких полос при  $1150$  и  $1304\text{ см}^{-1}$  в КР-спектре БТА (рис. 5, кривая 1), приписываются растяжениям триазольного кольца в координации  $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$  [42] и это также может указывать на то, что в данных случаях произошло образование поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu-BTA}_{\text{пов.}}$ . Пики около  $230$  и  $190\text{ см}^{-1}$  также принято идентифицировать с модами колебаний растяжений связей  $\text{N-Cu}$  в координации  $\text{N}_2\rightarrow\text{Cu}$  [110].

Особое внимание следует уделить низкочастотным частям спектров пленок. Во всех спектрах имеются две широкие полосы средней интенсивности между  $500$  и  $600\text{ см}^{-1}$ . Изучив спектр чистой шероховатой поверхности медной подложки, экспонированной на атмосферном воздухе, мы предположили, что эти полосы принадлежат оксиду меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

КР-спектр пленки  $\text{Cu-BTA-H}^+$  (рис. 5, кривая 2) с достаточной степенью совпал с КР-спектром БТА (рис. 5, кривая 1). В обоих случаях

наблюдается эффект SERS. Таким образом на поверхности меди в кислой среде происходит адсорбция БТА без образования поверхностно-ассоциированных соединений. Как видно из рис. 5 (кривая 3) КР-спектр пленки  $\text{Cu-BTA-OH}^-$  отличается от КР-спектра БТА: существенно изменился набор пиков и произошло смещение основных полос. Особого внимания заслуживает пик в области  $190\text{ см}^{-1}$ . Этот пик, на наш взгляд, может отвечать за колебания связи  $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$ . Можно предположить, что в щелочной среде на поверхности меди сформировалось поверхностно-ассоциированное соединение  $\text{Cu-BTA}_{\text{пов.}}$ . Кроме того, на соответствующем КР-спектре можно наблюдать эффект гигантского комбинационного рассеяния.

Далее нами изучены процессы формирования адсорбционных и поверхностно-ассоциированных пленок БТА на реальной поверхности меди при нагревании растворов:  $\text{BTA-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BTA-KOH}$  и  $\text{BTA-H}_2\text{O}$  при  $100^\circ\text{C}$ . Проанализируем КР-спектры соответствующих пленок  $\text{Cu-BTA}$ , сформированных на поверхности меди при нагревании растворов (рис. 6).



**Рис. 6.** SERS КР-спектры адсорбционных пленок и поверхностно-ассоциированных соединений, сформированных при нагревании: БТА (1);  $\text{Cu-BTA-H}^+$  (2);  $\text{Cu-BTA-OH}^-$  (3);  $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$  (4).



Для сравнения на рис. 6 также приведен КР-спектр БТА с эффектом SERS. Как и в случае с системой БТА–КОН без нагревания, в случае нагревания всех изучаемых систем в условиях SERS наблюдается сильное смещение реперных полос относительно колебательных мод БТА (табл. 4, 5) и появление интенсивных колебаний в области 140–195 см<sup>–1</sup>. За появление этих пиков, на наш взгляд, отвечают колебания связей Cu–N. Для системы Cu–БТА–ОН<sup>–</sup> (рис. 6, кривая 3) характерно наличие этих колебательных мод с наибольшей интенсивностью.

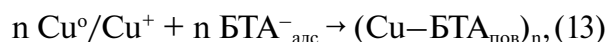
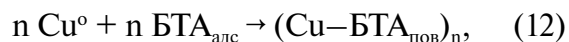
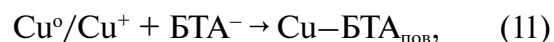
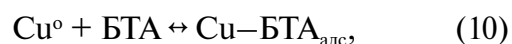
Таким образом, в системах Cu–БТА–Н<sub>2</sub>O, Cu–БТА–КОН и Cu–БТА–Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в условиях нагревания растворов при 100°C на поверхности меди происходит образование поверхностно-ассоциированных комплексов.

О механизме формирования адсорбционных пленок Cu–БТА<sub>адс</sub> и поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА<sub>пов</sub>

Как показали эксперименты, пленка поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА<sub>пов</sub> формируется на меди в нейтральных и щелочных растворах при обычных условиях и при повышенной температуре. В щелочных средах на поверхности меди присутствуют оксидно-гидроксидные соединения, доля которых увеличивается с повышением температуры, и адсорбция БТА и БТА<sup>–</sup> на покрытых оксидами участках металла является предпочтительной и протекает достаточно быстро [95]. Повышение эффективности адсорбции с увеличением температуры скорее всего обусловлено ростом удельной доли кислородных соединений на поверхности металла. Кроме того, по мнению авторов работы [118] определенное влияние оказывает полимеризация компонентов защитной пленки, что свидетельствует

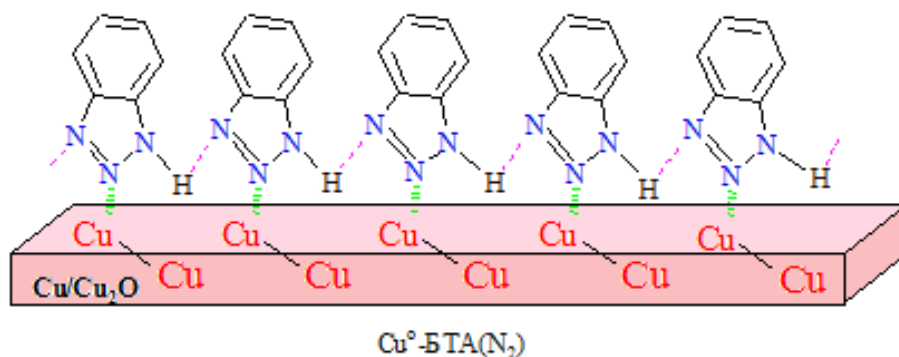
о растущей стабильности защитного комплекса. Образование поверхностно-ассоциированных соединений становится возможным в том числе благодаря способности атомов и ионов меди образовывать химические связи с молекулярной (БТА) и анионной (БТА<sup>–</sup>) формами бензотриазола.

Комплекс основных процессов, протекающих на реальной поверхности меди с образованием адсорбционных Cu–БТА<sub>адс</sub> и поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА<sub>пов</sub>, можно представить схемами (10–13):



Об образовании полимерных поверхностно-ассоциированных соединений (Cu–БТА<sub>пов</sub>)<sub>n</sub> можно косвенно судить по наличию полос поглощения в ИК-спектре в области 3200–3400 см<sup>–1</sup>. Межмолекулярное взаимодействие реализуется посредством образования Н-связей между NH-группой и атомом азота триазольного кольца соседних молекул БТА (рис. 7).

Для получения дополнительной информации о характере образования поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА<sub>пов</sub> был проведен анализ SERS КР-спектров, используя вычислительный квантово-химический расчет методом DFT. Этот подход основан на модельных системах, образованных молекулами лигандов БТА или БТА<sup>–</sup> и активными центрами



**Рис. 7.** Схематическое представление образования полимерной структуры (Cu–БТА<sub>пов</sub>)<sub>n</sub>. Координационная связь N→Cu образуется между атомами меди подложки и атомами азота N<sub>2</sub> триазольного цикла молекулы БТА.

поверхности меди, которые могут быть образованы нейтральными атомами  $\text{Cu}^0$  или катионами  $\text{Cu}^+$ .

*DFT расчет адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов Cu–БТА*

Для анализа КР-спектров воспользуемся DFT-методом. Для расчета необходимо задать геометрию возможных структур адсорбционных  $\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$  и поверхностно-ассоциированных  $\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$  комплексов. Из полученных экспериментальных КР-спектров можно сделать вывод о том, что в нашем случае существование сложных металлоорганических комплексов типа  $\text{БТА}_x\text{Cu}_y$ , постулируемых в работе [32], не подтвердилось. В противном случае в КР-спектрах наблюдался бы набор пиков, характеризующих сложную структуру металлоорганических комплексов.

Поскольку в экспериментах нами были получены пленки на поверхности меди, сформированные из нейтрального и щелочного раствора БТА, для моделирования рассмотрим возможные варианты комплексов систем  $\text{Cu}^0\text{–БТА}$  и  $\text{Cu}^0\text{–БТА}^-$ . Кроме того, при моделировании формирования адсорбционных ( $\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$ ) и поверхностно-ассоциированных ( $\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$ ) комплексов, мы полагали существование на поверхности меди естественного слоя оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Таким образом оптимизацию геометрии возможных структур адсорбционных и поверхностно-ассоциированных систем проводили с атомами Cu и с

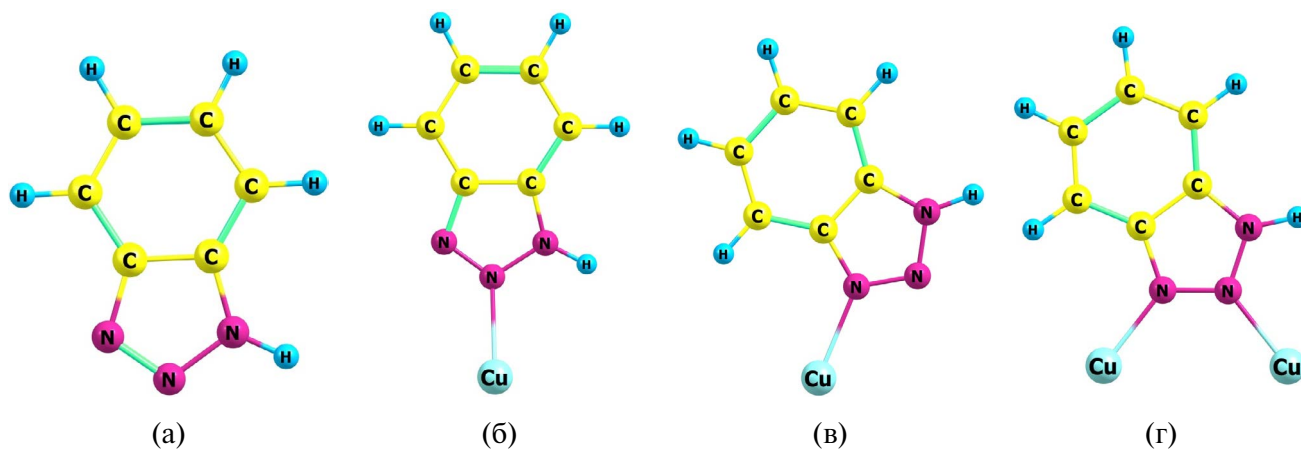
катионами  $\text{Cu}^+$ , моделирующими приповерхностные слои  $\text{Cu}_2\text{O}$  сэндвич-структур  $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$  (или  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ ). В итоге, моделирование и оптимизацию геометрии молекул проводили для 16 вариантов структур адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов. На рис. 8 и 9 представлены геометрии оптимизированных структур молекул. Затем производился расчет колебательных КР-спектров. Наиболее информативные и необходимые для анализа спектры представлены на рис. 10–12.

