

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Гусельникова О.А., Трусова М.Е., Постников П.С.

**МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К КОВАЛЕНТНОЙ МОДИФИКАЦИИ
ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

Учебное пособие

Томск

2019

УДК 547.55+620.22(075.8)
ББК 24.235:24.12я73
Г963

Гусельникова О.А.

Методы и подходы к ковалентной модификации поверхностей металлов с использованием ароматических диазониевых солей: учебное пособие / Трусова М.Е., Постников П.С.; Томский политехнический университет. – Томск, 2019. - 54 с.

В учебном пособии представлен материал, включающий вопросы модификации поверхности с использованием ароматических солей диазония, вопросы создания новых материалов для медицины, аналитики и других областей. Освещены вопросы исследования поверхности материалов.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Химическая технология», а также студентов других специальностей, изучающих дисциплину «Органическая химия», «Нанохимия». Также пособие предназначено для аспирантов обещающихся по специальности «Химические науки» и «Химическая технология».

УДК 547.55+620.22(075.8)
ББК 24.235:24.12я73
Г963

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРОЩЕНИЯ

АСД – ароматические соли диазония

НБДТ – 4-нитробензолдиазоний тетрафторборат

НЧ – наночастицы

ОФГ – органические функциональные группы

XPS – рентгеновская фотоэлектронная микроскопия

ППП – поверхностный плазмонный поляритон

РАТР – 4-аминотиофенол

DMAВ – 4,4-димеркаптоазобензол

SERS – спектр комбинационного рассеивания света

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ	7
1.1 Механизм модификации поверхностей ароматическими солями диазония	7
1.2 Природа связи привитых органических слоев и исследование их структура	9
2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ.....	16
2.1. Электрохимические методы модификации	16
2.1.1 Модификация материалов, обладающих восстановительными свойствами..	23
2.1.2 Модификация поверхностей в щелочных и восстановительных средах	25
2.1.3 Реакции фото-индуцированной модификации поверхности	28
2.1.4 Плазмон-индуцированная модификация поверхностей с использованием диазониевых солей	30
2.2 Плазмон индуцированные превращения органических веществ	35
2.2.1. Первая плазмон-индуцированная реакция: Димеризация п-амино(нитро)тиофенола	35
2.2.2. Плазмон-индуцированная полимеризация	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	43

ВВЕДЕНИЕ

Значение материалов на основе металлов в современной науке сложно переоценить. Металлы являются одними из самых распространённых на сегодняшний день как в области наук о материалах, так и в технологических процессах благодаря их высокой прочности, долговечности, проводимости и химической стойкости [1-5]. Поэтому они нашли свое применение в широчайшем диапазоне применений: начиная от строительных материалов [6], закачивания электроникой [7], созданием имплантов [8], сенсорных систем [9] и других областей [10,11]. Однако, для практического использования данных материалов, особенно в специфических областях, необходимо тонко управлять свойствами металлических поверхностей [12-14]. Поверхностная модификация — это процесс изменения состава поверхности материала, его структуры и морфологии с сохранением его объемных и механических свойств. Поверхностная модификация металлов органическими функциональными группами способствует приданию целого ряда специфических свойств, таких как биосовместимость, гидрофильность/гидрофобность, биорепеллентность/биоадгезивность, зарядовых характеристик и так далее.

На сегодняшний день существует ряд методов для модификации поверхности металлов, однако, условно их можно разделить на те, которые приводят к образованию ковалентной связи между поверхностью и органическими функциональными группами, и неспецифические или нековалентные методы модификации [15]. Классическим примером нековалентных методов является самосборка органических молекул на поверхности металлов [16-18]. Данный подход является привлекательным для формирования органических слоев через образование слабых электростатических или гидрофобных связей, обуславливающих адгезию органических молекул. Наиболее часто используемыми являются: органофосфонаты, карбоновые кислоты, тиолы, дисульфиды и т.д. [19, 20]. Однако, существует целый ряд ограничений для их повсеместного распространения: являются умеренная стабильность (термическая, химическая и механическая) [21,22], обратимость модификации, что ограничивает их использование в агрессивных или биологических жидкостях из-за возможности их замещения на другие молекулы.

