

Научно-исследовательский журнал «**Chemical Bulletin**»
<https://cb-journal.ru>
2024, Том 7, № 2 / 2024, Vol. 7, Iss. 2 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>
Научная статья / Original article
УДК 544.72
DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-2-13-25

Электрофильно-нуклеофильные и гидрофобные свойства поверхностно-модифицированных металлов

¹ Сырков А.Г.,

¹ Кабиров В.Р.,

¹ Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,

* Ответственный автор E-mail: virt096@gmail.com

Аннотация: разработанный в Санкт-Петербургском горном университете метод наслаждания разно-размерных молекул аммониевых и кремнийорганических соединений на металлах – перспективный способ гидрофобизации и стабилизации поверхностных свойств дисперсных металлических материалов. Проведено сравнение гидрофобности образцов на основе порошка меди марки ПМС-1, обработанных в парах модификаторов в смесевом или последовательном режимах. Для физико-химического обоснования механизма гидрофобизации поверхности проведено квантово-химическое моделирование и оценка электрофильно-нуклеофильных свойств изолированных молекул модификаторов в программном комплексе HyperChem, а также их адсорбционного взаимодействия с кластерной модельной поверхностью в программном комплексе Gaussian 09. Установлено, что значения энергии адсорбции лежат в диапазоне 64–127 кДж/моль, что соответствует химическому взаимодействию молекул этилгидридосилоксана и четвертичных соединений аммония (ЧСА) с металлом. Установлено, что образцы, содержащие в поверхностном слое металла модификаторы с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами характеризуются лучшей гидрофобностью, а также меньшим количеством гидрофильных центров поверхности. Также, установлена ключевая роль ЧСА в гидрофобизации поверхности за счет обеспечения более сильного гетероатомного взаимодействия с металлической поверхностью и формирования подготовительного ЧСА-подслоя для структурно подобных функциональных групп.

Ключевые слова: электрофильно-нуклеофильные свойства, дисперсные металлы, порошок меди, поверхностное модифицирование, четвертичные аммониевые соединения, квантово-химическое моделирование, гидрофобность

Для цитирования: Сырков А.Г., Кабиров В.Р. Электрофильно-нуклеофильные и гидрофобные свойства поверхностью-модифицированных металлов // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 2. С. 13 – 25. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-2-13-25

Поступила в редакцию: 13 марта 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 14 мая 2024 г.; Принята к публикации: 20 июня 2024 г.

Electrophilic-nucleophilic and hydrophobic properties of surface-modified metals

¹Syrkov A.G.,

¹Kabirov V.R.,

¹Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University,

* Corresponding author E-mail: virt096@gmail.com

Abstract: the method of layering different-sized molecules of ammonium and organosilicon compounds on metals, developed at the St. Petersburg Mining University, is a promising method for hydrophobization and stabilization of the surface properties of dispersed metal materials. A comparison was made of the hydrophobicity of samples based on PMS-1 copper powder processed in pairs of modifiers in mixed or sequential modes. To provide a physicochemical substantiation of the mechanism of surface hydrophobization, quantum chemical modeling and assessment of the electrophilic-nucleophilic properties of isolated modifier molecules in the HyperChem software package, as well as their adsorption interaction with a cluster model surface in the Gaussian 09 software package, were carried out. It was established that the adsorption energy values lie in range 64–127 kJ/mol, which corresponds to the chemical interaction of ethylhydride siloxane molecules and quaternary ammonium compounds (QAC) with the metal. It has been established that samples containing modifiers with different electrophilic-nucleophilic properties in the surface layer of the metal are characterized by better hydrophobicity. Also, the key role of QAC in the hydrophobization of the surface has been established by providing a stronger heteroatomic interaction with the metal surface and the formation of a preparatory QAC sublayer for structurally similar functional groups.

Keywords: electrophilic-nucleophilic properties, dispersed metals, copper powder, surface modification, quaternary ammonium compounds, quantum chemical modeling, hydrophobicity

For citation: Syrkov A.G., Kabirov V.R. Electrophilic-nucleophilic and hydrophobic properties of surface-modified metals. Chemical Bulletin. 2024. 7 (2). P. 13 – 25. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-2-13-25

The article was submitted: March 13, 2023; Approved after reviewing: May 14, 2024; Accepted for publication: June 20, 2024.