На рис. 10–12 приведены КР-спектры, рассчитанные DFT методом.

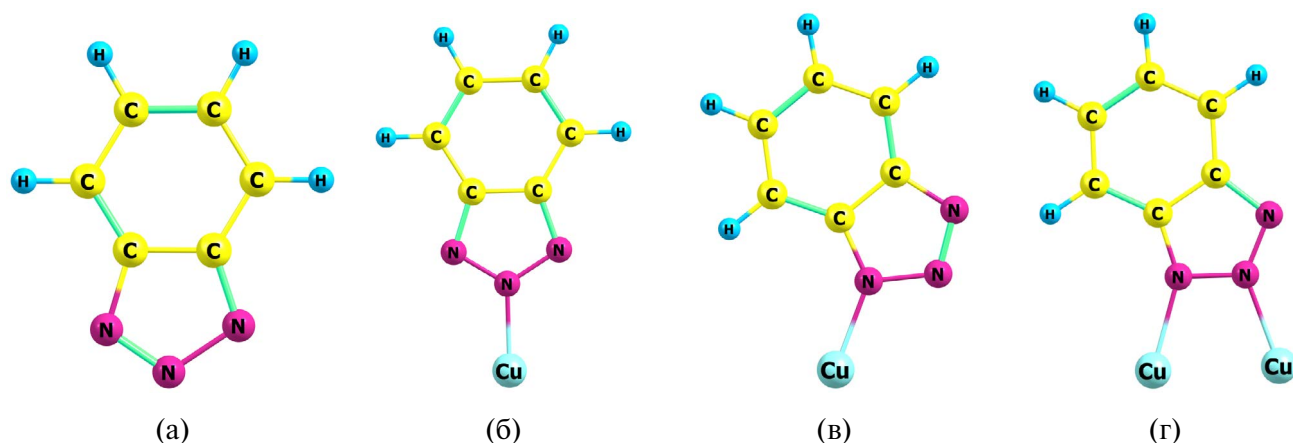
В табл. 4 приведено сравнение экспериментальных КР-спектров адсорбционных  $\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$  и поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$  и рассчитанных DFT методом систем  $\text{Cu–БТА}$ . В табл. 4 представлены основные колебательные моды изучаемых систем и их расшифровка.

В табл. 5 приведено сравнение экспериментальных КР-спектров адсорбционных  $\text{Cu–БТА}_{\text{алс}}$  и поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu–БТА}_{\text{пов}}$  и рассчитанных DFT методом систем  $2\text{Cu–БТА}$ .

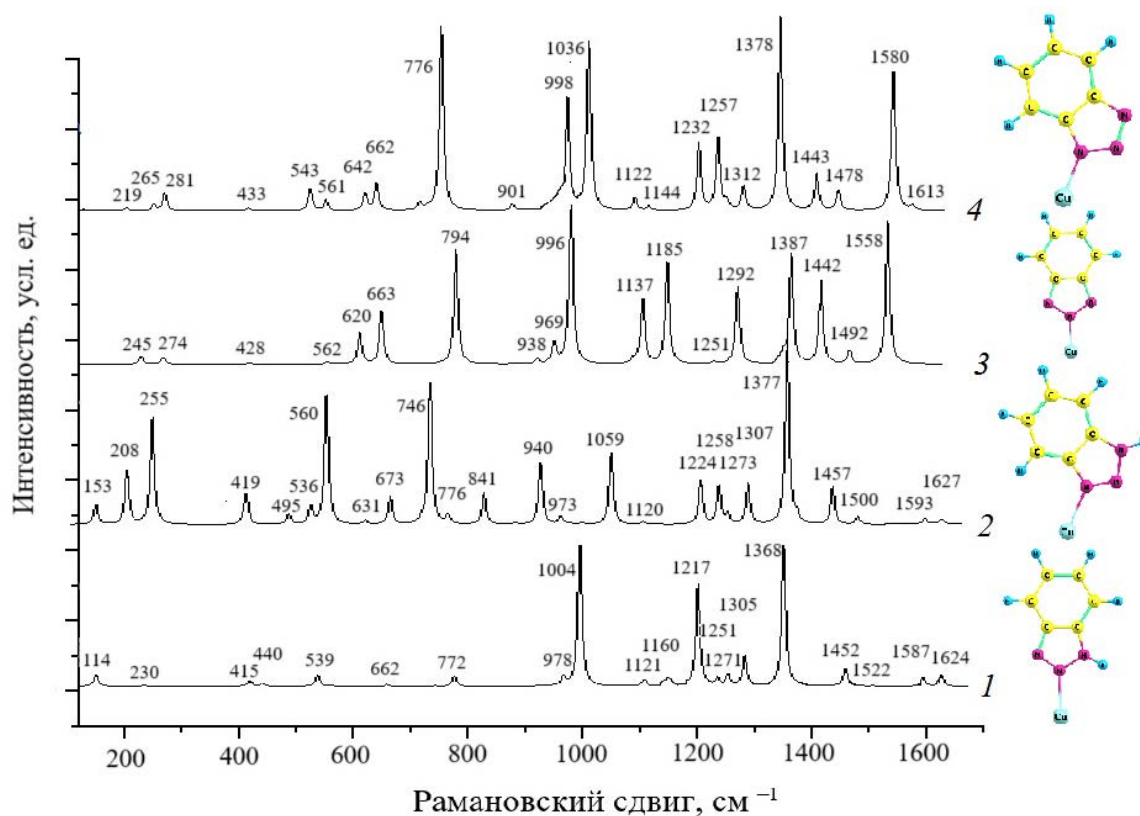
В силу развитой поверхности наноструктурированные и высокопористые вещества относятся к классу сильно неравновесных систем. Стремление системы к самопроизвольному уменьшению избыточной поверхностной энергии сопровождается не только процессами релаксации и реконструкции поверхности, но и адсорбционными явлениями. Во многих



**Рис. 8.** Оптимизированные структуры БТА (а) и поверхностно-ассоциированных комплексов: (б)  $\text{Cu–БТА}(\text{N}_2)$ ; (в)  $\text{Cu–БТА}(\text{N}_3)$ ; (г)  $2\text{Cu–БТА}(\text{N}_2, \text{N}_3)$ . (В скобках указаны атомы азота, на которые координируется атом меди в рассчитываемой структуре).



**Рис. 9.** Оптимизированные структуры БТА<sup>-</sup> (а) и поверхностно-ассоциированных комплексов: (б) Cu–БТА<sup>-</sup>(N<sub>2</sub>); (в); Cu–БТА<sup>-</sup>(N<sub>3</sub>); (г) 2Cu–БТА<sup>-</sup>(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>) (в скобках указаны атомы азота, на которые координируется атом меди в рассчитываемой структуре).



**Рис. 10.** КР-спектры поверхностно-ассоциированных комплексов: Cu–БТА(N<sub>2</sub>) (1); Cu–БТА(N<sub>3</sub>) (2); Cu–БТА<sup>-</sup>(N<sub>2</sub>) (3); Cu–БТА<sup>-</sup>(N<sub>3</sub>) (4), рассчитанные DFT методом.

случаях адсорбционные явления определяют характер физико-химических процессов, протекающих на поверхности. В наноструктурированных материалах адсорбционные слои

на поверхности частиц дисперсной фазы могут существенно изменить условия их взаимодействия между собой и тем самым повлиять на свойство системы в целом.

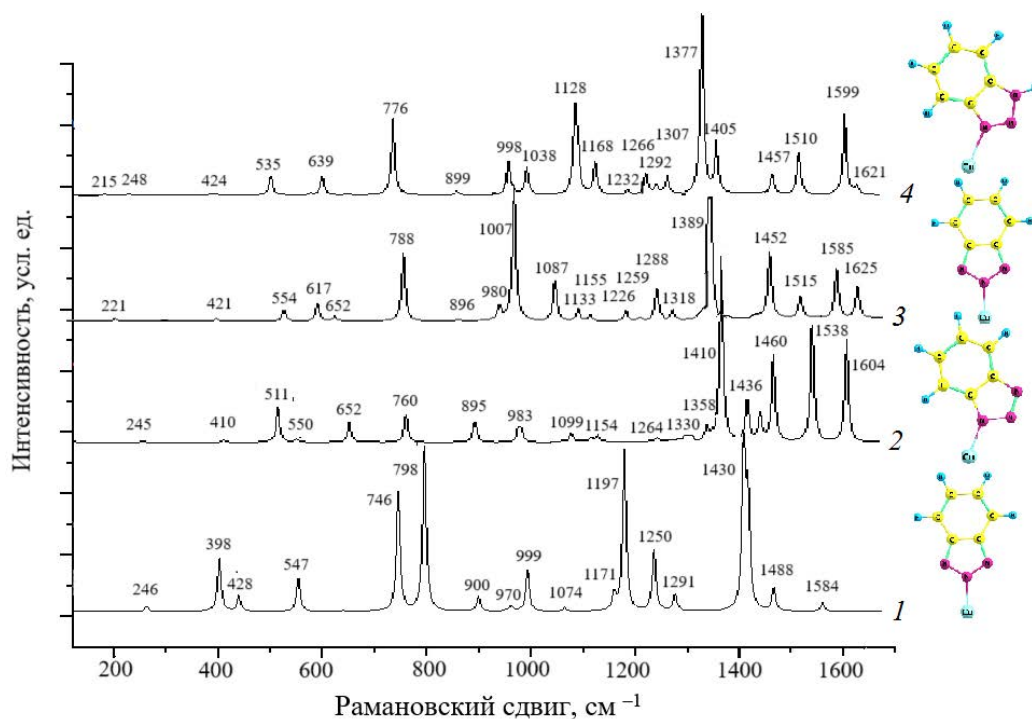


Рис. 11. КР-спектры поверхностно-ассоциированных комплексов:  $\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$  (1);  $\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_3)$  (2);  $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$  (3);  $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_3)$  (4), рассчитанные DFT методом.