Ковалентная модификация поверхности, в отличие от нековалентных взаимодействий, позволяет получать химически стойкие в различных условиях материалы [24-26]. Процесс модификации может легко контролироваться с помощью

методов инициирования, что сопровождается высокой степенью синтетической гибкости для введения широкого ряда функциональных групп для дальнейших трансформаций или взаимодействия с требуемыми средами [27, 28]. Широкий круг методов создания ковалентной связи с поверхностью берет свое начало как из классической органической, так и неорганической химии. Однако, одним из решающих шагов в развитии технологии и химии поверхностной модификации поверхностей являлось открытие реакции ковалентной модификации с использованием ароматических солей диазония (АСД) [29]. Материалы, полученные с использованием АСД нашли широкое применение в качестве самоочищающихся и супергидрофобных покрытий [36], катализаторов [37], сенсорных систем (электрохимических, оптических и др.) [38] и материалов для тераностики и наномедицины [39].

Создание сенсорных систем является одной из наиболее привлекательных областей науки, где комбинация достижений в области разработки наноматериалов, последних тенденции в области дизайна сенсоров и АСД позволила получить удивительные результаты [34, 35]. Таким образом, использование диазониевой поверхностной химии для создания «распознающего» слоя привело к созданию уникальных систем для обнаружения широкого круга аналитов от ионов металлов до биомолекул [35]. Стоит отметить, что для сенсорного применения чрезвычайно важным являются преимущества диазониевой модификации: высокая стабильность, возможность контроля роста органического слоя, возможность прививки широкого круга «распознающих» молекул.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Реакция ковалентной модификации поверхности с использованием диазониевых солей была открыта Ж. Пинсоном в 1994 году [29] в ходе электролиза раствора 4-нитробензолдиазоний тетрафторбората в ацетонитриле на стеклоуглеродном электроде (схема 1)

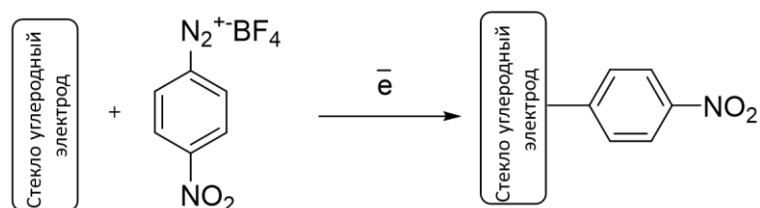


Схема 1. Схема модификации стеклоуглеродного электрода АСД

С момента этого открытия, поверхностная химия диазониевых солей начала развиваться с поразительной скоростью [24, 30-32]. Несмотря на то, что с каждым годом появляется все больше исследований по данной тематике, уже полученные достижения можно считать феноменальными. Этот универсальный метод поверхностной модификации привлек внимание множества ученых, которые разработали процессы модификации широкого ряда различных субстратов с использованием самых разнообразных подходов [24, 32-34]. В дальнейшем огромное количество исследований было посвящено детальным исследованиям механизмов данных процессов и структуры полученных материалов.

1.1 Механизм модификации поверхностей ароматическими солями диазония

Основные воззрения на механизм процесса связаны с высокой реакционной способностью диазокатионов в реакциях восстановления с образованием радикальных частиц (Схема 2) [24]. Практически все процессы модификации начинаются с генерации активных органических радикалов в результате взаимодействия с электроном или гомолиза связи N_2^+ -анион. Экспериментально протекание данного процесса было зафиксировано с использованием ЭПР-спектроскопии [36]. В дальнейшем, радикалы вступают в реакцию с поверхностью с образованием ковалентной связи. Наиболее интересными являются вторичные реакции на поверхности материала. Так, образование полифениленовых слоев может протекать

через атаку арильных радикалов или диазокатионов на уже привитые фениленовые группы [37]. Например, радикал атакует уже привитую фенильную группу **2** с образованием циклогексаденильного радикала **3** по реакции III. После этого могут осуществляться два сценария дальнейшего роста пленки: радикал **3** может прореагировать с арильным радикалом (путь А) или диазокатионом (путь Б). Путь А через реакции IV и V приводит к полифенильному слою **5**. Реакция IV представляет собой электронный обмен, приводящий к повторному окислению циклогексаденильного радикала и восстановлению диазокатиона. В то время как образование азо-связей (путь В) начинается с атаки циклогексаденильного радикала **3** самим диазокатионом. Реакция (VI) приводит к образованию радикального катиона **6**, который легко восстанавливается (VII) с образованием продукта **7**.

