

# ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

УДК 621.793, 544.023.2 + 547.8 + 535.3

## Адсорбция 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина на поверхности серебра\*

Н.П. Андреева<sup>1</sup>, канд. хим. наук, А.В. Ларионов<sup>2</sup>, О.Ю. Графов<sup>1</sup>,  
А.С. Семейкин<sup>2</sup>, д-р хим. наук, Л.П. Казанский<sup>1</sup>, д-р хим. наук,  
Ю.И. Кузнецов<sup>1</sup>, д-р хим. наук

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» (ИФХЭ РАН)  
Москва, 119071, РФ

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ  
макрогетероциклов»

г. Иваново, 153000, РФ

e-mail: kuznetsov@ips.rssi.ru

DOI: 10.31044/1813-7016-2019-0-3-16-22

Статья поступила в редакцию 26.10.2018

После доработки 26.10.2018

Принята к публикации 26.10.2018

Методом отражательной эллипсометрии исследована адсорбция 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина на поверхности серебра. В боратном буферном растворе (рН = 7,4) при  $E = 0,2$  В на серебряном электроде свободная энергия адсорбции составляет 47,2 кДж/моль, что указывает на хемосорбцию порфирина. Этот вывод подтвержден данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что плоские молекулы порфирина располагаются наклонно по отношению к поверхности серебра под углом менее 30°. Толщина адсорбционного слоя не превышает 1 нм.

**Ключевые слова:** 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфин, адсорбция, эллипсометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Явление адсорбции макрогетероциклических соединений из растворов на поверхности твердых тел лежит в основе разнообразных химических процессов. Интерес к нему определяется необходимостью решения ряда практических задач.

В работах [1, 2] установлено, что порфирины, фталоцианины и их координационные соединения, введенные в стандартные электролиты никелирования и гальванического осаждения сплавов Ni-Co и Ni-Fe, существенным образом улучшают качество покрытий. Малые добавки

(0,5—50 мг/л) макрогетероциклов в 2,0—2,5 раза снижают уровень шероховатости покрытий, увеличивают их однородность, микротвердость, многократно снижают пористость и внутренние напряжения. Рассеивающая способность электролитов увеличивается в среднем в 2 раза. 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфин, дейтеропорфирин-IX, 5,10,15,20-тетраакис(N-метилпиридил-4')порфин тетратозилат и тетра-4-сульфофталоцианин являются блескообразующими добавками. Введение их в состав стандартного сульфатного электролита никелирования увеличивает отражательную способность покрытия до 80%. Изменение морфологии поверхности никелевого покрытия, по-видимому, обусловлено высокой адсорбционной способностью макрогетероциклических соединений. Это показано в [3] на примере тетратозилата 5,10,15,20-тетраакис(N-метилпиридил-4')порфина.

В работе [4] установлено, что 2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирин IX (димегин) способен стабилизировать пассивное состояние меди в хлоридсодержащих растворах при концентрации 10 мкмоль/л (~7 мг/л), что почти в 50 раз меньше, чем концентрация стандартного депассиватора — 1,2,3-бензотриазола (БТА).

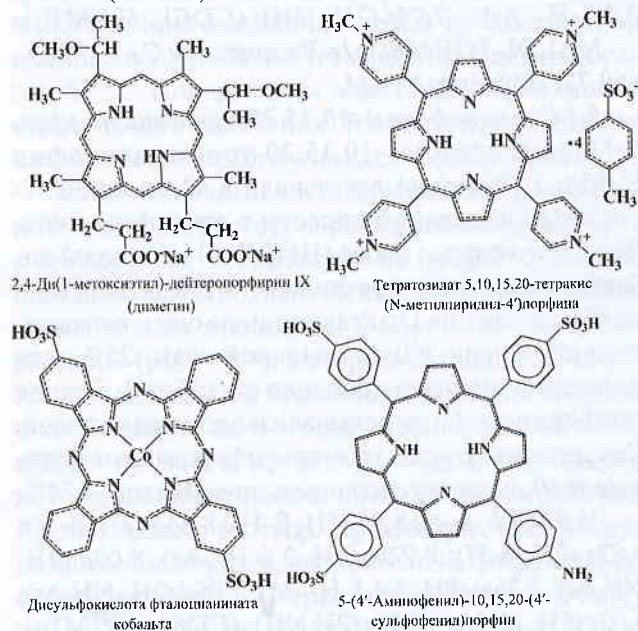
В работах [5, 6] электрохимические исследования на стали Ст3, показали, что добавка димегина

\* Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ проекта 4.7305.2017/8).