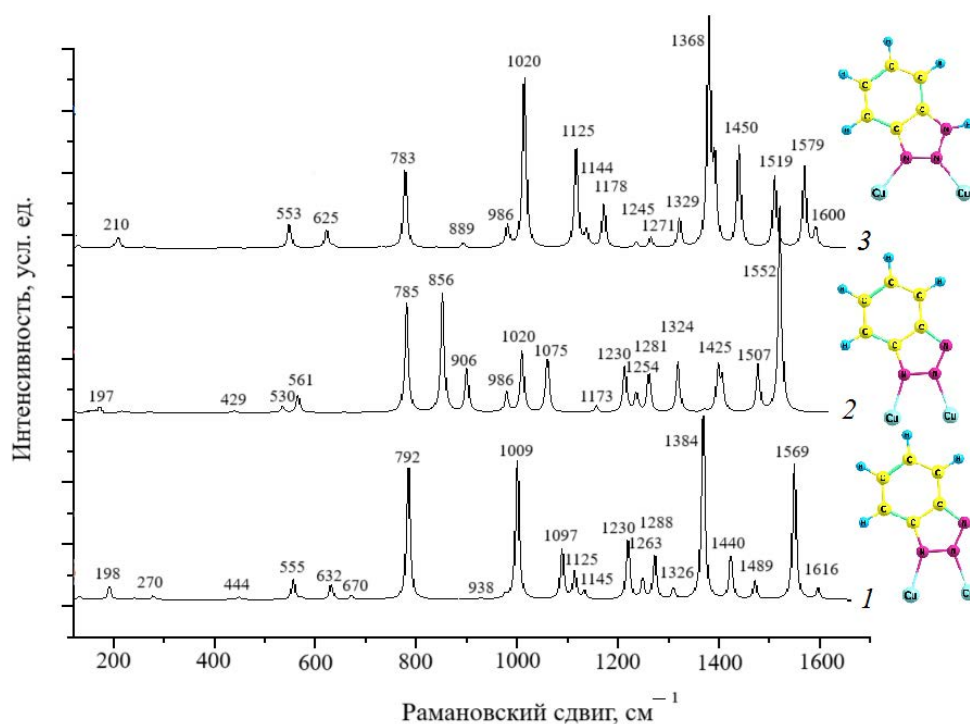


Рис. 12. КР-спектры поверхностно-ассоциированных комплексов:  $2\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$  (1);  $2\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$  (2);  $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$  (3), рассчитанные DFT методом.

**Таблица 4.** Сравнение экспериментальных КР-спектров адсорбционных Cu–БТА<sub>адс</sub> и поверхностно-ассоциированных комплексов Cu–БТА<sub>пов</sub> и рассчитанных DFT методом КР-спектров систем Cu–БТА

| Волновое число $\nu$ , см <sup>-1</sup> |                                  |                               |                                |                                 |                                         |                                        |                                         |                                 |                                 | Отнесение полос |              |                                                 |                                                                        |                                                                                        |
|-----------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|--------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Эксперимент                             |                                  |                               |                                |                                 | DFT                                     |                                        |                                         |                                 |                                 |                 |              |                                                 |                                                                        |                                                                                        |
| БТА<br>SERS                             | БТА<br>SERS<br>[Лит.]            | Cu–<br>БТА–<br>H <sup>+</sup> | Cu–<br>БТА–<br>OH <sup>-</sup> | Cu–<br>БТА–<br>H <sub>2</sub> O | Cu–БТА–H <sup>+</sup> (на-<br>гревание) | Cu–БТА–OH <sup>-</sup><br>(нагревание) | Cu–БТА–H <sub>2</sub> O<br>(нагревание) | Cu–<br>БТА<br>(N <sub>2</sub> ) | Cu–<br>БТА<br>(N <sub>3</sub> ) |                 |              |                                                 |                                                                        |                                                                                        |
| –                                       | –                                | –                             | –                              | –                               | 140                                     | 140                                    | 140                                     | 114                             | 153                             | –               | –            | валентные колебания связи N–Cu,<br>$\nu$ (N–Cu) |                                                                        |                                                                                        |
| –                                       | –                                | –                             | 192                            | –                               | –                                       | 195                                    | 176                                     | 230                             | 208                             | 219<br>265      | –            | валентные колебания связи N–Cu,<br>$\nu$ (N–Cu) |                                                                        |                                                                                        |
| 237                                     | 240<br>[119]                     | 237                           | 234                            | 230                             | 227                                     | 234                                    | 238                                     | –                               | 255                             | 281             | 215<br>248   | 245                                             | валентные колебания связи N–Cu,<br>$\nu$ (N–Cu)                        |                                                                                        |
| –                                       | 300–350<br>[119]                 | –                             | 331                            | –                               | 340                                     | 336                                    | –                                       | –                               | –                               | –               | –            | 398                                             | валентные колебания связи N–Cu,<br>$\nu$ (N–Cu)                        |                                                                                        |
| 425                                     | 420<br>[119]                     | 425                           | 414                            | 420                             | 433                                     | 411                                    | –                                       | 415                             | 419                             | 433             | 421          | 428                                             | деформационные внеплоскостные<br>колебания, $\delta_{\text{оп}}$ (C–C) |                                                                                        |
| 561                                     | 555, 562<br>[119, 120]           | 561                           | 568                            | 538                             | 542                                     | –                                      | 562                                     | 539                             | 536<br>560                      | 543<br>561      | 554          | 547                                             | 511<br>550                                                             | деформационные колебания связи<br>C–C, $\delta$ (C–C)                                  |
| 652                                     | 630–680<br>[119]                 | 652                           | 656                            | 631                             | 632                                     | 645                                    | 651                                     | 662                             | 631<br>673                      | 642<br>663      | 617<br>652   | 746                                             | 652                                                                    | торсионные колебания<br>триазольного кольца, $\tau$ (Tr NNN)                           |
| 793                                     | 790<br>[120]                     | 793                           | 808                            | 782                             | 783                                     | 800                                    | 796                                     | 772                             | 746<br>841                      | 794             | 788          | 798                                             | 760                                                                    | деформационные внеплоскостные<br>колебания C–H, $\delta_{\text{оп}}$ (C–H)             |
| 905                                     | 975<br>[47]                      | 918                           | 932                            | 914                             | –                                       | –                                      | 927                                     | 978                             | 940                             | 938             | 896          | 900                                             | 895                                                                    | деформационные колебания связи<br>C–C, $\delta$ (C–C)                                  |
| 999                                     | 1000–1045<br>[112]<br>1020 [119] | 999                           | 1010                           | 1006<br>1022                    | 994                                     | –                                      | –                                       | 1004                            | 973                             | 969             | 980          | 970                                             | 983                                                                    | деформационные колебания связи<br>N–N, $\delta$ (N–N)                                  |
| 1051                                    | 1023<br>[121]                    | 1051                          | 1050                           | 1095                            | 1031                                    | 1055                                   | 1050                                    | –                               | 1059                            | 996             | 1007<br>1087 | 1038                                            | 1099                                                                   | деформационные<br>внутриплоскостные колебания<br>связи C–H, $\delta_{\text{ip}}$ (C–H) |

Таблица 4. Окончание

| Волновое число $\nu$ , см <sup>-1</sup> |                                 |                               |                    |                                 |                                         |                            |                                         |                                 |                                 |                                  | Отнесение полос |                                               |                                               |                                                |                                                |      |  |
|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------|--|
| Эксперимент                             |                                 |                               |                    |                                 |                                         |                            |                                         |                                 |                                 | DFT                              |                 |                                               |                                               |                                                |                                                |      |  |
| БТА<br>SERS                             | БТА<br>SERS<br>[Лит.]           | Cu–<br>БТА–<br>H <sup>+</sup> | Cu–<br>БТА–<br>ОН– | Cu–<br>БТА–<br>H <sub>2</sub> O | Cu–БТА–H <sup>+</sup> (на-<br>гревание) | Cu–БТА–ОН–<br>(нагревание) | Cu–БТА–H <sub>2</sub> O<br>(нагревание) | Cu–<br>БТА<br>(N <sub>2</sub> ) | Cu–<br>БТА<br>(N <sub>3</sub> ) | Cu–<br>БТА–<br>(N <sub>2</sub> ) |                 | Cu <sup>+</sup> –<br>БТА<br>(N <sub>2</sub> ) | Cu <sup>+</sup> –<br>БТА<br>(N <sub>3</sub> ) | Cu <sup>+</sup> –<br>БТА–<br>(N <sub>2</sub> ) | Cu <sup>+</sup> –<br>БТА–<br>(N <sub>3</sub> ) |      |  |
| 1150                                    | 1155 [119]<br>1160 [47]         | 1150                          | 1145<br>1177       | 1126<br>1145                    | 1133<br>1160                            | 1151                       | 1127<br>1150                            | 1121<br>1160                    | 1120                            | 1137                             |                 | 1122<br>1144                                  | 1133<br>1155                                  | 1128<br>1168                                   | 1171                                           | 1154 |  |
| 1215                                    | 1203<br>[121]                   | 1215                          | 1215               | 1210                            | 1217                                    | 1190                       | 1183                                    | 1217                            | 1224                            | 1185                             | 1232            | 1226                                          | 1232                                          | 1197                                           | –                                              |      |  |
| –                                       | 1295<br>[119]                   | –                             | 1255               | 1280                            | –                                       | –                          | –                                       | 1251                            | 1258                            | 1251                             | 1257            | 1259                                          | 1266                                          | 1250                                           | 1264                                           |      |  |
| 1391                                    | 1391<br>[119]                   | 1391                          | 1408               | 1370<br>1385                    | 1396                                    | 1416                       | 1393                                    | 1368                            | 1377                            | 1387                             | 1378            | 1389                                          | 1377<br>1405                                  | –                                              | 1358<br>1410                                   |      |  |
| 1451                                    | 1460 [119]<br>1300–1600<br>[48] | 1451                          | 1462               | 1450                            | 1459                                    | 1467                       | 1451                                    | 1452                            | 1457                            | 1442                             | 1443            | 1452                                          | 1457                                          | 1430                                           | 1436                                           |      |  |
| 1515                                    | 1300–1600<br>[48]               | 1515                          | 1514               | 1520                            | 1507                                    | 1510                       | 1498                                    | 1522                            | 1500                            | 1492                             | 1478            | 1515                                          | 1510                                          | 1488                                           | 1460                                           |      |  |
| 1584                                    | 1460 [119]<br>1300–1600<br>[48] | 1584                          | 1593               | 1595                            | 1586                                    | 1592                       | 1583                                    | 1587                            | 1593                            | 1558                             | 1580            | 1585                                          | 1599                                          | 1584                                           | 1538                                           |      |  |
| 1610                                    | 1300–1600<br>[48]               | 1610                          | 1627               | 1610                            | 1615                                    | 1615                       | 1616                                    | 1624                            | 1627                            | –                                | 1613            | 1625                                          | 1621                                          | –                                              | 1604                                           |      |  |