Введение

Улучшение гидрофобных свойств поверхности металлов за счет создания тончайших защитных пленок является актуальной проблемой разработки современных дисперсных металлических материалов с длительным сроком эксплуатации. На сегодняшний день одним из способов получения названных металлических материалов является разработанный в Санкт-Петербургском горном университете метод наслаждения разноразмерных молекул на металлах (патент РФ № 2425910) [1, 2]. В рамках предыдущих экспериментальных исследований [2-4], установлено, что поверхностное модифицирование промышленно-выпускаемых металлических порошков аммониевыми и кремнийорганическими соединениями позволяет обеспечить эффект усиления водоотталкивающих (до 42% по сравнению с исходной поверхностью металла) и антифрикционных свойств в составе индустриального масла (в разы по сравнению с исходным маслом без присадок). В качестве модификаторов поверхности дисперсных металлов ($M=Al, Ni, Fe$ и др.) используют препараты на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) – триамон (T) и алкамон (A) и этилгидридрид силоксана – ГКЖ-94 [1-3]. Важно отметить, что названные вещества находят применение в промышленности: триамон и алкамон – в качестве антистатика и смягчителя в текстильной промышленности, а ГКЖ-94 для гидрофобизации бетона, кирпича и камня при нанесении из раствора.

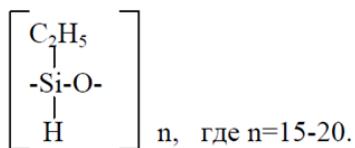
Установление ключевых физико-химических закономерностей вида «синтез-состав-строение-свойства» для названных поверхностно-

модифицированных металлов [5-7], а также обоснование эффектов усиления гидрофобности металлической поверхности образцов возможно за счет применения современных методов квантово-химического моделирования. Целью данного исследования является формирования аспектов физико-химического обоснования эффекта гидрофобизации поверхности дисперсных металлов путем анализа электрофильно-нуклеофильных свойств молекул модификаторов, определение аспектов их адсорбционного взаимодействия с модельной поверхностью металлов методами квантово-химического моделирования.

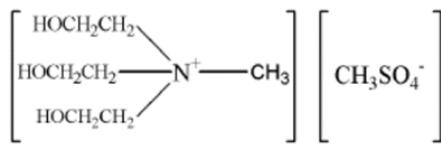
Материалы и методы исследований

Исходным металлом-подложкой являлся дисперсный медный порошок марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009). Модификация поверхности осуществлялась при комнатной температуре парами алкамона (ГОСТ 10106-75) и (или) триамона (ТУ 6-14-1059-83), а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГКЖ) по методике, описанной в работах [1, 2]. Образцы получали обработкой только одним модификатором, в смеси паров A и T (1:1) и путем последовательного нанесения с соответствующим обозначениями: Cu/T, Cu/(A+T), Cu/T/A.

Химические формулы активного вещества триамона и ГКЖ-94 в парах в условиях синтеза изображены на рис. 1. Важно отметить, что алкамон обладает значительно большим углеводородным радикалом C_{17} , по сравнению с триамоном, и отвечает следующей формуле $[C_nH_{2n+1}OCH_2N^+(CH_3)(C_2H_5)_2][CH_3SO_4^-]$, где $n=16-18$.



(а)



(б)

Рис. 1. Химическая формула активного вещества модификаторов в парах в условиях синтеза: ГКЖ-94 (а) и Триамон (б).

Fig. 1. Chemical formula of the active substance of the modifiers in pairs under synthesis conditions: GKZh-94 (a) and Triamon (b).

Гидрофобность образцов оценивали по удельной адсорбции паров воды (г/г) в эксикаторе с точностью 10^{-4} г. при парциальном давлении паров близком к единице. Адсорбционное взаимодействие молекул воды регистрировалось пиком энергии связи $532,5 \pm 0,1$ эВ на рентгенофотоэлектронных спектрах [3].

Электрофильно-нуклеофильные свойства изолированных молекул изучались на основе решения уравнения Шредингера полуэмпирическим методом MNDO в программном комплексе HyperChem по методике, описанной в литературных источниках [8-9].