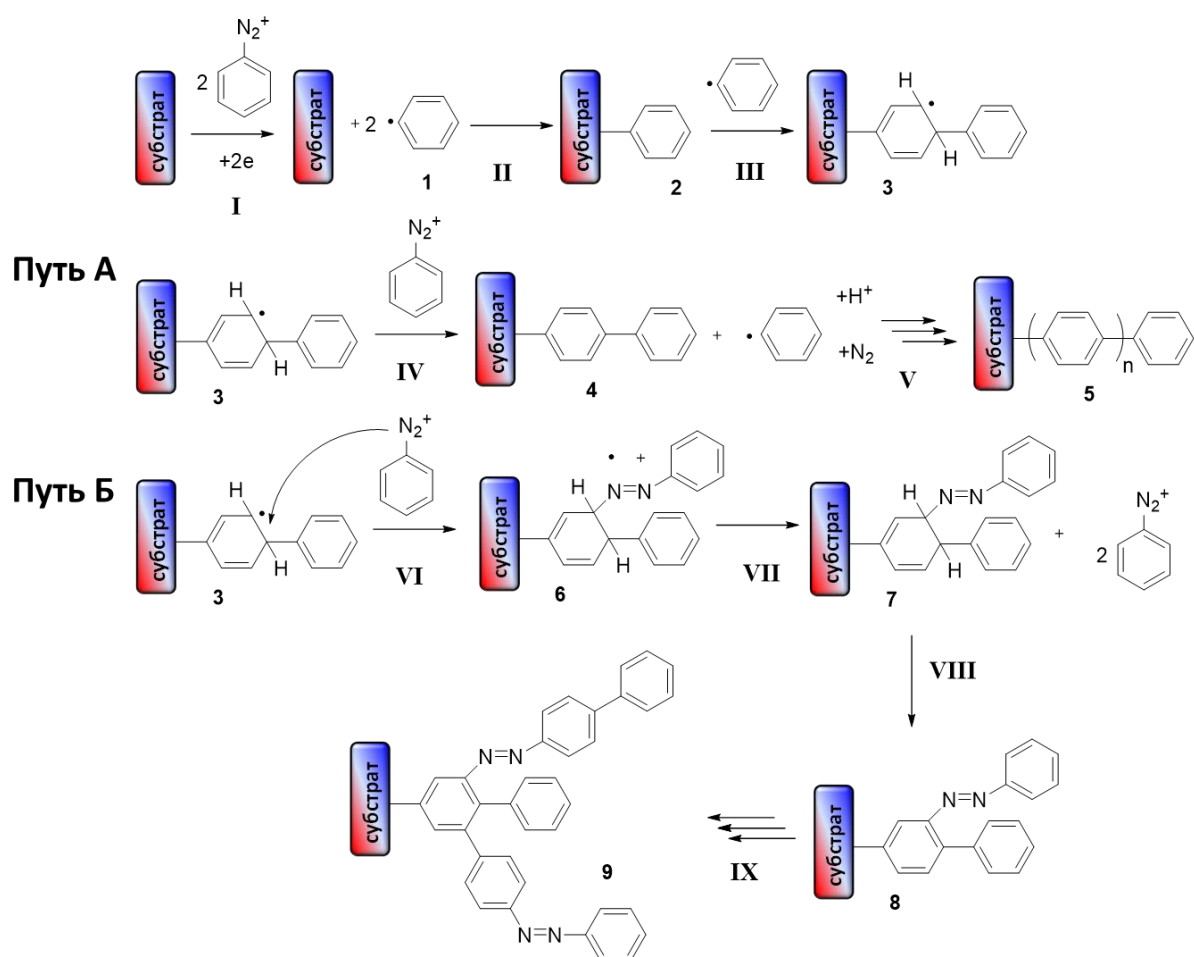


Схема 2. Механизм роста полифенильных слоев в ходе диазониевой модификации

Реакция (VIII) включает повторное окисление циклогексадиена; движущей силой для этой реакции является восстановление ароматичности и сочетание двух заместителей. Альтернативно, реакции (VII) и (VIII), приводящие к **6-8**, представляют

собой реакцию двух диазониевых солей с **6** и образования **8**, двух фенильных радикалов, двух молекул азота и двух протонов.