**Таблица 5.** Сравнение экспериментальных КР-спектров адсорбционных Cu–БТА<sub>адс</sub> и поверхностно-ассоциированных комплексов Cu–БТА<sub>пов</sub> и рассчитанных DFT методом КР-спектров систем 2Cu–БТА

| Волновое число $\nu$ , см <sup>-1</sup> |                            |                       |           |                         |                                    |                        |                                      |                                                          |                                                          |
|-----------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------|-------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| БТА SERS                                | БТА SERS [Литература]      | Эксперимент           |           |                         |                                    |                        | DFT                                  |                                                          |                                                          |
|                                         |                            | Cu–БТА–H <sup>+</sup> | Cu–БТА–ОН | Cu–БТА–H <sub>2</sub> O | Cu–БТА–H <sup>+</sup> (нагревание) | Cu–БТА–ОН (нагревание) | Cu–БТА–H <sub>2</sub> O (нагревание) | 2Cu <sup>0</sup> –БТА–(N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> ) | 2Cu <sup>+</sup> –БТА–(N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> ) |
| –                                       | –                          | –                     | –         | –                       | 140                                | 140                    | 140                                  | –                                                        | –                                                        |
| –                                       | –                          | –                     | 192       | –                       | –                                  | 195                    | 176                                  | 198                                                      | 197                                                      |
| 237                                     | 240 [119]                  | 237                   | 234       | 230                     | 227                                | 234                    | 238                                  | 270                                                      | –                                                        |
| –                                       | 300–350 [119]              | –                     | 331       | –                       | 340                                | 336                    | –                                    | –                                                        | –                                                        |
| 425                                     | 420 [119]                  | 425                   | 414       | 420                     | 433                                | 411                    | –                                    | 444                                                      | 429                                                      |
| 561                                     | 555, 562 [119, 120]        | 561                   | 568       | 538                     | 542                                | –                      | 562                                  | 555                                                      | 530 561                                                  |
| 652                                     | 630–680 [119]              | 652                   | 656       | 631                     | 632                                | 645                    | 651                                  | 632 670                                                  | 625                                                      |
| 793                                     | 790 [120]                  | 793                   | 808       | 782                     | 783                                | 800                    | 796                                  | 792                                                      | 785                                                      |
| 905                                     | 975 [47]                   | 918                   | 932       | 914                     | –                                  | –                      | 927                                  | 938                                                      | 856 906                                                  |
| 999                                     | 1000–1045 [112] 1020 [119] | 999                   | 1010      | 1006 1022               | 994                                | –                      | –                                    | 1009                                                     | 986                                                      |
| 1051                                    | 1023 [121]                 | 1051                  | 1050      | 1095                    | 1031                               | 1055                   | 1050                                 | 1097                                                     | 1020 1075                                                |

Отнесение полос

валентные колебания связи N–Cu,  $\nu$  (N–Cu)

валентные колебания связи N–Cu,  $\nu$  (N–Cu)

валентные колебания связи N–Cu,  $\nu$  (N–Cu)

валентные колебания связи N–Cu,  $\nu$  (N–Cu)

деформационные внеплоскостные колебания  $\delta_{\text{оор}}$  (C–C)

деформационные колебания связи C–C  $\delta$  (C–C)

торсионные колебания триазольного кольца t (Tr NNN)

деформационные внеплоскостные колебания C–H  $\delta_{\text{оор}}$  (C–H)

деформационные колебания связи C–C  $\delta$  (C–C)

деформационные колебания связи N–N  $\delta$  (N–N)

деформационные внутрилоскостные колебания связи C–H,  $\delta_{\text{ip}}$  (C–H)



Таблица. 5. Окончание

| Волновое число $\nu$ , см <sup>-1</sup> |                              |                       |                        |                         |                                    |                                     |                                                          |                                                          |                                                                                                       |
|-----------------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| БТА SERS                                | Эксперимент                  |                       |                        |                         |                                    |                                     | DFT                                                      |                                                          |                                                                                                       |
|                                         | БТА SERS [Литература]        | Cu-БТА-Н <sup>+</sup> | Cu-БТА-ОН <sup>-</sup> | Cu-БТА-Н <sub>2</sub> O | Cu-БТА-Н <sup>+</sup> (нагревание) | Cu-БТА-ОН <sup>-</sup> (нагревание) | 2Cu <sup>0</sup> -БТА-(N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> ) | 2Cu <sup>+</sup> -БТА-(N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> ) | 2Cu <sup>+</sup> -БТА-(N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> )                                              |
| 1150                                    | 1155 [119]<br>1160 [47]      | 1150                  | 1145<br>1177           | 1126                    | 1133<br>1160                       | 1151                                | 1125<br>1145                                             | 1173                                                     | 1125<br>1144                                                                                          |
| 1215                                    | 1203 [121]                   | 1215                  | 1215                   | 1210                    | 1217                               | 1190                                | 1230                                                     | 1230                                                     | валентные колебания связи N=N, $\nu$ (N=N) и коорд. (N <sub>1</sub> -Cu) (расщепл.)                   |
| —                                       | 1295 [119]                   | —                     | 1255                   | 1280                    | —                                  | —                                   | 1263<br>1288                                             | 1254<br>1281                                             | валентные ассиметричные колебания связей N-N-N $\nu_{as}$ (N-N-N) и $\delta$ (C-H)                    |
| 1304                                    | 1310 [47]                    | 1304                  | 1315                   | —                       | 1290                               | 1303                                | 1326                                                     | 1324                                                     | деформационные колебания связей C-H и N-H $\delta$ (C-H) и $\delta$ (N-H)                             |
| 1391                                    | 1391 [119]                   | 1391                  | 1408                   | 1370<br>1385            | 1396                               | 1416                                | 1384                                                     | —                                                        | валентные колебания связей C-C и N-N $\nu$ (C-C) и $\nu$ (NNN)                                        |
| 1451                                    | 1460 [119]<br>1300–1600 [48] | 1451                  | 1462                   | 1450                    | 1459                               | 1467                                | 1440                                                     | 1425                                                     | валентные колебания триазольного кольца и комбинация дыхательных колебаний $\nu$ (Tr (N=N))           |
| 1515                                    | 1300–1600 [48]               | 1515                  | 1514                   | 1520                    | 1507                               | 1510                                | 1489                                                     | 1507                                                     | валентные колебания связи N=N $\nu$ (N=N)                                                             |
| 1584                                    | 1460 [119]<br>1300–1600 [48] | 1584                  | 1593                   | 1595                    | 1586                               | 1592                                | 1569                                                     | 1552                                                     | скелетные колебания бензольного кольца $\nu_{ar}$ (C-C)                                               |
| 1610                                    | 1300–1600 [48]               | 1610                  | 1627                   | 1610                    | 1615                               | 1615                                | 1616                                                     | —                                                        | скелетные колебания бензольного кольца и валентные колебания связи C-N $\nu_{ar}$ (C-C) и $\nu$ (C-N) |

*Сравнение экспериментальных КР-спектров с теоретическими спектрами, полученными DFT-методом*

Из всего набора КР-спектров, полученных DFT-методом, лучшая сходимость с экспериментальными данными наблюдается для следующих систем (рис. 13).

Как можно видеть из результатов DFT-расчета и анализа экспериментальных данных, системы  $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$  и  $2\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$  реализуются в случае формирования пленок поверхностно-ассоциированных соединений  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$  на реальной поверхности меди в щелочных водных растворах БТА. Системы  $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$  и  $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$  реализуются в случае формирования пленок поверхностно-ассоциированных соединений  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$  на реальной поверхности меди из нейтральных водных растворов БТА при нагревании, а система  $\text{Cu}^0-\text{BTA}(\text{N}_2)$  реализуется в кислых водных растворах БТА при нагревании. Постулируемые нами структуры соответствующих

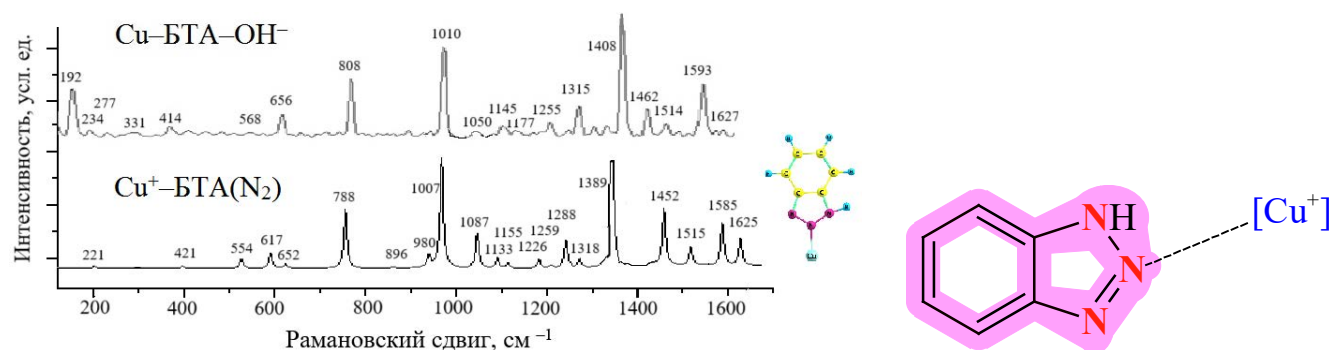
поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ , формирующиеся на реальной поверхности меди, показаны на рис. 14. Исходя из DFT моделирования межатомные расстояния  $\text{N}-\text{Cu}$  во всех системах составляют  $D_{\text{N}-\text{Cu}} \sim 2 \text{ \AA}$ .

Спектральные характеристики и эффект SERS для поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ , сформированных на реальной поверхности меди, предполагают два механизма присоединения: через один ( $\text{N}_2$ ) и через пару триазольных атомов азота ( $\text{N}_2$  и  $\text{N}_3$ ) молекулы БТА с вертикальной или наклонной ориентацией (Рис. 15).