Квантово-химическое моделирование поверхностного модифицирования металлов проводилось с помощью программ GAUSSIAN-09 и GAUSSVIEW [10-12]. Применялся метод функциональной плотности с использованием функционала B3LYP [13-15]. Стандартный валентно-расщеплённый базисный набор - 6-31G(d,p). Для атомов Cu использовался псевдопотенциал LANL2DZ и базисный набор (D95 (d,p)) [16, 17]. Для оценки заряда на адсорбате использовали метод малликовского анализа заселенностей орбиталей [18-20]. Моделирование проводилось для условий системы при $T = 0$ К. Для изучения взаи-

модействия молекул с поверхностью порошка дисперсной меди, смоделирован фрагмент поверхности в виде кластера отдельных атомов. Кластерная модель изучения адсорбционного взаимодействия, находит широкое распространение при проведении квантово-химических расчетов адсорбционного взаимодействия, в т.ч. металлов IV-подгруппы, и доказала свою репрезентативность [20-22]. Модель адсорбционной поверхности представлена гранью (111), изображенной на рис. 2. Кластер состоит из 18 атомов: 12 в верхнем слое и 6 в нижнем. Межатомное расстояние $R(\text{Cu}-\text{Cu})$ в кластере принимались равными расстояниям в компактных металлах и составляло 255,6 пм, и в ходе расчета не оптимизировались [23, 24]. По данным научных трудов [25-27] в которых исследовались процессы адсорбции на металлах IV-подгруппы (Cu, Ag, Au) на различных кластерах (001, 011, 111), грань Me (111) менее склонна к изменениям вследствие ее большей термодинамической устойчивости, а также в ряде случаев она демонстрирует наилучшую сходимость по энергии адсорбции E_{ads} с экспериментальными данными [16, 17, 20]. Таким образом, в расчетах не учитывалось возможное влияние частиц адсорбата на адсорбционную поверхность.

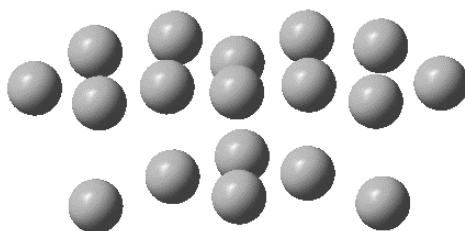


Рис. 2. Изображение модельной поверхности металла в виде кластера меди Cu18 (111).

Fig. 2. Visualization of a model metal surface in the form of a copper cluster Cu18 (111).

Результаты и обсуждения

В рамках предыдущих исследований [1, 2] образцов на основе ПМС-1 установлено, что адсорбция паров воды соответствуют изотермам III типа [28, 29]. В табл. 1 представлен ряд усиления гид-

рофобности образцов при выдержке в парах воды, где a_{cp} (%) соответствует количеству сорбированной воды (Γ) отнесенной к массе навески (m) для серии измерений.

Таблица 1

Значения величины сорбции паров воды ($P_{H2O}/P_S = 0,98 \pm 0,02$) во временном интервале $24 \leq t \leq 216$ ч.

Table 1

Values of water vapor sorption ($P_{H2O}/P_S = 0,98 \pm 0,02$) in the time interval $24 \leq t \leq 216$ h.

Образец	Cu/A/ГКЖ	Cu/T/A	Cu/(A+T)	Cu/A	Cu/ГКЖ	Cu	Cu/T
a_{cp} , %	0,396	0,491	0,507	0,521	0,532	0,534	0,568

Наиболее гидрофобными (наименьшим a_{H2O}) образцами являются образцы обработанные несколькими модификаторами, так самый гидрофобный – образец обработанный в последовательном режиме алкамоном и этилгидридсилоксаном в течении 24 ч. По мнению авторов данной работы, объяснение эффектов формирования гидрофобности поверхности лежит в плоскости различия в электрофильно-нуклеофильных свойствах молекул веществ модификаторов, а также в различиях их гетероатомного взаимодействия с поверхностью.

В первую очередь, методом квантово-химического моделирования определены ключевые

электрофильно-нуклеофильные характеристики изолированных молекул модификаторов (табл. 2). На рис. 3 изображена модель молекулы этилгидридсилоксана (ГКЖ-94), а на рисунке 4 представлено распределение энергий нижней вакантной и высшей заполненной молекулярных орбиталей. Об электрофильно-нуклеофильных свойствах изолированных молекул принято судить по энергия низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Так если она положительна, молекула активного вещества – нуклеофил (ГКЖ-94, алкамон), а если отрицательна – электрофил (алкамон) [30].