Арильные радикалы, образовавшиеся в реакции (IV) и, (VII) + (VIII), теперь могут атаковать фенильные группы, как в реакции (III), что приводит к росту цепи за счет реакций (II) + (III) + (IV) + (V) или (II) + (III) + (VI) + (VII) + (VIII) + (IX). Реакции (IV) и (VII) + (VIII) отвечают за цепной механизм. Этот механизм объясняет не только рост полифениленовых слоев, но и появление азо-связей [38].

1.2 Природа связи привитых органических слоев и исследование их структура

Для более точного понимания и контроля процесса диазониевой модификации АСД, необходимо ответить на вопрос о природе связи между металлической поверхностью и привитыми фенильными слоями. В случае модификации углеродных поверхностей, образование связей С-С протекает по схеме 3:

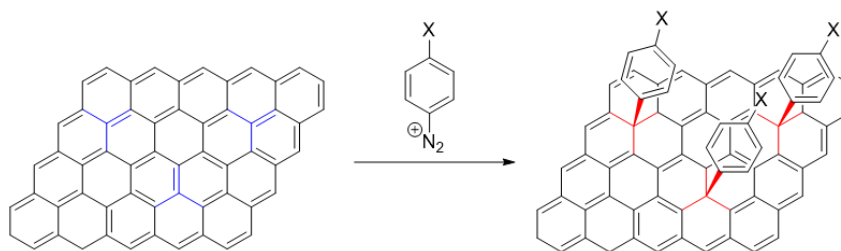


Схема 3. Схема модификации углеродных поверхностей с использованием АСД

Если в данном случае образование новых ковалентных связей выглядит логично, что неоднократно доказывалось в экспериментах [39, 40], то в случае модификации поверхности металлов, данный вопрос до недавнего времени стоял остро. Принимая во внимание низкую стабильность связи С-Мет, многие исследователи сомневались в ее существовании. Пролить свет на данную проблему удалось лишь в 2011 году, где группой Проф. McDermott, исследовались вопросы модификации одного из самых инертных металлов - золота [41]. Авторы провели исследования взаимодействия 4-нитробензолдиазоний тетрафторбората (НБДТ) и коммерчески доступных наночастиц золота размером 40 нм методами спектроскопии комбинационного рассеивания. На спектрах гигантского комбинационного рассеивания света (SERS) очевидно появление новой полосы колебания после взаимодействия НЧ золота и соли диазония в области 412 см^{-1} . Данная полоса отсутствует на спектре соли диазония и немодифицированных НЧ. Авторы показали, что появление нового пика наблюдалось и в случае

использования солей диазония и с другими заместителями (для нитроазобензолдиазония 410 см^{-1} и 410 см^{-1} для диазопроизводного ацетофенона) (Рисунок 1). Наиболее близкой частотой колебания обладала связь Au-C на 375 см^{-1} для цианидов золота [42], благодаря чему авторы предположили, что полоса в исследуемых образцах соответствует связи Au-C_{Ar} для привитых фенильных слоев (412 см^{-1}).