(до 30 мкмоль/л) в хлоридно-буферный раствор снижает плотность тока пассивации стали Ст3, увеличивая потенциал питтингообразования. Адсорбируясь на поверхности электрода, димегин способен улучшать защитное действие другого ингибитора коррозии — БТА.

В работах [7, 8] показано, что при введении в электролит анодирования титана добавки дисульфокислоты фталоцианината кобальта образуется оксидный слой, обладающий повышенными значениями фото-ЭДС. Пленки диоксида титана из растворов, содержащих фталоцианинат кобальта, могут применяться в фотокатализе.

В настоящей работе исследована адсорбция 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина (в дальнейшем порфина) на поверхности серебра методами отражательной эллипсометрии (ОЭ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).



ОЭ позволяет измерить и проанализировать различия параметров поляризации плоскополяризованного светового потока, падающего под углом  $\varphi$  на границу двух однородных сред с разными оптическими свойствами и разделяющегося на две волны: проходящую во вторую среду (преломляющуюся) и отраженную. При отражении света от зеркальной поверхности компоненты электрического вектора световой волны параллельные плоскости падения и перпендикулярные к ней меняют не только величину, но и фазу при любом угле падения. ОЭ позволяет определить эти изменения. Известно [9], что эллипсометрический эксперимент сводится к измерению угла сдвига фаз  $\Delta$  и угла поляризации света  $\psi$ , отраженного

от поверхности электрода, и основное уравнение эллипсометрии имеет вид:

$$\operatorname{tg} \psi \exp(i\Delta) = f(N_{\text{среда}}, N_{\text{мет}}, N_{\text{пл}}, \varphi, \lambda, d), \quad (1)$$

где  $N$  — комплексный показатель преломления соответственно среды, металла и пленки на его поверхности;  $\varphi$  — угол падения;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $d$  — толщина пленки, образованной на металле.

При условии, что образующийся адсорбционный слой на поверхности металла непоглощающий и толщина его не превышает 10 нм, для определения толщины адсорбционного слоя можно применить уравнение Друде [10]:

$$d = -\alpha\delta\Delta = -\alpha(\Delta - \Delta_0), \quad (2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности;  $\Delta_0$  — начальное значение эллипсометрического угла (до введения адсорбата);  $\Delta$  — текущее значение угла, измеренное при росте пленки.

Максимальная величина угла  $\Delta$  соответствует «чистой» поверхности, т.е. поверхности без пленки. Следовательно, при  $\delta\Delta < 0$  наблюдается рост пленки, а при  $\delta\Delta > 0$  пленка становится тоньше. Если в первом случае такие изменения  $\Delta$  указывают на адсорбцию, то во втором — на десорбцию. С учетом предположения, что степень заполнения поверхности адсорбатом ( $\theta$ ) пропорциональна  $\delta\Delta$ , уравнение (2) приобретает вид:

$$\theta = -\beta(\Delta - \Delta_0) = -\beta\delta\Delta, \quad (3)$$

где  $\beta$  — коэффициент пропорциональности.

Это дает возможность построить изотерму адсорбции и оценить ее стандартную свободную энергию ( $-\Delta G_a^0$ ).

Основные предположения при интерпретации эллипсометрических измерений для измерения адсорбции обоснованы в работах [11, 12]. Это:

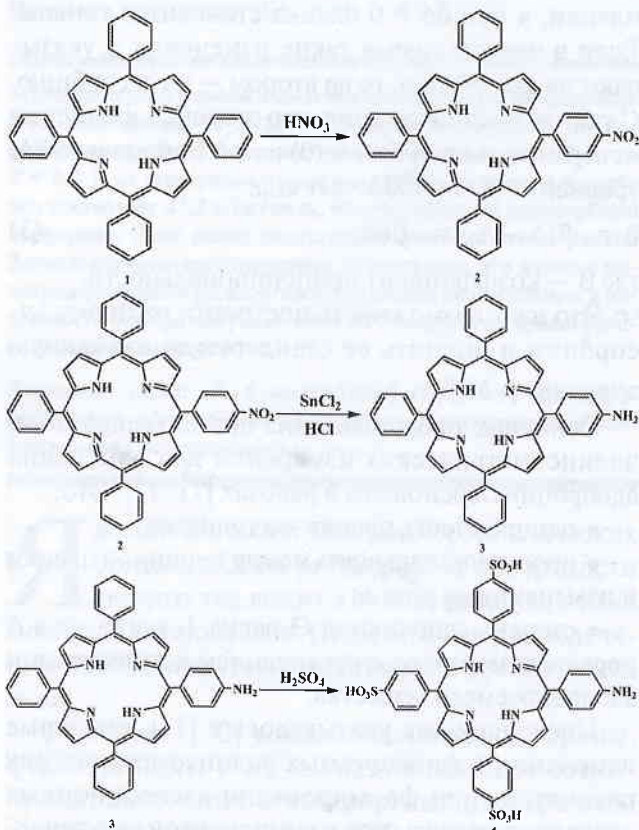
- однородность пленки по толщине;
- пропорциональность между толщиной пленки и изменениями угла  $\Delta$ ;
- степень заполнения  $\theta$  равна 1, когда угол  $\Delta$  перестает меняться с увеличением концентрации адсорбируемого вещества.