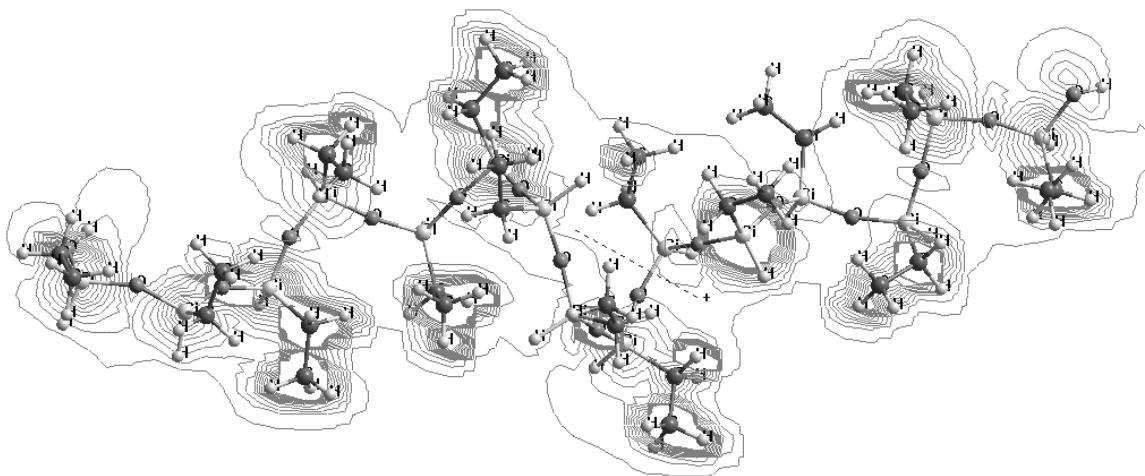


Рис. 3. Модель этилгидридсилоксана ($n=15$) – активного вещества ГКЖ-94: кривыми показано распределение электростатического потенциала, пунктирной линией – направление дипольного момента.

Fig. 3. Model of ethylhydridesiloxane ($n=15$) - the active substance of GKZh-94: the curves show the distribution of the electrostatic potential, the dotted line shows the direction of the dipole moment.

Таблица 2

Электрофильно-нуклеофильные свойства изолированных молекул активных веществ модификаторов.

Table 2

Electrophilic-nucleophilic properties of isolated molecules of active substances of modifiers.

	ГКЖ-94	Алкамон	Триамон
Дипольный момент, Д	3,0	20,2	5,3
Энергия высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО), эВ	2,37	-13,10	-6,21
Энергия низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), эВ	10,10	-1,95	0,38
Потенциал возбуждения молекулы, эВ	7,23	11,15	6,59
Электрофильно-нуклеофильная характеристика	Нуклеофил	Электрофил	Нуклеофил

Из сопоставления табл. 1 и табл. 2 видно, что наибольший гидрофобный эффект достигается (табл. 1), когда в составе поверхностного слоя присутствуют модификаторы с различными нуклеофильно-электрофильными свойствами. Для

образцов, содержащих различные препараты на поверхности металла, донорно-акцепторное взаимодействие ЧСА – подложка, вероятно, усиливается за счет подобного взаимодействия «нуклеофил – электрофил».

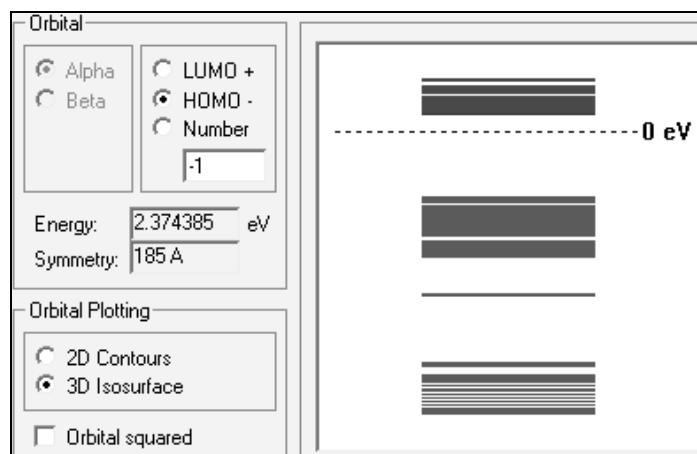


Рис. 4. Визуализация ВЗМО и НВМО молекулы этилгидридсилоксана (ГКЖ-94).

Fig. 4. Visualization of HOMO and LUMO of molecule of ethylhydridesiloxane (GKZh-94).

Наслаивание разноразмерных молекул ЧСА и молекул этилгидридсилоксана можно представить в следующем виде [5, 6, 31]:



Энергия газофазной адсорбции молекул четвертичных соединений аммония (ΔE_{ads}) на незаряженной поверхности вычислялась по следующей формуле:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Me18-модификатор}} - E_{\text{Me18}} - E_{\text{модификатор}},$$

где E_{Me18} , $E_{\text{Me18-модификатор}}$, $E_{\text{модификатор}}$ – полные энергии металлического кластера, поверхностного комплекса с адсорбированным модификатором и изолированной молекулой модификатора, соответственно. Таким образом, энергия адсорбции – это разность полной энергии системы до и после адсорбционного модифицирования.