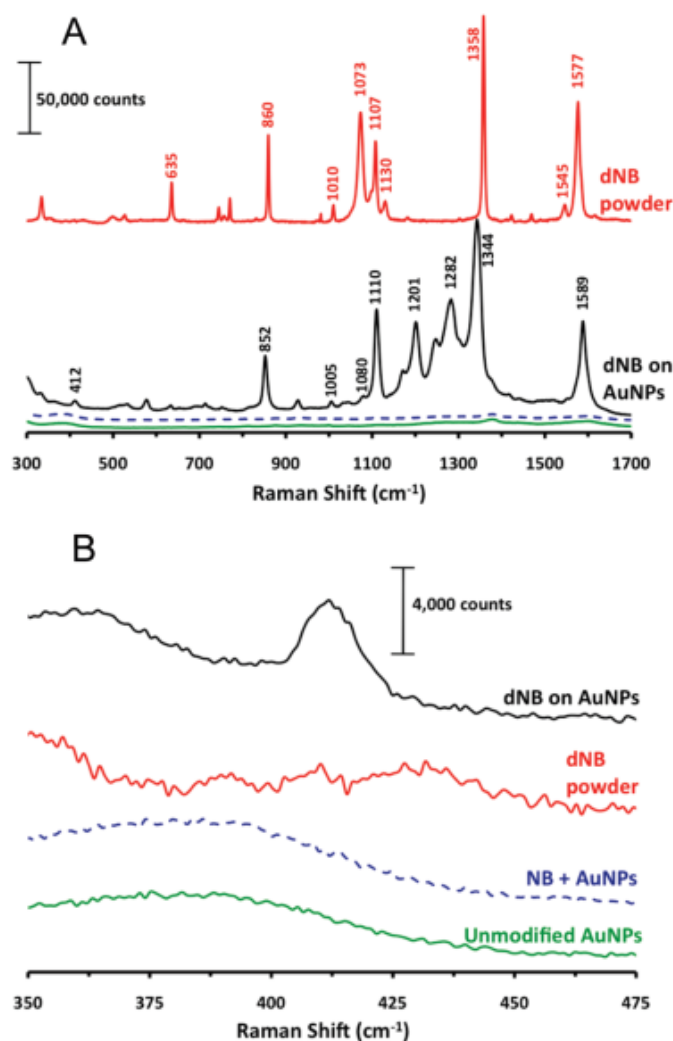


Рисунок 1. (А) Рамановский спектр порошка НБДТ и SERS спектров золотых НЧ модифицированных 4-нитробензолдиазоний тетрафторборатом, В) Увеличенная область спектров золотых НЧ модифицированных НБДТ (черный), порошка НБДТ (красный), НЧ золота смешанных с нитробензолом (синий) и немодифицированных НЧ (зеленый) Copyright © 2011 American Chemical Society (DOI: 10.1021/nm201110r)

Сравнение экспериментально полученных спектров гигантского рассеивания света с данными квантово-химических расчетов методом функционала плотности (DFT) доказали наличие ковалентных связей Au-C.

В дальнейшем полученные данные были подтверждены и в работах Denau, где была обнаружена ковалентная связь Au-C с алкильным радикалом на поверхности [22]. С использованием расчетных методов была оценена прочность связи Au-C_{Алк} – 14.2 кДж/моль, что является значительной величиной, предопределяющей прочность связывания ОФГ с поверхностью [43].

Таким образом, авторы еще раз подтвердили теорию о ковалентном характере взаимодействий органических слоев с поверхностью металла и установили, что именно диазокатионы участвуют в процессе модификации поверхности золота, что приводит к ранее известной прочности и стабильности полифенильных слоев за счет образования связей Me-C на примере золота.

Тем не менее, согласно механизму процесса, иммобилизация ОФГ не завершается образованием мономолекулярного слоя. Как было показано ранее на Схеме 2, структура органических слоев представляет собой полифениленовые полимерные цепи, длина которых определяется методом модификации. Структурные характеристики органических функциональных групп изучались целым рядом исследователей с использованием современных спектроскопических подходов [21,22,36,38].

Современный арсенал методов для изучения структуры, химического состава и свойств привитых органических функциональных групп является достаточно широким, однако, не один метод по отдельности не способен дать полный ответ о структуре слоя.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)

XPS является одним из основных спектроскопических методов для изучения структуры и химического состава (количественного и качественного) органических слоев на поверхности [44,45]. С точки зрения исследования diazonиевой модификации, XPS позволяет сделать вывод о присутствии азо-мостиков в структуре слоя, а также оценить количество функциональных групп на поверхности (Рисунок 2).