Поскольку, как указывалось в [13], основные изменения в фиксируемых эллипсометрических параметрах при формировании адсорбционных слоев следует связывать с компонентой электрического вектора световой волны, перпендикулярной плоскости падения, то естественно ожидать  $\delta\Delta < 0$  в рассматриваемых случаях, что и наблюдается при измерениях. Коэффициент пропорциональности  $\beta$  определяется из экспериментальной

привязки зависимости (3) к конкретно выбираемой изотерме адсорбции. Предложенная в [14] гипотеза о наличии на поверхности меди локальных центров, на которых может происходить хемосорбция вводимых в исходную буферную среду молекул или солей, в том числе при вытеснении с поверхности адсорбированных молекул кислорода и гидроксидов, фактически означает введение представления об энергетической гетерогенности поверхности. Эти представления можно перенести и на поверхность Ag. Именно поэтому наиболее естественным оказывается принятие в качестве изотермы адсорбции для используемых ингибиторов логарифмической изотермы Тёмкина. Эллипсометрический метод позволяет изучать *in situ* процессы адсорбции органических соединений, кинетику и характер роста пленок на поверхности металлов при разных потенциалах.

### Методика эксперимента

5-(4'-аминофенил)-трис-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфин (далее порфирин) получен в результате многостадийного синтеза:



Тетрафенилпорфин (1) нитровали 100%-ной азотной кислотой в хлороформе до мононитрофенилпорфина (2). Последующим его восстановлением дигидратом хлорида олова (II) в соляной кислоте получен соответствующий аминопорфин

рин (3). Его сульфирование в концентрированной серной кислоте привело к искомому порфирину.

**5-(4'-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин.** Тетрафенилпорфин (2,0 г, 3,25 ммоль) растворяли в 300 мл хлороформа в атмосфере аргона. Красную дымящую азотную кислоту (3,4 г, 54 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору порфина при 0–5 °С через капельную воронку с противодавлением в течение 2 ч. Реакцию контролировали через определенные интервалы времени при помощи ТСХ, чтобы обеспечить полную конверсию исходного порфина.

Темно-зеленый раствор промывали 5 раз водой по 300 мл и сушили над сульфатом натрия. Раствор концентрировали и хроматографировали на силикагеле 60, элюируя хлороформом. Выход — 55%.

<sup>1</sup>H ЯМР δ, м. д.: 8,86d (2H, β-H); 8,85s (4H, β-H); 8,69d (2H, β-H); 8,54d (2H, NO<sub>2</sub>Ar); 8,31d (2H, NO<sub>2</sub>Ar); 8,19m (6H, 2,6-H—Ar); 7,71m (9H, 3,4,5-H—Ar); –2,74s (2H, NH); (CDCl<sub>3</sub>, 500 МГц)

MALDI-TOF MS: *m/z*. Рассчитано: C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, 659,73. Найдено: 659,34.

**5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин.** 5-(4'-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин (2,50 г, 3,79 ммоль) растворяли в 80 мл концентрированной соляной кислоты в атмосфере азота. Дигидрат хлорида олова (II) (2,6 г, 11,5 ммоль) добавляли к раствору и реакционную смесь нагревали до 65 °С в течение 1 ч. Реакционную смесь охлаждали и добавляли 300 мл холодной воды, 25%-ным раствором аммиака доводили до pH = 8. Осадок порфина отфильтровывали и промывали водой. Высушенный осадок хроматографировали на силикагеле 60, элюируя дихлорметаном. Выход — 74%.

<sup>1</sup>H ЯМР δ, м. д.: 8,95 (2H, β-H); 8,84d (2H, β-H); 8,83s (2H, β-H); 8,22m (6H, 2,6-H—Ar); 8,00d (2H, NH<sub>2</sub>Ar); 7,76m (9H, 3,4,5-H—Ar); 7,06d (2H, NH<sub>2</sub>Ar); 4,02s (2H, NH<sub>2</sub>); –2,73s (2H NH); (CDCl<sub>3</sub>, 500 МГц).