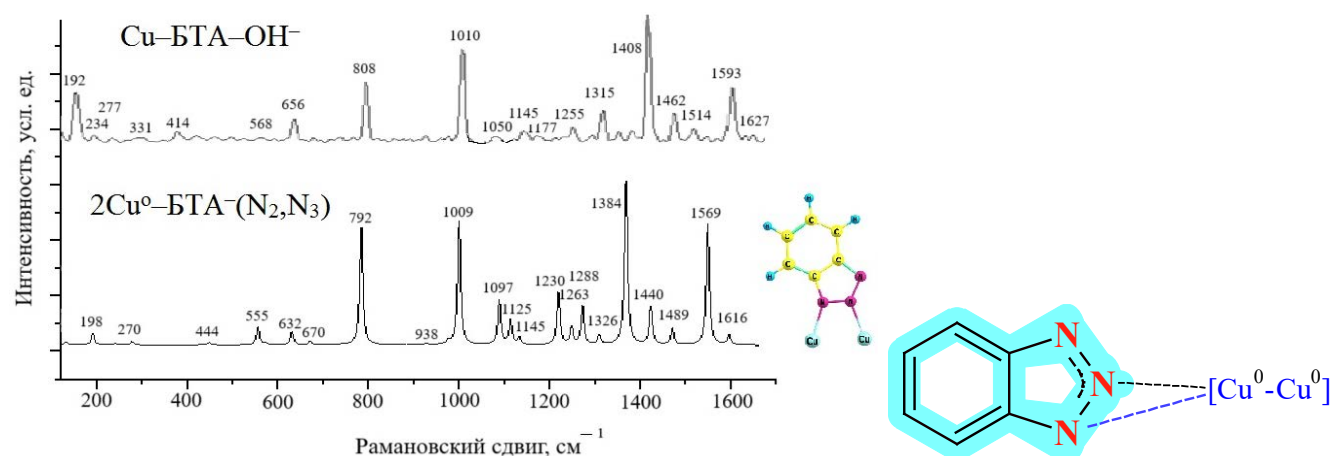
Как показало сравнение экспериментальных и расчетных квантово-химических параметров среди однокоординированных систем наиболее близкими являются  $\text{Cu}^0-\text{BTA}(\text{N}_2)$ ,  $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$  и  $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$ , которые экспериментально реализуются в системах  $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{H}^+$  (при нагревании),  $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^-$  и  $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{H}_2\text{O}$  (при нагревании) соответственно.

Расчеты DFT показывают, что из всех рассмотренных нами однокоординационных

1.  $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^- - \text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$ :



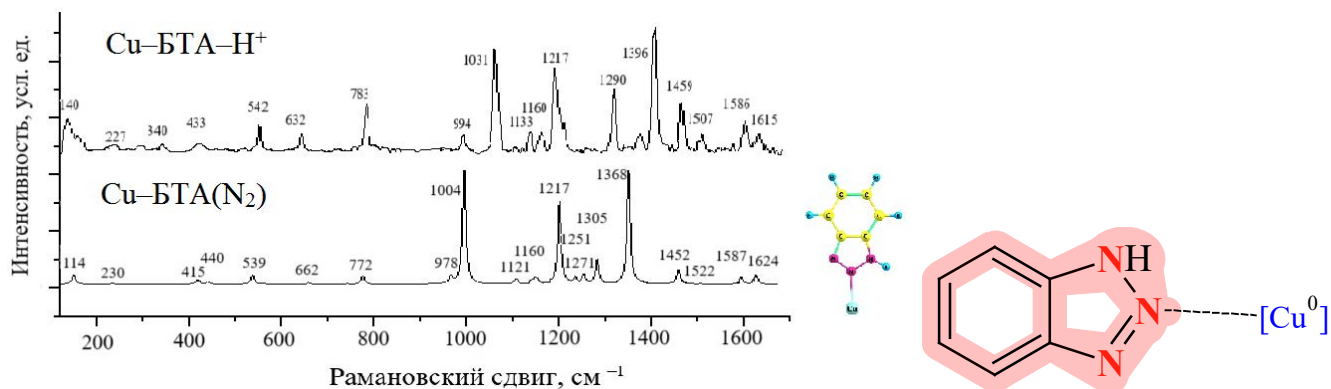
2.  $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^- - 2\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$ :



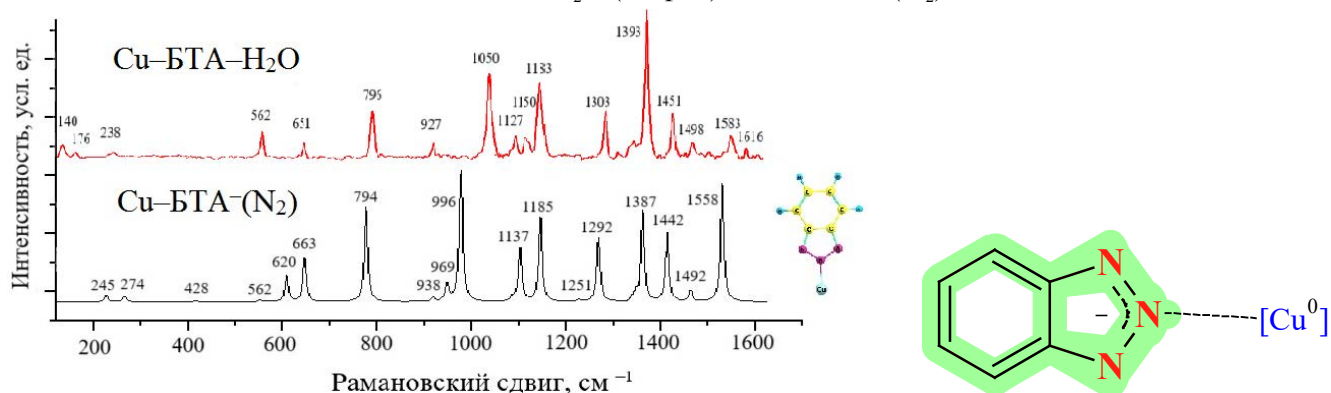
случаев взаимодействия с образованием поверхностно-ассоциированных соединений  $\text{Cu-BTA}_{\text{пов}}$ , одними из самых устойчивых являются следующие системы:  $\text{Cu}^0\text{-BTA}(\text{N}_2)$  с энергией Хартри  $-2036.4533$ ,  $\text{Cu}^+\text{-BTA}(\text{N}_2)$  с энергией Хартри  $-2036.2466$ ,  $\text{Cu}^0\text{-BTA}^-(\text{N}_2)$  с энергией

Хартри  $-2035.8672$ . Схематично энергетическое распределение рассмотренных систем показано на рис. 16. Значительный выигрыш в энергии этих систем свидетельствует в пользу более предпочтительной координации молекулы БТА на поверхности меди через атом азота  $\text{N}_2$ ,

### 3. $\text{Cu-BTA-H}^+$ (нагрев) $\rightarrow$ $\text{Cu}^0\text{-BTA}(\text{N}_2)$ :



### 4. $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ (нагрев) $\rightarrow$ $\text{Cu}^0\text{-BTA}^-(\text{N}_2)$ :



### 5. $\text{Cu-BTA-H}_2\text{O}$ (нагрев) $\rightarrow$ $2\text{Cu}^+\text{-BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$ :

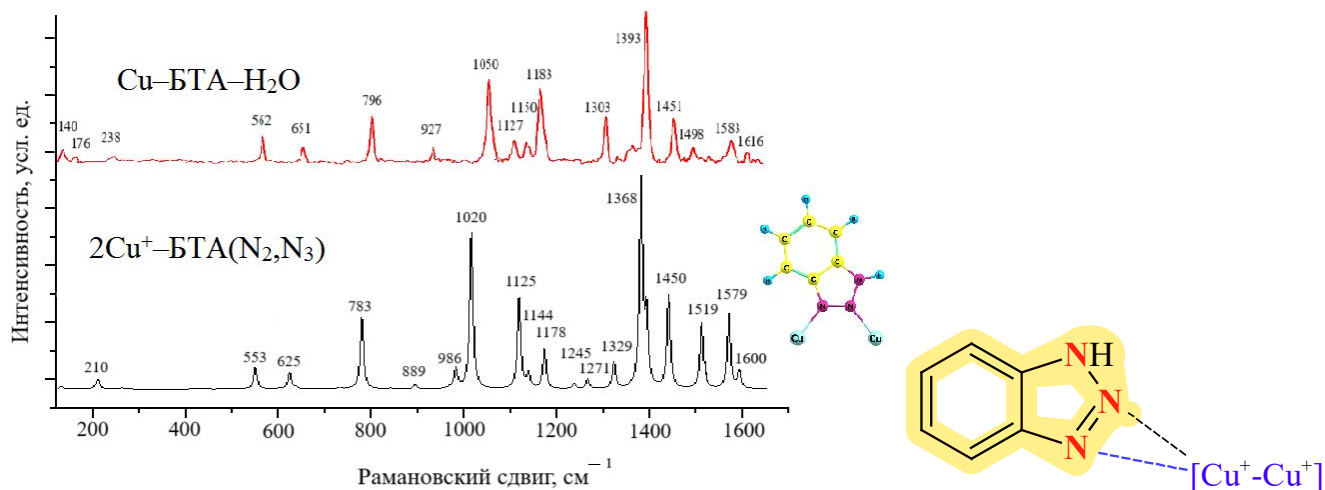
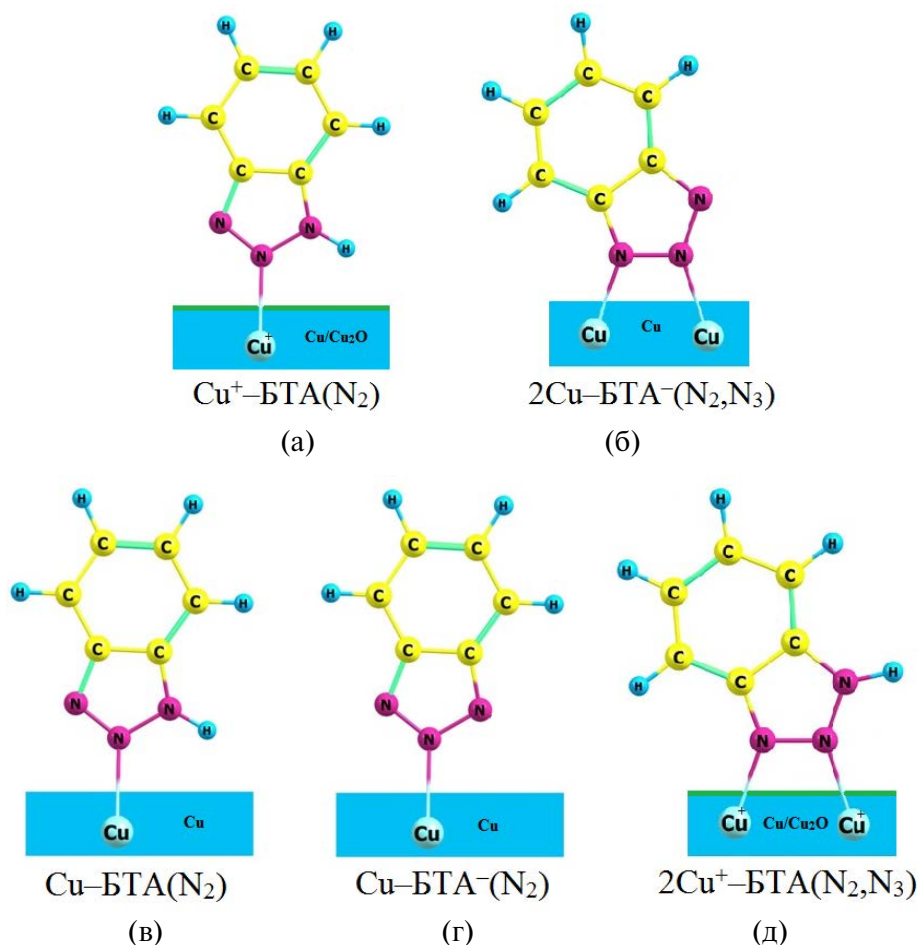
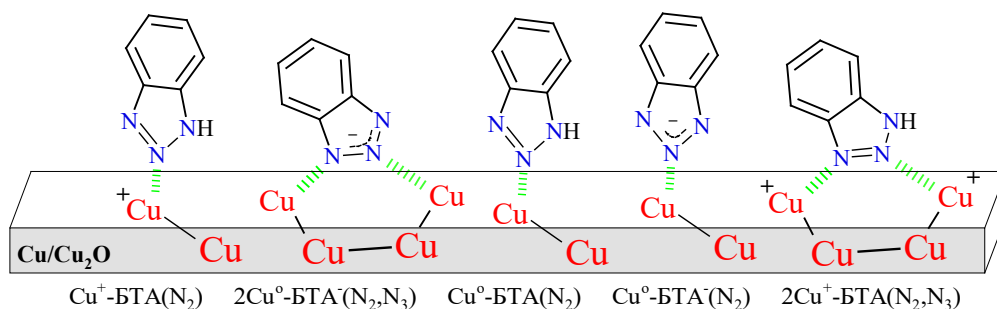