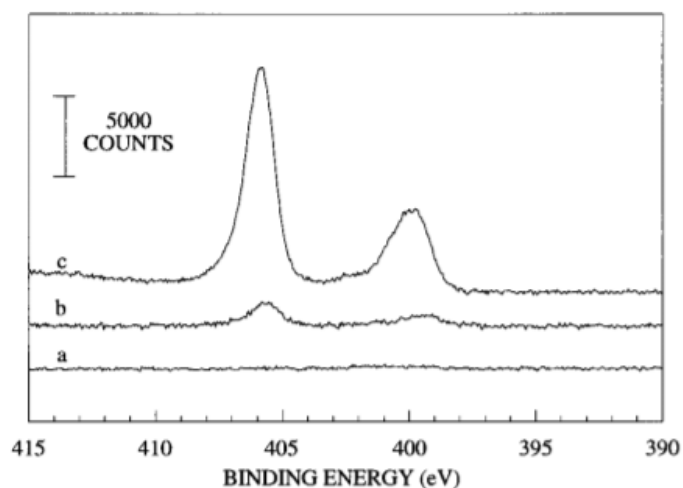


Рисунок 2. Область N 1s XPS спектра для а) стеклоглеродного электрода, (b) стеклоглеродного электрода вымоченного в 5 mM (4-нитрофенил)диазоний тетрафторборате, 0.1 M NBu₄- BF₄/ацетонитриле, и (с) стеклоглеродного электрода модифицированного в аналогичных условиях при наложении потенциала -0.7 V в течении 240 секунд. American Chemical Society© doi 10.1039/b406228k

Не менее важным является возможность определения толщины органического слоя на поверхности. XPS имеет небольшую глубину проникновения (порядка 10 нм), что позволяет оценить толщину по падению интенсивностей пиков, отвечающих за основной материал [31].

ИК и Рамановская спектроскопия

ИК-спектроскопия является стандартным средством для характеристики органических материалов [46], поэтому она и получила свое распространение для исследования органических пленок на металлических и других поверхностях, где специфические полосы поглощения могут быть использованы для идентификации молекулярных связей, в том числе, в редких случаях, и для количественной оценки концентрации функциональных групп [47,48].

В тоже время, Рамановская спектроскопия измеряет неупруго рассеянный свет, который исходит от модулированной (посредством фононов или молекулярных колебаний) поляризации материала. Данный факт используется для измерений ультратонких пленок, где условия резонансного комбинационного рассеяния или поверхностного комбинационного рассеяния (SERS) могут усиливать обнаруженный сигнал [49, 50].

При использовании обеих методик, вибрационные сигнатуры могут дать прямой доступ к молекулярной структуре привитых ОФГ. Кроме того, эти техники позволяют с лёгкостью продемонстрировать тот факт, что соль диазония не адсорбировалась на поверхности по отсутствию полос колебания, отвечающих за диазо-группу, которые должны находиться в области 2300-2130 см⁻¹ [29,30].

Циклическая вольтамперметрия (CVA)

Циклическая вольтамперметрия является весьма ценным методом для оценки плотности ОФГ на поверхности [51, 52]. Модификация поверхностей проводящих металлов, в особенности электродов, приводит к образованию весьма плотных полислоев ОФГ, что выражается в падении сигнала от известных редокс-пар при использовании данных материалов в качестве электродов [51]. Очевидно, что данный метод применим лишь для проводящих материалов, способных выступать в качестве электрода в электрохимической ячейке.

УФ-Вид спектроскопия (УФ-Вид)

УФ-Вид спектроскопия является менее распространённым методом для анализа структуры и свойств модифицированных поверхностей. В первую очередь это связано с низкими концентрациями ОФГ, недостаточными для появления характеристических пиков, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в аценах. Регистрация же более интенсивных пиков зачастую затруднена из-за поглощения основного материала.

Тем не менее, УФ-спектроскопия является важным инструментом в изучении процессов модификации плазмон-активных материалов (различных НЧ и тонких плёнок металлов), где смещение максимума плазмонного резонанса определяется изменением диэлектрической константы среды в результате прививки ОФГ [41, 53].