ЭСП: λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 648(3,98), 592(3,98), 554(4,18), 517(4,42), 421(5,89) (CHCl<sub>3</sub>).

MALDI-TOF MS: *m/z*. Рассчитано: C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, 629,75. Найдено: 629,34.

**5-(4'-аминофенил)-трис-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфин.** 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин 900 мг (1,43 ммоль) растворяли в 40 мл серной кислоты (98%) и нагревали при перемешивании до 70 °С в течение 2 дней. Раствор перемешивали в атмосфере азота в течение еще 3 дней при 25 °С и затем выливали в 200 мл холодной воды при перемешивании. Темно-зеленую суспензию центрифугировали, фильтровали и промывали 4 раза водой порциями по 200 мл до отсутствия помутнения раствора хлорида бария. Порфирин

растворяли в 25%-ном растворе аммиака, упаривали и высушивали в вакууме. Выход: 92%.

<sup>1</sup>H ЯМР δ, м. д.: 8,94d (2H, β-H); 8,81s (4H, β-H); 8,82d (2H, β-H); 8,17d (6H, в кольцах с SO<sub>3</sub>-группой); 8,03d (6H, в кольцах с SO<sub>3</sub>-группой); 7,88d (2H, в кольцах с NH<sub>2</sub>-группой); 7,26s (4H, аммоний); 7,13d (2H, в кольцах с NH<sub>2</sub>-группой); 7,01s (4H, аммоний); 3,33bs (2H, в NH<sub>2</sub>); -2,90bs (2H, NH) (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 МГц).

<sup>1</sup>H ЯМР снят для аммонийной соли 5-(4'-аминофенил)-трис-10,15,20-(4'-сульфофенил порфина).

ЭСР: λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 414 (4,99), 654(3,26), 568(3,56), 525(3,55) (натрий-фосфатный буфер).

MALDI-TOF MS: *m/z*. Рассчитано для C<sub>44</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub> — 869,13; найдено: 869,48.

Измерения адсорбции проводили на ручном эллипсомере фирмы Rudolph Research в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и эллипсометрических исследований. Источник излучения — гелий-неоновый лазер с длиной волны 640 нм, угол падения света на образец 68,5°. Поверхность электрода вертикальна относительно дна ячейки. Точность в определении эллипсометрического угла сдвига фаз Δ равна 0,05°.

Химическая активность серебра мала. При обычной температуре серебро не взаимодействует с кислородом, т.е. электрод не покрыт оксидной пленкой. Электрохимические и адсорбционные исследования проводили в боратном буферном растворе (рН = 7,4), который готовили из перекристаллизованной буры марки «х.ч.», ортоборной кислоты марки «х.ч.» и бидистиллированной воды, при  $E = 0,2$  В (н. в. э.). Этот потенциал был выбран потому, что он близок к потенциалу погружения Ag-электрода в раствор. Ag-электрод шлифовали на наждачной бумаге, полировали на фетре взвесью оксида алюминия. Перед помещением в ячейку его промывали дистиллированной водой. Капля воды удерживалась на поверхности серебра, т.е. на обезжиренном электроде. Для стандартизации поверхности электрода проводили несколько раз циклирование между  $E = -0,6$  и 0,2 В. При  $E = 0,2$  В угол Δ через 30—40 мин переставал меняться. Постоянство этого параметра позволяет проводить изучение адсорбции на стабильной поверхности электрода. Для этого после стабилизации поверхности в раствор вводили концентрат порфина и фиксировали изменения эллипсометрических углов во времени для каждого значения концентрации. При построении функции эллипсометрических параметров от концентрации адсорбирующегося реагента (*c*) использовали значение угла Δ, постоянное во времени.

Для исследований методом РФЭС серебряный образец перед экспериментом шлифовали наждачной бумагой (1000, 2500), доводили до зеркального блеска алмазным порошком, отмывали проточной дистиллированной водой, а затем дистиллированной водой в ультразвуковой ванне. После выдержки в боратном буфере или водном растворе при рН 6,7 и 9,8, содержащих 5 мкмоль/л порфина, образец подвергали такой же отмывке.