В табл. 3 приведены результаты квантовохимического моделирования адсорбции изучаемых реагентов (триамон, алкамон, ГКЖ-94) из газовой фазы на поверхности меди, представленной кластером Cu (111), в программных комплексах GAUSSIAN-09 и GAUSSVIEW. Из расчетов, выполненных в рамках данной работы, а также лите-

ратурных данных [16] следует, что для меди характерна адсорбция молекул в положении hollow (энергетически более выгодна). Примеры адсорбции активного вещества триамона на кластере Cu (111) в позиции on top и hollow приведены на рисунке 5а и 5б, соответственно. Анализ данных табл. 3 показывает, что энергия адсорбции варьируется от 64 до 127 кДж/моль, это указывает на химическое взаимодействие молекул с металлом. То же самое можно сказать и о взаимодействии этилгидридсилоксана. В «hollow» положении энергия адсорбции и смещение заряда (ΔQ (N)) выше во всех случаях, что может быть связано с увеличением числа контактов молекулы адсорбата с поверхностью металла. Полученные данные квантово-химического моделирования, в целом, коррелируют с данными о протекании адсорбции ЧСА за счет образования гетероатомных связей металл-азот со смещением электронной плотности, которое регистрируется в ряде случаев методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии по снижению энергии связи уровня металла M2p3/2 [32, 33].

Таблица 3

Оценка рассчитанной энергии адсорбции металл-адсорбат Cu (111).

Table 3

Estimation of the calculated adsorption energy of metal-adsorbate Cu (111).

Образец	Положение адсорбции	ΔE_{ads} , кДж/моль	ΔQ (N), ат. ед.
Cu/T	On top	- 127	0,653
	Hollow	- 134	0,678
Cu/A	On top	- 83	0,583
	Hollow	- 97	0,552
Cu/ГКЖ	On top	- 64	0,423

Важно отметить, что все образцы (Cu/A/ГКЖ, Cu/(A+T) и Cu/T/A) для которых наблюдается существенный прирост гидрофобности характеризуются наличием подслоя на основе ЧСА, что коррелирует с существенно большим значением энергии адсорбции (ΔE_{ads}) ЧСА (триамона и алкамона), по сравнению с молекулами этилгидридсилоксана. Так, наиболее явно эффект ЧСА-подслоя проявляется в образцах, модифицированных ГКЖ: при обработке только ГКЖ (Cu/ГКЖ) гидрофобность

существенно не увеличивается, но при предварительной обработке алкамоном образец становится самым гидрофобным (Cu/A/ГКЖ). Данные выводы о роли ЧСА в гидрофобизации поверхности подтверждаются энергетическими характеристиками адсорбции и смещением электронной плотности: ЧСА склонны образовывать более сильное взаимодействие, формируя стабилизирующую подложку для иных функциональных групп [34, 35].

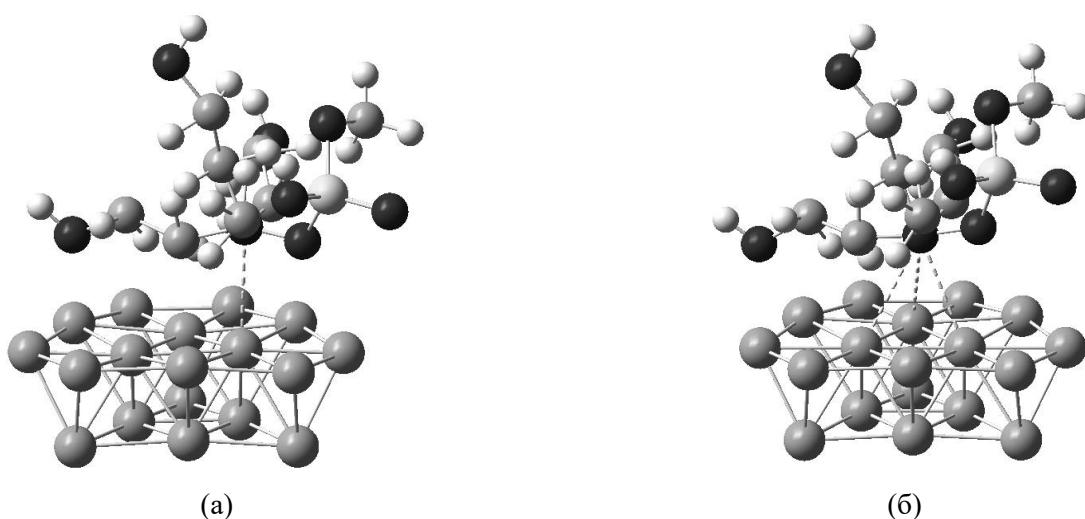


Рис. 5. Адсорбция молекулы трис-оксиэтиламмония сульфата (триамон) на кластере Cu (111) в позиции: on top (a) и hollow (b).