Рис. 13. Результаты DFT-расчета.



**Рис. 14.** Оптимизированные DFT-модели поверхностно-ассоциированных комплексов Cu–БТА<sub>пов</sub> на реальной поверхности меди: Cu<sup>+</sup>–БТА(N<sub>2</sub>) (а); 2Cu<sup>0</sup>–БТА<sup>–</sup>(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>) (б); Cu<sup>0</sup>–БТА(N<sub>2</sub>) (в); Cu<sup>0</sup>–БТА<sup>–</sup>(N<sub>2</sub>) (г); 2Cu<sup>+</sup>–БТА(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>) (д).



**Рис. 15.** Различные варианты взаимной ориентации молекулярной (БТА) и ионной (БТА<sup>–</sup>) форм на реальной поверхности меди при образовании поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА<sub>пов</sub>.

по сравнению с координацией посредством атома азота N<sub>3</sub>.

Расчеты DFT показывают, что двухкоординатные системы 2Cu<sup>0</sup>–БТА<sup>–</sup>(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>) и 2Cu<sup>+</sup>–БТА(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>) с энергией Хартри –3676.3928 и –3676.3723 соответственно, более стабильны,

чем изомер 2Cu<sup>+</sup>–БТА<sup>–</sup>(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>), имеющий энергию Хартри –3675.7119 (рис. 17). Это полностью соответствует предполагаемым структурам поверхностно-ассоциированных комплексов, реализуемых в экспериментальных системах Cu–БТА–ОН<sup>–</sup> и Cu–БТА–Н<sub>2</sub>О при нагревании.

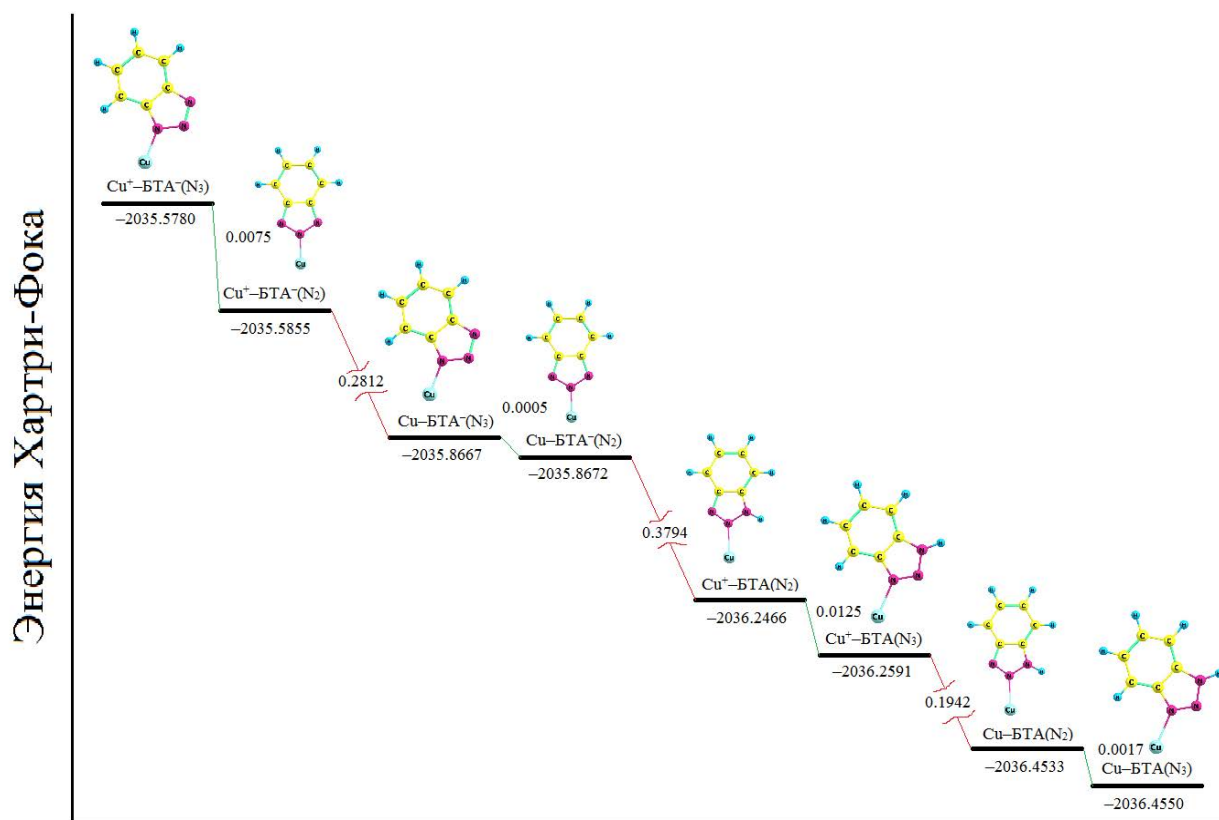


Рис. 16. Энергетическая диаграмма адсорбционных  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$  и поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ . Сравнение оптимизированных структур по рассчитанной методом DFT энергии Хартри-Фока.

Теория граничных орбиталей может быть использована для прогнозирования тенденции переноса электронов при адсорбции молекул органических веществ на поверхности металла. На рис. 18 представлена энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей (HOMO–LUMO), рассчитанных в приближении теории функционала плотности (DFT) поверхностно-ассоциированных комплексов:  $\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2)$ ,  $2\text{Cu}^+-\text{BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$ ,  $\text{Cu}^0-\text{BTA}(\text{N}_2)$ ,  $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$ ,  $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$ . Важной характеристикой является энергетическая щель между HOMO и LUMO, которая характеризует реакционную способность молекулы и объясняет тенденцию переноса заряда внутри молекулы и полезна для определения молекулярного электронного транспорта. У всех смоделированных (в вакууме) комплексов наблюдается небольшая энергетическая щель между граничными орбиталями (0.08–0.12 эВ). Низкое значение указывает на высокую реакционную способность и, следовательно, высокую эффективность

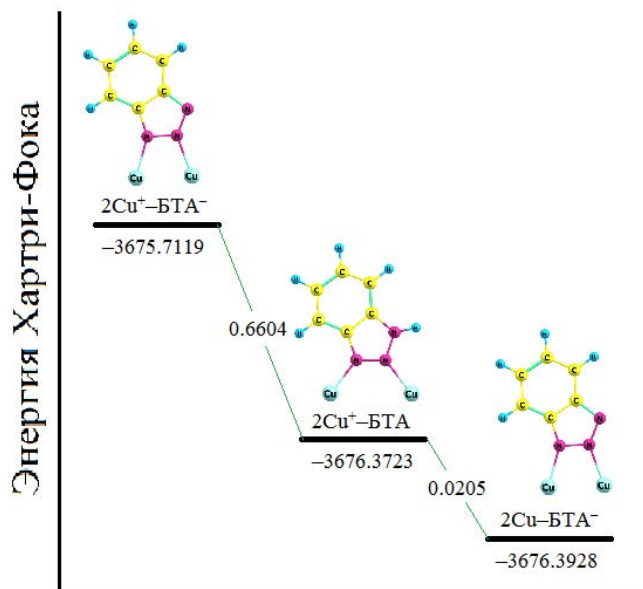


Рис. 17. Энергетическая диаграмма поверхностно-ассоциированных комплексов  $2\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ . Сравнение оптимизированных структур по рассчитанной методом DFT энергии Хартри-Фока.



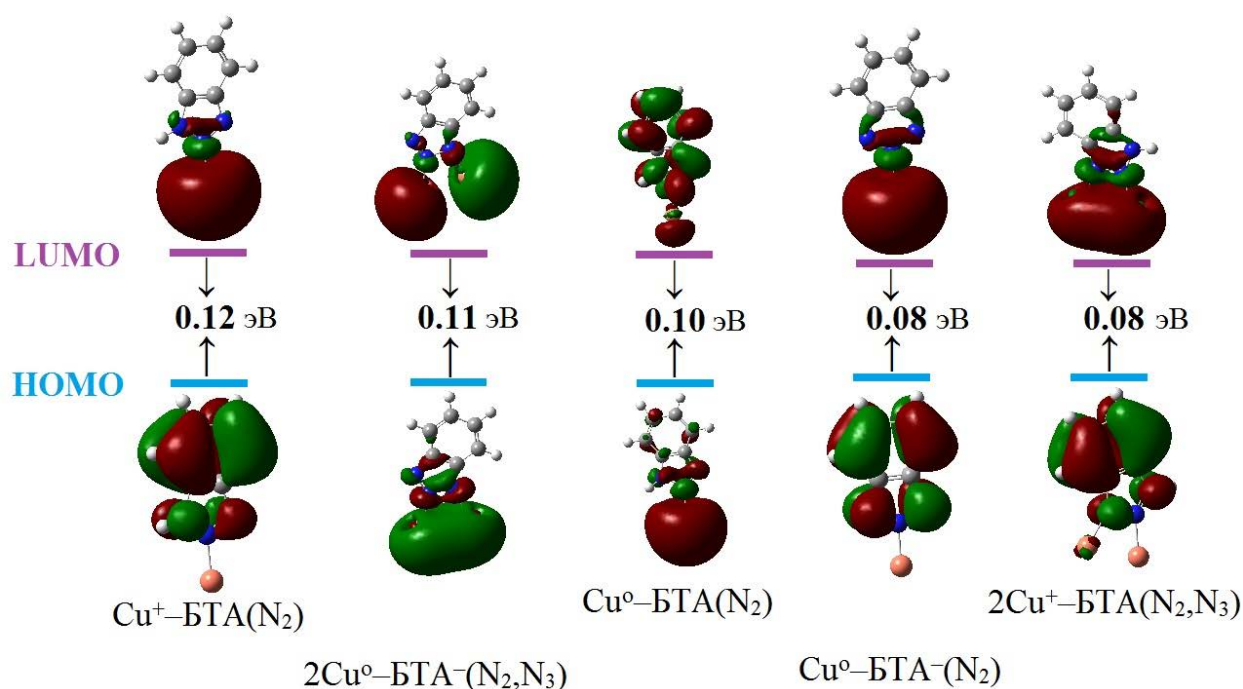


Рис. 18. Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей (HOMO–LUMO) поверхностно-ассоциированных комплексов, рассчитанных в вакууме.