РФЭС-спектры поверхностных слоев регистрировали на спектрометре OMICRON ESCA+. Давление в камере анализатора поддерживалось не выше  $8 \cdot 10^{-10}$  мБар, источником излучения служил Al-анод (энергия излучения 1486,6 эВ и мощность 250 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Для учета зарядки образцов положение РФЭС-пиков стандартизировали по пику C1s углеводородных примесей из атмосферы, энергия связи  $E_{св}$  которого принята равной 285,0 эВ. Разложение спектров на составляющие проводили после вычитания фона, определенного по методу Ширли [15, 16]. Положение пика определяли с точностью ±0,1 эВ. Соотношения элементов вычисляли, используя интегральные интенсивности под пиками с учетом сечений фотоионизации σ соответствующих электронных оболочек [17]. Используя интегральные интенсивности пиков при помощи программы MultiQuant [18], рассчитаны толщины слоев, формируемых на поверхности с учетом средней длины свободного пробега электронов λ, определенной по формуле Камсона и Сиха [19].

Для исследования количественного и качественного состава пленок, формирующихся на поверхности металлических образцов в присутствии порфирина, были проанализированы спектры C1s, N1s, O1s, S2p, Ag3d, AgMNN. Спектры обрабатывались программой Unifit© 2009. На адсорбцию порфина на поверхности серебра указывает наличие пиков на спектре S2p и сложного спектра азота N1s.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

По данным квантово-химического расчета методом РМЗ (рис. 1), молекула порфина имеет плоскую структуру с бензольными фрагментами, расположенными практически перпендикулярно по отношению к ароматическому ядру порфина. Это предполагает плоское расположение молекулы на поверхности серебра. С учетом Ван-дер-Ваальсовых размеров молекулы ее «толщина» составляет ~0,5 нм.

Измерениями на воздухе определен комплексный показатель преломления серебра. Он равен 0,97—3,64i.

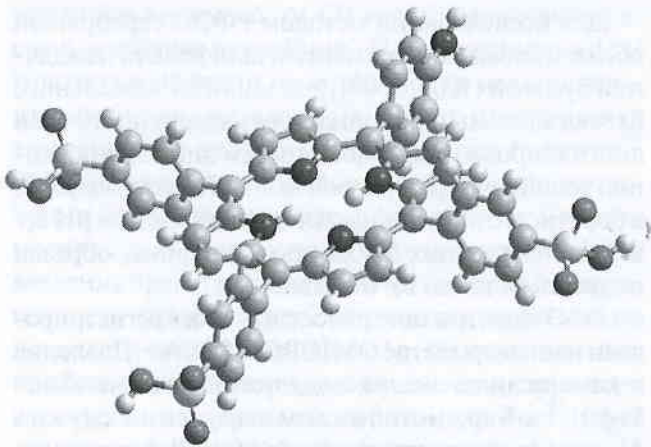


Рис. 1. Структурная формула 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина

На рис. 2 приведена изотерма изменения эллипсометрического угла  $\Delta$  при добавлении порфина в раствор. Пунктиром обозначен предполагаемый монослой (выход на плато). Этому условному монослою соответствуют изменения  $|\delta\Delta| = 0,50 - 0,55^\circ$ .

На основании этих измерений рассчитана изотерма адсорбции порфина (рис. 3), на которой представлены экспериментальная линия и теоретическая для  $f = 1,6$ . В области средних заполнений они совпадают. Выход на плато соответствует  $\Theta = 1$ . В области средних заполнений поверхности величина  $\Theta$  пропорциональна  $\lg C$ , следовательно, экспериментальные данные адекватно описываются логарифмической изотермой Темкина:

$$\Theta = 1/f[\ln(Bc)], \quad (4)$$

где  $f$  — величина, характеризующая фактор энергетической неоднородности поверхности;  $B$  — адсорбционная постоянная, связанная со свободной

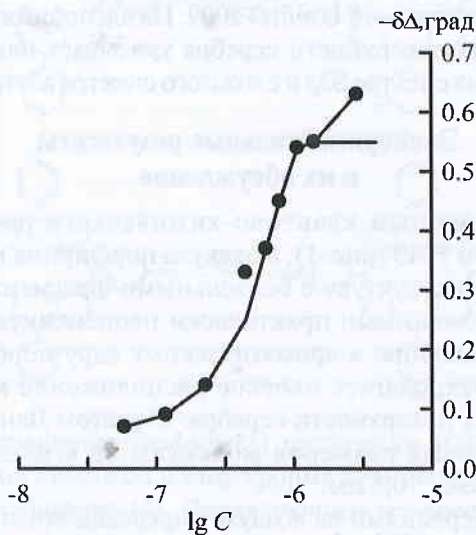


Рис. 2. Изотерма изменения эллипсометрического угла  $\Delta$  при добавлении порфина в раствор

энергией адсорбции  $(-\Delta G_a^0)$  соотношением  $B = \exp[-(\Delta G_a^0)/RT]/55,5$ .