Fig. 5. Adsorption of a molecule of tris-oxyethylammonium sulfate (triamon) on the Cu (111) cluster in the position: on top (a) and hollow (b).

Выводы

Впервые методом квантово-химического моделирования с использованием программных продуктов Gaussian-09 и Gaussview с гибридным функционалом B3LYP рассчитаны энергии адсорбции этилгидридсилоксана и четвертичных соединений аммония на поверхностных кластерах меди. Установлено, что значения энергии адсорбции лежат в диапазоне 64–127 кДж/моль, что соответствует химическому взаимодействию молекул с металлом. Расчеты согласуются с ранее полученными данными методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Расчет энергии адсорбции молекул на металлах дает возможность количественно оценить интенсивность химического

взаимодействия в системе «металл – модификатор». Это взаимодействие в значительной мере определяет практически важные свойства металлических продуктов, в том числе их гидрофобные и антифрикционные свойства поверхности.

Установлено, что образцы, содержащие в поверхностном слое металла модификаторы с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами характеризуются лучшей гидрофобностью. Также, установлена ключевая роль ЧСА в гидрофобизации поверхности за счет обеспечения более сильного гетероатомного взаимодействия с металлической поверхностью и формирования подготовительного ЧСА-подслоя для структурно подобных функциональных групп.

Список источников

1. Сырков А.Г., Кабиров В.Р., Помогайбин А.П., Нго Куок Кхань Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств металлов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. №. 2. С. 282 – 290.
2. Силиванов М.О. Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммониевые соединения и их влияние на антифрикционный эффект: дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2018. 108 с.
3. Кущенко А.Н. Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения: дис. ... канд. техн. наук. СПб, 2020. 126 с.
4. Яченнова Л.А. Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии получения металлических продуктов с применением гидридных восстановителей-модификаторов: дис. канд. тех. наук. СПб, 2021. 126 с.
5. Chmelka B.F., Lesage A. Atomic-scale characterization of functional materials, colloids, surfaces and interfaces: Why NMR is key // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2023. Р. 101693.
6. Верховлюк А.М. Физическая химия – основа металлургических процессов. М.: Инфра-Инженерия, 2021. 216 с.
7. Möbius D., Miller R., Fainerman V.B. Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications. Elsevier, 2001. 661 p.

8. Song B., Yang L.M. Two-dimensional hypercoordinate chemistry: Challenges and prospects // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2024. Vol. 14. № 1. P. 1699.
9. Ruiperez F. Application of quantum chemical methods in polymer chemistry // International Reviews in Physical Chemistry. 2019. Vol. 38. № 3-4. P. 343 – 403.
10. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gaus5, sView. M.: ООО «СОЛООН-ПРЕСС», 2011. 218 с.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc. Wallingford: CT, 2010. P. 1053.
12. Saidj M. et al. Molecular structure, experimental and theoretical vibrational spectroscopy,(HOMO-LUMO, NBO) investigation,(RDG, AIM) analysis,(MEP, NLO) study and molecular docking of Ethyl-2-[4-Ethyl-5-(Quinolin-8-yloxyMethyl)-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl] Sulfanyl} acetate // Polycyclic Aromatic Compounds. 2023. Vol. 43. № 3. P. 2152 – 2176.
13. Riikka L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 97. № 12. P. 121301 – 121352.
14. Balasubramani S.G. et al. TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations // The Journal of chemical physics. 2020. Vol. 152. № 18. P. 184107
15. Мачнев Д.А., Нечаев И.В., Введенский А.В., Козадеров О.А. Квантово-химическое моделирование эндофуллеренов металлов подгруппы скандия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 3. С. 360 – 372.
16. Нечаев И.В., Введенский А.В. Квантово-химическое моделирование взаимодействия в системе MeN(H₂O)M (Me=Cu, Ag, Au; N=1–3, M=1,2) // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 1. С. 105 – 115.
17. Нечаев И.В., Введенский А.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IB группы из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 5. С. 753 – 765.
18. Hashemi D. et al. Design principles for the energy level tuning in donor/acceptor conjugated polymers // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. Vol. 21. № 2. P. 789 – 799.
19. Рогожников Н.А. Квантово-химическое моделирование адсорбции ионов OH– на Au (111) // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 1. С. 25 – 33.
20. Рогожников Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции ионов Pb²⁺ на Au (111) // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 1. С. 60 – 69.
21. Santiago-Rodríguez Y., Herron J.A., Curet-Arana M.C., Mavrikakis M. Atomic and molecular adsorption on Au (111) // Surface Science. 2014. Vol. 627. P. 57 – 60.
22. Zhang T. et al. Clarifying the adsorption of triphenylamine on Au (111): filling the HOMO–LUMO gap // The Journal of Physical Chemistry C. 2022. Vol. 126. № 3. P. 1635 – 1643.
23. Prince E. (ed.). International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. Springer Science & Business Media, 2004. 1000 p.

24. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. Academic press, 2011. 674 p.
25. Gisbert-Gonzalez J.M. et al. Glutamate adsorption on the Au (111) surface at different pH values // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2021. Vol. 880. P. 114870.
26. Niederreiter M. et al. Interplay of Adsorption Geometry and Work Function Evolution at the TCNE/Cu (111) Interface // The Journal of Physical Chemistry C. 2023. Vol. 127. № 50. P. 24266 – 24273.
27. Jain M. et al. Adatom mediated adsorption of N-heterocyclic carbenes on Cu (111) and Au (111) // Journal of Computational Chemistry. 2022. Vol. 43. № 6. P. 413 – 420.
28. Rouquerol J. et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press, 2013. 626 p.
29. Al-Ghouti M. A., Da'ana D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review // Journal of hazardous materials. 2020. Vol. 393. P. 122383.
30. Ríos-Gutiérrez M., Saz Sousa A., Domingo L.R. Electrophilicity and nucleophilicity scales at different DFT computational levels // Journal of Physical Organic Chemistry. 2023. Vol. 36. № 7. P. e4503.
31. Yuan C. et al. Modeling interfacial interaction between gas molecules and semiconductor metal oxides: A new view angle on gas sensing // Advanced Science. 2022. Vol. 9. № 33. P. 2203594
32. Назарова Е.А. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni): дис. канд. хим. наук. СПб., 2016. 139 с.
33. Ремзова Е.В. Нелинейность химико-физических свойств поверхностно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе: автореф. дисс. канд. хим. наук. Воронеж, 2013. 21 с.
34. New Materials. Preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2020. 249 p.
35. Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2019. 308 p.

References

1. Syrkov A.G., Kabirov V.R., Pomogaibin A.P., Ngo Quoc Khanh Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of metals surface-modified with ammonium and organosilicon compounds. Condensed Media and interphase boundaries. 2021. Vol. 23. No. 2. P. 282 – 290.
2. Silivanov M.O. Adsorption and acid-base properties of metals containing organohydride siloxane and ammonium compounds on the surface and their influence on the antifriction effect: dis. ... cand. chem. Sci. St. Petersburg, 2018. 108 p.
3. Kushchenko A.N. Features of the formation of sorption properties and hydrophobicity of metals containing ammonium and organosilicon compounds in the surface layer: dis. ... cand. tech. Sci. St. Petersburg, 2020. 126 p.
4. Yachmenova L.A. Development of energy- and resource-saving technology for the production of metal products using hydride reducing modifiers: dis. Ph.D. those. Sci. St. Petersburg, 2021. 126 p.
5. Chmelka B.F., Lesage A. Atomic-scale characterization of functional materials, colloids, surfaces and interfaces: Why NMR is key. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2023. P. 101693.