ингибирования [125]. Среди рассмотренной серии наименьший зазор HOMO–LUMO 0.08 эВ обнаружен для комплексов  $\text{Cu}^0-\text{BTA}^-(\text{N}_2)$ ,  $2\text{Cu}^+-\text{BTA}(\text{N}_2, \text{N}_3)$ . Из рис. 18 следует, что комплексы  $\text{Cu}-\text{BTA}$  с более низким энергетическим уровнем LUMO более склонны принимать электроны с уровня Ферми металла. Предсказания DFT-расчетов успешно коррелируют с результатами экспериментов. Более прочные поверхностно-ассоциированные комплексы меди образуются с БТА в щелочной среде ( $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{OH}^-$ ), а при нагревании и в нейтральной ( $\text{Cu}-\text{BTA}-\text{H}_2\text{O}$ ). Очевидно, этому способствует перенос заряда и ионизация БТА:  $\text{Cu}^0 - e = \text{Cu}^+$ ;  $\text{BTA} + e = \text{BTA}^-$ . Образование таких поверхностно-ассоциированных комплексов приводит к существенной поляризации связей, участвующих в комплексообразовании, что четко проявляется в колебательных спектрах этих молекул.

### ВЫВОДЫ

Методами ИК- и КР-спектроскопии доказано образование комплексных соединений различной природы  $[\text{BTA}-\text{Cu}]_n$  в нейтральной  $\text{BTA}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$  и щелочной среде  $\text{BTA}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$ .

На реальной поверхности меди получены пленки адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов на основе 1*H*-1,2,3-бензотриазола при разных значениях pH, без нагревания и при нагревании до 100°C. Получены КР-спектры адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов.

Зарегистрирован эффект гигантского комбинационного рассеяния (SERS) пленок адсорбционных  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{адс}}$  и поверхностно-ассоциированных комплексов  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ , сформированных на шероховатых медных поверхностях при различных условиях. Сходство КР-спектров БТА на поверхности меди и синтезированных комплексов  $[\text{BTA}-\text{Cu}]_n$  при разных pH может служить доказательством того, что молекула БТА координируется с поверхностью меди с образованием поверхностно-ассоциированных соединений  $\text{Cu}-\text{BTA}_{\text{пов}}$ .

Показано, что адсорбция БТА на поверхности меди происходит в молекулярной форме. Молекула БТА в нейтральной форме слабо адсорбируется на поверхности меди из кислого раствора. Получены доказательства образования на поверхности меди поверхностно-ассоциированных соединений, в которых БТА находится в молекулярной и ионизированной анионной формах. Пленки

поверхностно-ассоциированных соединений Cu–БТА<sub>пов</sub> формируются при нагревании растворов БТА–ОН<sup>–</sup> и БТА–Н<sub>2</sub>O. В щелочной среде пленка Cu–БТА<sub>пов</sub> начинает формироваться уже при обычных условиях.

Согласно спектроскопическим данным и результатам DFT-моделирования молекула БТА взаимодействует с реальной поверхностью меди (интерфейс Cu/Cu<sub>2</sub>O) посредством двух различных сайтов связывания: однокоординатное – через один атом N<sub>2</sub> триазольного кольца молекулы БТА и двухкоординатное – через два атома азота N<sub>2</sub> и N<sub>3</sub> триазольного кольца, которые имеют неподеленные электронные пары, способные взаимодействовать с активными сайтами поверхности меди.

Впервые на основе DFT моделирования и анализа экспериментально полученных КР-спектров установлены геометрии адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексных соединений в системе Cu–БТА. Методом DFT-моделирования показано предпочтительное существование поверхностно-ассоциированных комплексов в конфигурациях: Cu<sup>+</sup>–БТА(N<sub>2</sub>), 2Cu<sup>0</sup>–БТА<sup>–</sup>(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>), Cu<sup>0</sup>–БТА(N<sub>2</sub>), Cu<sup>0</sup>–БТА<sup>–</sup>(N<sub>2</sub>), 2Cu<sup>+</sup>–БТА(N<sub>2</sub>,N<sub>3</sub>). Проанализированы их энергетические диаграммы и диаграммы граничных молекулярных орбиталей (НОМО–LUMO). Показано, что предсказания DFT-расчетов успешно коррелируют с результатами экспериментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antonijevic M., Petrovic M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. № 3. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
2. Petrović M., Antonijević M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. № 10. P.1027. Period 2008–2014.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
3. Desai M. // Mater. Corros. 1972. V. 23. P. 483.  
<https://doi.org/10.1002/maco.19720230606>
4. Žerjav G., Milošev I. // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 180.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.023>
5. Adeleju S., Hughes H. // Corros. Sci. 1986. V. 26. P. 851.  
[https://doi.org/10.1016/0010-938x\(86\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0010-938x(86)90068-5)
6. Fateh A., Aliofkhaezraei M., Rezvanian A. // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. P. 481.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>
7. Habib K. // Corros. Sci. 1998. V. 40. P. 1435.  
[https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(98\)00049-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(98)00049-3)
8. Petrović Mihajlović M., Radovanović M., Tasić Ž. et al. // J. Mol. Liq. 2017. P. 127.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.038>
9. Souto R., Sánchez M., Barrera M. et al. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. P. 1437.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87019-v](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87019-v)
10. Самадов А. С., Степнова А. Ф., Файзуллозода Э. Ф. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 3. С. 270.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453721110029>
11. Zhang F., Ju P., Pan M. et al. // Corros. Sci. 2018. V. 144. P. 74.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.005>
12. Qian Y., Li Y., Jungwirth S. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. № 10. P. 10756.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11298-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11298-3)
13. Hamadi L., Mansouri S., Oulmi K. et al. // Egypt. J. Pet. 2018. № 27. P. 1157.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>
14. Rani B., Basu B. // Int. J. Corros. 2012. V. 2012 P. 1.  
<https://doi.org/10.1155/2012/380217>
15. Kokalj A., Peljhan S. // Langmuir 2010. V. 26. P. 14582.  
<https://doi.org/10.1021/la1019789>
16. Campbell, C. D., Rees, C. W. // J. Chem. Soc. C. 1969. № 5. P. 742.  
<https://doi.org/10.1039/J39690000742>
17. Wan C., Li X., Xing H. // Arch. Metall. Mater. 2023. V. 68. № 4. P. 1447.  
<https://doi.org/10.24425/amm.2023.146211>
18. Mansfeld F., Smith T., Parry E.P. // Corrosion. 1971. V. 27. № 7. P. 289.  
<https://doi.org/10.5006/0010-9312-27.7.289>
19. Fox P.G., Lewis G., Boden P.J. // Corros. Sci. 1979. V. 19. № 7. P. 457.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(79\)80052-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80052-9)
20. Poling G.W. // Corros. Sci. 1970. V. 10. № 5. P. 359.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(70\)80026-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80026-9)
21. Brusic V., Frisch M. A., Eldridge B. N. et al. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. № 8. P. 2253.  
<https://doi.org/10.1149/1.2085957>
22. Finšgar M., Milošev I. // Corros. Sci. 2010. V. 52. № 9. P. 2737.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>
23. Sun Z., He G., Zhao Z. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2023. P. 2430.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2430/1/012011>
24. Finšgar M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2021.  
<https://doi.org/10.1002/rcm.9056>
25. Kim J., Kim S., Bae J. // Thin Solid Films. 2002. № 415. P. 101.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00529-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00529-1)