Величину  $B$  определяли графически. Для этого изотерму адсорбции спрямляли в координатах  $\ln c - \Theta$ . Пересечение с осью  $\ln C$  дает значение  $\ln B$ . Величину  $(-\Delta G_a^0)$  рассчитывали по приведенной выше формуле. Ошибка в определении не более 5%. Для адсорбции порфина получили:  $\ln B = 15,35$  (л/моль);  $f = 1,6$  и  $(-\Delta G_a^0) = 47,2$  кДж/моль, что позволяет предположить его хемосорбцию на серебряном электроде.

Формирование хемосорбционного слоя на серебре в растворе порфина подтверждают также результаты измерения кинетики адсорбции. На рис. 4 слева приведено изменение угла  $\Delta$  от времени при концентрации порфина в растворе 7,4 мкмоль/л. На рис. 4 справа эта зависимость перестроена в координатах  $\Theta - \ln \tau$ . Эта зависимость хорошо описывается уравнением Рогинского—Зельдовича [20]:

$$\Theta = (1/b) \ln[(k/b)\tau], \quad (5)$$

где  $\tau$  — время;  $b$  и  $k$  — константы.

Экспериментальные точки хорошо ложатся на одну прямую. Расчет показывает, что  $b = 5,3$ , а  $k = 5,65 \text{ мин}^{-1}$ . Возможность описания кинетики адсорбции адсорбата по этому уравнению указывает на медленный, логарифмический рост заполнения поверхности серебра во времени. Это отражает кинетические затруднения процесса сорбции последующих порций адсорбата из-за роста энергии активации при энергетической неоднородности

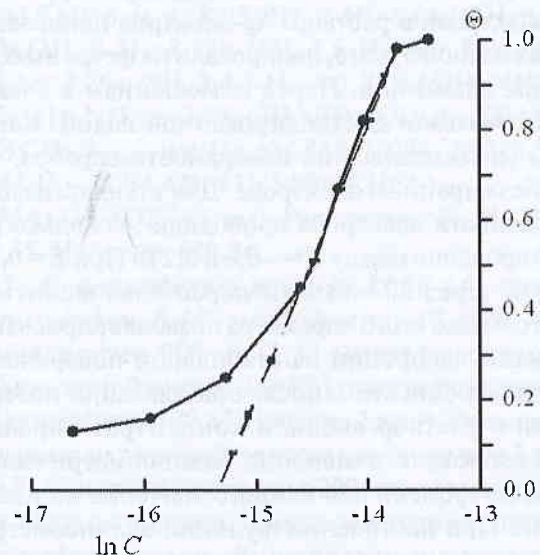


Рис. 3. Изотерма адсорбции порфина: экспериментальная кривая и теоретическая изотерма (пунктир), построенная для  $f = 1,6$

поверхности, когда сорбция начинается с заполнения центров с наименьшей энергией активации.

Согласно данным РФЭ-спектр азота порошка порфирина (рис. 5) может быть разложен на три пика, которые обусловлены азотом группы  $\text{NH}_2$  — (400,7 эВ), и два пика одинаковой интенсивности — протонированные (401,4 эВ) и непротонированные (399,8 эВ) атомы азота порфиринового кольца. Такое расположение пиков подтверждается квантово-механическими расчетами полуэмпирическим методом РМ3. На рис. 5 рассчитанные заряды

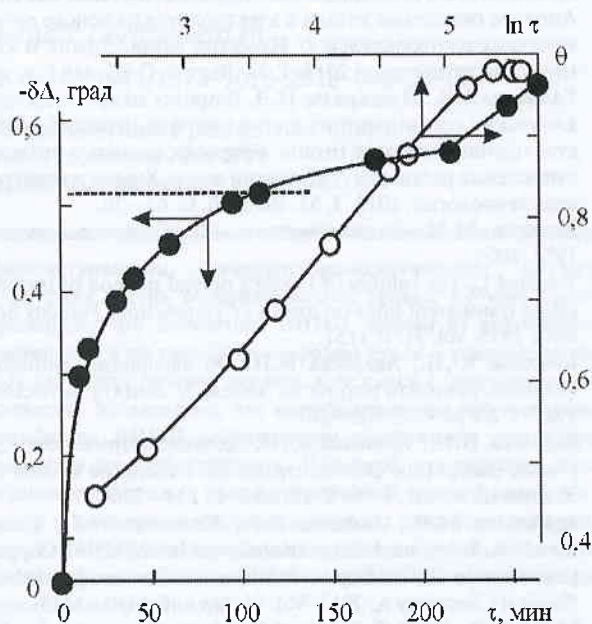


Рис. 4. Кинетика изменения угла  $\Delta$  (слева) и степени заполнения поверхности серебра  $\Theta$  (справа) при адсорбции порфина из раствора ( $c = 7,4$  мкмоль/л)