6. Verkhovlyuk A.M. Physical chemistry is the basis of metallurgical processes. M.: Infra-Engineering, 2021. 216 p.
7. Möbius D., Miller R., Fainerman V.B. Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications. Elsevier, 2001. 661 p.
8. Song B., Yang L.M. Two-dimensional hypercoordinate chemistry: Challenges and prospects. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2024. Vol. 14. No. 1. P. 1699.
9. Ruiperez F. Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. International Reviews in Physical Chemistry. 2019. Vol. 38. No. 3-4. P. 343 – 403.
10. Butyrskaya E.V. Computer chemistry: basic theory and work with Gaussian and Gaus5, sView programs. M.: SOLON-PRESS LLC, 2011. 218 p.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc. Wallingford: CT, 2010. P. 1053.
12. Saidj M. et al. Molecular structure, experimental and theoretical vibrational spectroscopy,(HOMO-LUMO, NBO) investigation,(RDG, AIM) analysis,(MEP, NLO) study and molecular docking of Ethyl-2-{[4-Ethyl-5-(Quinolin- 8-yloxyMethyl)-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl] Sulfanyl} acetate. Polycyclic Aromatic Com-pounds. 2023. Vol. 43. No. 3. P. 2152 – 2176.
13. Riikka L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 97. No. 12. P. 121301 – 121352.
14. Balasubramani S.G. et al. TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations. The Journal of chemical physics. 2020. Vol. 152. No. 18. P. 184107
15. Machnev D.A., Nechaev I.V., Vvedensky A.V., Kozaderov O.A. Quantum-chemical modeling of endofullerenes of metals of the scandium subgroup. Condensed media and interphase boundaries. 2020. Vol. 22. No. 3. P. 360 – 372.
16. Nechaev I.V., Vvedensky A.V. Quantum chemical modeling of interaction in the MeN(H₂O)M system (Me=Cu, Ag, Au; N=1–3, M=1.2). Condensed matter and interphase boundaries. 2019. Vol. 21. No. 1. P. 105 – 115.
17. Nechaev I.V., Vvedensky A.V. Quantum chemical modeling of hydroxide ion adsorption on group IB metals from aqueous solutions. Sorption and chromatographic processes. 2008. Vol. 8. No. 5. P. 753 – 765.
18. Hashemi D. et al. Design principles for the energy level tuning in donor/acceptor conjugated polymers. Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. Vol. 21. No. 2. P. 789 – 799.
19. Rogozhnikov N.A. Quantum chemical modeling of the adsorption of OH⁻ ions on Au (111). Electrochemistry. 2021. Vol. 57. No. 1. P. 25 – 33.
20. Rogozhnikov N.A. Quantum chemical study of the adsorption of Pb²⁺ ions on Au (111). Electro-chemistry. 2019. Vol. 55. No. 1. P. 60 – 69.
21. Santiago-Rodríguez Y., Herron J.A., Curet-Arana M.C., Mavrikakis M. Atomic and molecular adsorp-tion on Au (111). Surface Science. 2014. Vol. 627. P. 57 – 60.

22. Zhang T. et al. Clarifying the adsorption of triphenylamine on Au (111): filling the HOMO–LUMO gap. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2022. Vol. 126. No. 3. P. 1635 – 1643.
23. Prince E. (ed.). International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. Springer Science & Business Media, 2004. 1000 p.
24. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. Academic press, 2011. 674 p.
25. Gisbert-Gonzalez J.M. et al. Glutamate adsorption on the Au (111) surface at different pH values. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2021. Vol. 880. P. 114870.
26. Niederreiter M. et al. Interplay of Adsorption Geometry and Work Function Evolution at the TCNE/Cu (111) Interface. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2023. Vol. 127. No. 50. P. 24266 – 24273.
27. Jain M. et al. Adatom mediated adsorption of N-heterocyclic carbenes on Cu (111) and Au (111). *Journal of Computational Chemistry.* 2022. Vol. 43. No. 6. P. 413 – 420.
28. Rouquerol J. et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press, 2013. 626 p.
29. Al-Ghouti M. A., Da'ana D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials.* 2020. Vol. 393. P. 122383.
30. Ríos-Gutiérrez M., Saz Sousa A., Domingo L.R. Electrophilicity and nucleophilicity scales at different DFT computational levels. *Journal of Physical Organic Chemistry.* 2023. Vol. 36. No. 7. P. e4503.
31. Yuan C. et al. Modeling interfacial interaction between gas molecules and semiconductor metal oxides: A new view angle on gas sensing. *Advanced Science.* 2022. Vol. 9. No. 33. P. 2203594
32. Nazarova E.A. Influence of adsorption of ammonium and organosilicon compounds on the tribo-chemical properties of metals (Al, Cu, Ni): dis. Ph.D. chem. Sci. St. Petersburg, 2016. 139 p.
33. Remzova E.V. Nonlinearity of chemical and physical properties of surface-modified metals and heterogeneous systems based on them: abstract of thesis. diss. Ph.D. chem. Sci. Voronezh, 2013. 21 p.
34. New Materials. Preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2020. 249 p.
35. Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2019. 308 p.

Информация об авторе

Сырков А.Г., доктор технических наук, профессор, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, syrkovandrey@mail.com

Кабиров В.Р., аспирант, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, virto96@gmail.com