26. Chang T., Leygraf C., Wallinder I. O. et al. // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 2. P. 10.  
<https://doi.org/10.1149/2.0041902jes>
27. Tantavichet N., Pritzker M. // J. Appl. Electrochem. 2006. V. 36. № 1. P. 49.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-005-9000-3>
28. Feng Z. V., Gewirth A. A. // J. Electroanal. Chem. 2007. V. 601. P. 242.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.012>
29. Kokalj A., Peljhan S., Finšgar M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 16657.  
<https://doi.org/10.1021/ja107704y>
30. Kokalj A., Kovačević N., Peljhan S. et al. // Chem. Phys. Chem. 2011. V. 12. P. 3547.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201100537>
31. Kim H. C., Kim M. J., Lim T. et al. // Thin Solid Films. 2014. P. 421.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.124>
32. Kokalj A. // Faraday Discuss. 2015. V. 180. P. 415.  
<https://doi.org/10.1039/C4FD00257A>
33. Chen H., Wang S., Liao Z. et al. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 29697.  
<https://doi.org/10.1039/D2RA05411F>
34. Cotton J. B., Scholes I. R. // Br. Corros. J. 1967. V. 2. P. 1.  
<https://doi.org/10.1179/000705967798327235>
35. Fang B., Olson C. G., Lynch D. W. // Surf. Sci. 1986. V. 176. № 3. P. 476.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90050-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90050-6)
36. Youda R., Nishihara H., Aramaki K. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 6. P. 1011.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)90036-Y](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)90036-Y)
37. Nilsson J.-O., Törnkvist C., Liedberg B. // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 37. № 3. P. 306.  
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90493-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90493-5)
38. Cho K., Kishimoto J., Hashizume T. et al. // Appl. Surf. Sci. 1995. P. 380.  
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00506-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00506-0)
39. Chadwick D., Hashemi T. // Corros. Sci. 1978. V. 18. P. 39.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(78\)80074-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80074-2)
40. Vogt M. R., Polewska W., Magnussen M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 5. P. 113.  
<https://doi.org/10.1149/1.1837629>
41. Antonijevic M. M., Petrovic M. B. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
42. Petrović Mihajlović M. B., Antonijević M. M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 1027.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
43. Hollander O., May R. C. // Corrosion. 1985. V. 41. № 1. P. 39.  
<https://doi.org/10.5006/1.3581967>
44. Gattinoni C., Michaelides A. // Faraday Discuss. 2015. V. 180.  
<https://doi.org/10.1039/C4FD00273C>
45. Cao P. G., Yao J. L., Zheng J. W. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. № 1. P. 100.  
<https://doi.org/10.1021/la010575p>
46. Mirarco A., Francis S. M., Baddeley C. J. et al. // Corros. Sci. 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.008>
47. Turano M., Walker M., Grillo F. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 207. P. 110589.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110589>
48. Grillo F., Tee D. W., Francis S. M. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 5269.  
<https://doi.org/10.1039/C3NR00724C>
49. Grillo F., Batchelor D., Larrea C. R. et al. // Nanoscale. 2019.  
<https://doi.org/10.1039/C9NR04152D>
50. Youda R., Nishihara H., Aramaki K. // Corros. Sci. 1988. V. 28. № 1. P. 87.  
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90010-8)
51. Honesty N. R., Gewirth A. A. // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. № 1. P. 46.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.2989>
52. Chan H. Y. H., Weaver M. J. A. // Langmuir. 1999. V. 15. № 9. P. 3348.  
<https://doi.org/10.1021/la981724f>
53. Leung T. Y., Kang M., Corry B. F. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 9. P. 3326.  
<https://doi.org/10.1149/1.1393902>
54. Hursthouse M. B., Short R. L., Robinson S. D. // Polyhedron. 1986. V. 5. № 10. P. 1573.  
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84559-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84559-3)
55. Liu J. J., Li Z. Y., Yuan X. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. V. 70. № 6. P. 599.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614010390>
56. Ito M., Takahashi M. // Surf. Sci. 1985. V. 158. P. 609.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90333-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90333-4)
57. Skorda K., Stamatas T. C., Vafiadis A. P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. № 3. P. 565.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.09.042>
58. Swift A. J. // Mikrochim. Acta. 1995. V. 120. P. 149.  
<https://doi.org/10.1007/BF01244428>
59. Nishi A., Sado M., Miki T. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203-204. P. 470.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00703-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00703-1)
60. Levin M., Wiklund P., Arwin H. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. № 5. P. 1528.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.023>
61. Белов Д. В., Беляев С. Н., Юнин П. А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 195.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185623700250>

62. Белов Д. В., Беляев С. Н., Юнин П. А. // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 12. С. 1812.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453723120051>
63. Hans M., Erbe A., Mathews S. et al. // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 16160.  
<https://doi.org/10.1021/la404091z>
64. Aromaa J., Kekkonen M., Mousapour M. et al. // *Corros. Mater. Degrad.* 2021. V. 2. P. 625.  
<https://doi.org/10.3390/cmd2040033>
65. Dobinski S. // *Nature*. 1936. V. 138.  
<https://doi.org/10.1038/138031a0>
66. Zhou K., Shang G., Hsu H. et al. // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. № 21.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202207774>
67. Ramanarayanan T.A., Alonzo J. // *Oxid. Met.* 1985. V. 24. P. 17.  
<https://doi.org/10.1007/BF00659595>
68. Touzé E., Cougnon C. // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 262. P. 206.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.187>
69. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 531.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185622050199>
70. Hansen L.D., West B.D., Vaca E.J. et al. // *JAC S.* 1968. V. 90. P. 6588.  
<https://doi.org/10.1021/ja01026a003>
71. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 7. С. 38.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196207.5840>
72. Fagel J. E., Ewing G. W. // *JAC S.* 1951. V. 73. № 9. P. 4360.  
<https://doi.org/10.1021/ja01153a096>
73. Nityananda S., Satima D. // *Transition Met. Chem.* 1988. V. 13. P. 328.  
<https://doi.org/10.1007/bf01225120>
74. Liu G. X., Huang L. F., Kong X. J. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. P. 1755.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.08.025>
75. Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М. // Вестн. Таджикского национального ун-та. Сер. Естественные науки. 2018. № 3. С. 168.
76. Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамзода К.С. // Вестн. Таджикского национального ун-та. 2020. № 1. С. 154.
77. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227.  
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753>
78. Chadwick D., Hashemi T. // *J. Electron. Spectrosc.* 1977. V. 10. P. 79.  
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85005-6](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85005-6)
79. Chadwick D., Hashemi T. // *Corros. Sci.* 1978. V. 18. P. 39.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(78\)80074-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80074-2)
80. Roberts R.F. // *J. Electron. Spectrosc.* 1974. V. 4. P. 273.  
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(74\)80060-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(74)80060-5)
81. Procter and Gamble, Ltd. 1947. British Patent № 652339
82. Strehblow H.H., Titze B. // *Electrochim. Acta.* 1980. V. 25. P. 839.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)90036-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)90036-5)
83. Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. и др. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. №8. С. 1294.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453717080027>
84. Cho K., Kishimoto J., Hashizume T. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 87/88. P. 380.  
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00506-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00506-0)
85. Kosec T., Merl D.K., Milošev I. // *Corros. Sci.* 2008. V. 50. P. 1987.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.016>
86. Liu S., Xu N., Zeng J. et al. // *Corros. Sci.* 2009. V. 51. P. 1356.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.021>
87. Gallant D., Pézolet M., Simard S. // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 4927.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.057>
88. Arancibia A., Henriques-Roman J., Paez M.A. et al. // *J. Solid State Electrochem.* 2006. V. 10. P. 894.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-005-0014-x>
89. Tommesani L., Brunoro G., Frignani A. et al. // *Corros. Sci.* 1997. V. 39. P. 1221.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00022-X)
90. Tromans D., Sun R. // *J. Electrochem Soc.* 1991. V. 138. № 11. P. 3235.  
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2085397>
91. Hong Y., Devarapalli V., Roy D. et al. // *J. Electrochem Soc.* 2007. V. 154. P. H444.  
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2717410>
92. Frignani A., Fonsati M., Monticelli C., Brunoro G. // *Corros. Sci.* 1999. V. 41. № 6. P. 1217.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00192-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00192-9)
93. Brunoro G., Frignani A., Colledan A., Chiavari C. // *Corros. Sci.* 2003. V. 45. № 10. P. 2219.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00065-9)
94. Trabanelli G., Frignani A., Monticelli C., Zucchini F. // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2015. V. 4. № 1. P. 96.  
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107>
95. Скрынникова Е.А., Калужина С.А., Провоторова Ю.И. // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 5. С. 2321.
96. Kester J.J., Furtak T.E., Bevolto A.J. // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129. P. 1716.  
<https://doi.org/10.1149/1.2124256>
97. Rubim J.C., Gutz I.G.R., Sala O., Orville-Thomas W.J. // *J. Mol. Struct.* 1983. V. 100. P. 571.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(83\)90114-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(83)90114-X)

98. *Da Costa S.F. L.A., Agostinho S.M. L., Rubim J.C.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 295. P. 203.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85016-x](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85016-x)
99. *Thomas S., Venkateswaran S., Kapoor S., et al.* // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2004. V. 60.  
[https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(03\)00213-0](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(03)00213-0)
100. *Mroczka R., Słodkowska A.* // Molecules. 2023. V. 28. P. 5912.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28155912>.
101. *Muniz-Miranda M., Muniz-Miranda F., Menziani M. C., Pedone A.* // Molecules. 2023. V. 28. № 2. P. 573.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28020573>
102. *Агафонкина М.О.* / Дисс. ... к-та хим. наук.: 05.17.03. М. : 2011.
103. *Muniz-Miranda M., Muniz-Miranda F., Caporali S.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 2489.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.258>
104. *Becke A. D. J.* // Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
105. *Lee C., Yang W., Parr R. G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
106. *Mamand D. M., Awla A. H., Anwer T. M. & Qadr H. M.* // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. № 2. 20229203.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.2.03>
107. *Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.  
<https://doi.org/10.1021/j100096a001>
108. *Санапова Д.С., Богатилов А.Н., Матулис В.Э. и др.* // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2019. С. 12.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-12-20>
109. *Lider E. V., Peresyphkina E. V., Lavrenova L. G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 5. P. 353.  
<https://doi.org/10.1134/s1070328412050065>
110. *Szymanski H.A., Erickson R.E.* Infrared Band Handbook / Springer US, 1970.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6069-8>
111. *Торамбетов Б.С.* // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. Т. 75. № 9.  
<https://doi.org/10.32743/UniChem.2020.75.9>
112. *Saberiona M., Allahyarzadeha M. H., Rouhaghdam A. S.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 1. P. 200.  
<https://doi.org/10.1134/S2070205122010178>
113. *Зиминов А.В., Рамш С.М., Теруков Е.И. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 10. С. 1161.
114. *Salorinne K., Chen X., Troff R. W.* // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 4095.  
<https://doi.org/10.1039/C2NR30444A>
115. *Fu X., Yang G., Sun J., Zhou J.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 7314.  
<https://doi.org/10.1021/jp302997h>
116. *Mroczka R., Słodkowska A.* // Molecules. 2023. V. 28. № 15. P. 5912.  
<http://doi.org/10.3390/molecules28155912>
117. *Grillo F., Tee D. W., Francis S. M.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 8667.  
<https://doi.org/10.1021/jp411482e>
118. *Thomasa S., Venkateswaran S., Kapoor S. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2004. V. 60. P. 25.  
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00213-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00213-0)
119. *Cao P.G., Yao J.L., Zheng J.W. et al.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 100.  
<https://doi.org/10.1021/la010575p>
120. *Allam N. K., Hegazy H. S., Ashour E. A.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2007. V. 2. P. 549.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14862-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14862-0)
121. *Graff M., Bukowska J., Zawada K.* // J. Electroanal. Chem. 2004. № 2. P. 297.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.12.048>
122. *Costa L.A. F., Breyer H. S., Rubim J. C.* // Vib. Spectrosc. 2010. V. 54. P. 103.  
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.03.012>
123. *Gnedenkov A., Sinebryukhov S. L., Suruchanu V. et al.* // Polymers. 2023. V. 15. P. 202.  
<https://doi.org/10.3390/polym15010202>
124. *Tromans D.* // J. Electrochem Soc. 1998. V. 145. P. L42.  
<https://doi.org/10.1149/1.1838335>
125. *Miar M., Shiroudi A., Pourshamsian K. et al.* // J. Chem. Res. 2020174751982093209.  
<https://doi.org/10.1177/1747519820932091>