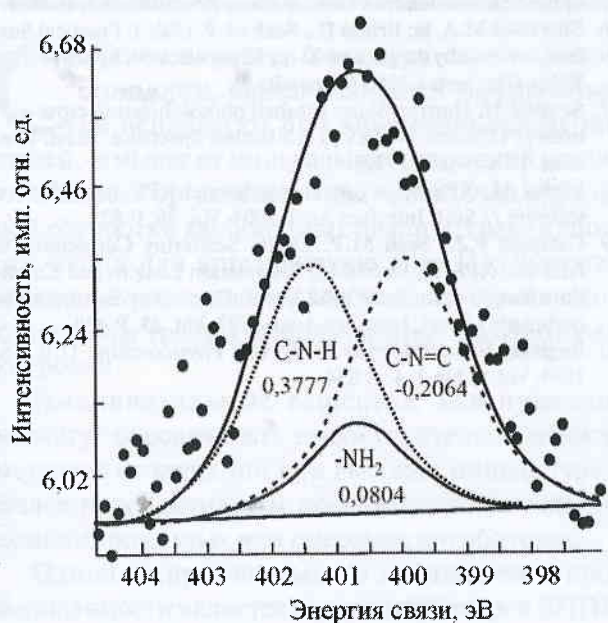


Рис. 5. Спектр N1s порошка

на атомах азота указаны под соответствующими пиками.

При выдерживании образцов в водных растворах, содержащих 5 мкмоль порфина, от 1 до 24 ч с последующей отмывкой в ультразвуковой ванне на поверхности серебра обнаруживается сложный спектр азота (рис. 6), в котором присутствует также пик, обусловленный адсорбированным азотом из воздуха. Следует подчеркнуть, что Оже-спектр AgMNN соответствует металлическому состоянию серебра. Можно отметить, что отличий в спектрах при выдержке в водных растворах с рН 6,7 и 9,8, а также в боратном буфере с рН = 7,4 не наблюдается. Таким образом, данные РФЭС подтверждают вывод об адсорбции порфина на поверхности металлического серебра.

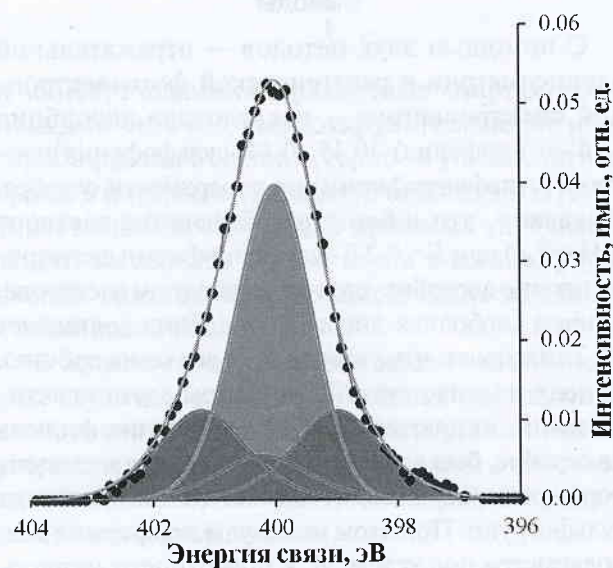


Рис. 6. Спектр N1s на поверхности серебра

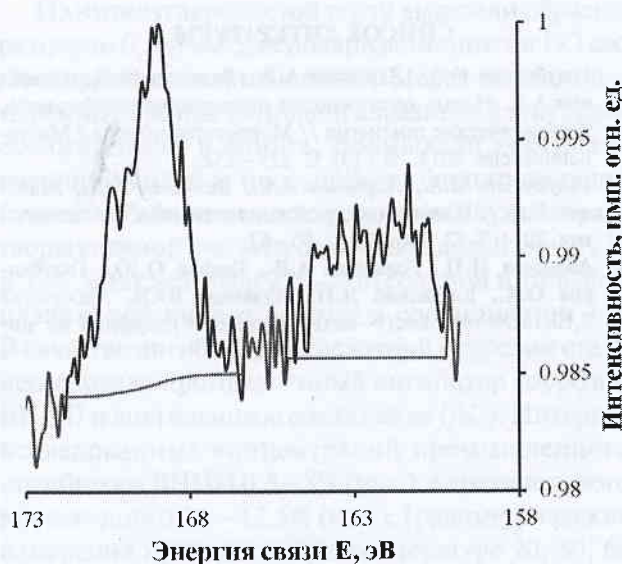


Рис. 7. Спектр S2p-электронов

В спектре серы S2p адсорбированного порфина наблюдаются два пика, из которых второй (162,3 эВ), предположительно, обусловлен окислением серебра, но скорее всего, разложением порфина под действием рентгеновского луча (рис. 7).

Из полученных площадей интегральных интенсивностей под пиками с помощью программы XPS MultiQuant рассчитали толщину слоя адсорбированного порфина, которая не превышает 1 нм. Поскольку данные ОЭ однозначно указывают на монослойное покрытие серебра при указанной концентрации порфина, это означает, что его молекулы адсорбируются на серебре за счет хемосорбции и наклонены по отношению к поверхности под углом не более 30°.

### Выводы

С помощью двух методов — отражательной эллипсометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии — исследована адсорбция 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина (сульфопорфирин) на поверхности серебра. Показано, что в боратном буферном растворе (рН = 7,4) при  $E = 0,2$  В сульфопорфирин достаточно прочно адсорбируется на серебряном электроде, причем свободная энергия адсорбции составляет 47,2 кДж/моль, что указывает на его хемосорбцию. Исходя из того, что РФЭ-спектры азота практически не меняются при адсорбции порфина на серебре, был сделан вывод о том, что молекулы порфина удерживаются за счет атомов кислорода сульфогрупп. При этом молекулы порфина располагаются под углом 30° к поверхности металла. Толщина адсорбционного слоя не превышает 1 нм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С. Новые возможности применения порфиринов. Гальванические покрытия // Макрогетероциклы / Macroheterocycles. 2014. № 7 (3). С. 225—232.
2. Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Майзлиш В.Е. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 60—62.
3. Андреева Н.П., Ларионов А.В., Графов О.Ю., Голубчиков О.А., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. Адсорбция 5,10,15,20-тетраakis(N-метилпиридил-4')порфина на поверхности никеля из водного раствора // Коррозии: материалы, защита. 2016. № 10. С. 22—29.
4. Kuznetsov Yu.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazan-sky L.P. Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions // Corros. Sci. 2015. Vol. 100. P. 535—543.
5. Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Соловьева А.Б. Адсорбция димегина на железе и низкоуглеродистой стали из нейтральных водных растворов // Коррозии: материалы, защита. 2013. № 8. С. 19—26.
6. Кузнецов Ю.И., Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Соловьева А.Б. Модификация димегином поверхности железа и адсорбция на ней 1,2,3-бензотриазола // Коррозии: материалы и защита. 2010. № 3. С. 1—5.
7. Балмасов А.В., Инасаридзе Н.Л., Ильин А.А., Цыбина В.М. Анодное окисление титана в электролитах на основе органических растворителей // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 45—48.
8. Балмасов А.В., Инасаридзе Н.Л. Влияние макрогетероциклических соединений на фотоэлектрохимические свойства пленок диоксида титана, сформированных в этиленгликолевых растворах // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 67—70.
9. Горшков М.М. Эллипсометрия. М.: Советское радио, 1974. 200 с.
10. Tronsted L. The validity of Drude's optical method of investigating transparent films on metals // Transactions Faraday Society. 1935. Vol. 31. P. 1151.
11. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Об адсорбции анионов фенилантранилата натрия на железе // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 4. С. 601—607.
12. Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. Эллипсометрическое изучение адсорбции фенилантранилат-аниона на железе // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 2. С. 214—220.
13. Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kuznetsov Yu.I., Timashev S.F. Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Buffer Borate Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. No 8. P. 1410—1417.
14. Muller R.H., Smith C.G. Use of film-formation models for the interpretation of ellipsometer observations // Surface Science. 1980. Vol. 96. P. 375—400.
15. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. 1972. B 5. P. 4709.
16. Sherwood M.A. in: Briggs D., Seah M.P. (Eds.). Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Wiley, Chichester, 1983 (Appendix 3).
17. Scofield H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. Vol. 8. P. 129.
18. Mohai M. XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software // Surf. Interface Anal. 2004. Vol. 36. P. 828.
19. Cumpson P.J., Seah M.P. Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer / Substrate Experiments // Surf. Interface Anal. 1997. Vol. 25. P. 430.
20. Roginsky S.Z., Zeldovich Ja. // Acta Physico-chim. U.R.S.S. 1934. Vol. 1. No 3, 4. P. 554.