Смачиваемость

Угол смачивания воды (а также других жидкостей) является крайне чувствительным параметром для 2D поверхностей. Как известно, угол смачивания является функцией морфологии поверхности и ее химического состава [54]. Изменение химического состава в процессе модификации критическим образом влияют на поверхностную энергию, что неизбежно отражается на изменении угла смачивания. В силу простоты и дешевизны данного подхода, метод определения угла смачивания

позволяет в кратчайшие сроки доказать присутствие функциональных групп на поверхности и, косвенным образом, оценить плотность упаковки ОФГ.

Например, прививка фторсодержащих или алифатических длинноцепочечных заместителей приводит к ярко выраженному росту угла смачивания воды [36, 55], в то время как прививки полярных заместителей, так как $-\text{COOH}$ или $-\text{NH}_2$ приводит к гидрофилизации поверхности [56]. Таким образом, по изменению угла смачиваемости можно сделать вывод о успешности процесса модификации, а также предложить потенциальные области применения материала.

Атомно-силовая микроскопия (AFM)

Модификация планарных поверхностей приводит к значительным изменениям в морфологии, физико-химических и механических свойств поверхности [55]. По этой причине микроскопия, в особенности атомно-силовая и сканирующая туннельная, являются незаменимыми методами при исследовании структуры и свойств модифицированных поверхностей и ОФГ. Микроскопические подходы позволяют наблюдать изменения поверхности, в том числе и морфологии, адгезии, деформации после модификации [57-58]. Особое внимание уделяется AFM в прямом методе определения толщины слоя ОФГ после нанесения рисок на поверхности с последующим профилированием [59]. В данном случае по изменению толщины пленки после модификации можно сделать вывод об эффективной толщине органической пленки.

Зачастую, для конкретных применений, возможно использование энерго-дисперсионной спектроскопии (EDX) [60], TOF-SIMS (времяпролетной ионной масс-спектрометрии) [61], эллипсометрии [34]), спектроскопии молекулярно-кругового дихроизма [62], флуоресцентной спектроскопии [63].

Тем не менее, в настоящий момент не существует методов или подходов, способных полностью охарактеризовать структуру органических пленок на поверхности. По этой причине, полноценное исследование структуры ОФГ возможно лишь при использовании комплексного подхода, учитывающего основные дескрипторы, полученные различными методами.

В целом, применение описанных подходов является необходимым и достаточным комплексом экспериментальных процедур для описания состояния различных

поверхностей (углерод, кремний, металлы) и ОФГ, иммобилизованных на них (присутствие ароматических групп с различными заместителями в составе соли диазония, толщина пленки и количество слоев, присутствие азо-мостиков, плотность модификации и поверхностные свойства полученных материалов).

Стоит отметить, что основным фактором, влияющим на структуру привитого органического слоя, является метод проведения модификации или способ активации реакции модификации [24, 64]. В целом, могут быть активированы как сами АСД, так и модифицируемая поверхность [24]. Ароматические соли диазония могут быть активированы широким рядом методов приводящих к образованию органических пленок на модифицируемой поверхности. Далее будут рассмотрены различные методы модификации металлических и оксидных поверхностей в зависимости от метода активации соли диазония, структура образовавшихся слоев и дальнейшее применение полученных материалов.

2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

2.1. Электрохимические методы модификации

Традиционно, электрохимические методы модификации поверхности являются хронологически первыми в реакциях функционализации поверхностей, начиная с работ Пинсона [29]. Метод представляет собой простое электрохимическое восстановление диазокатионов при наложении потенциала на проводящие материалы [65]. Этот метод является достаточно простым для применения в различных масштабах и ограничен лишь проводимостью субстратов. Ароматическая соль диазония (в концентрациях 1-10 мМ) растворяется в апротонном растворителе с добавлением электролитов (чаще всего ацетонитрил с добавлением тетрабутиламмоний тетрафторбората) или в водно-кислотных средах (например, 0.1 М серная кислота) [66,67] (Схема 4). В качестве катода используется проводящий образец, который и подвергается модификации. Потенциал катода устанавливается на значения, соответствующие потенциалу восстановления соли диазония или ниже. Не менее важным является время процесса, определяющего толщину органического слоя на поверхности. После проведения реакции образец промывается в ультразвуковой бане для удаления адсорбированных продуктов реакции [67].

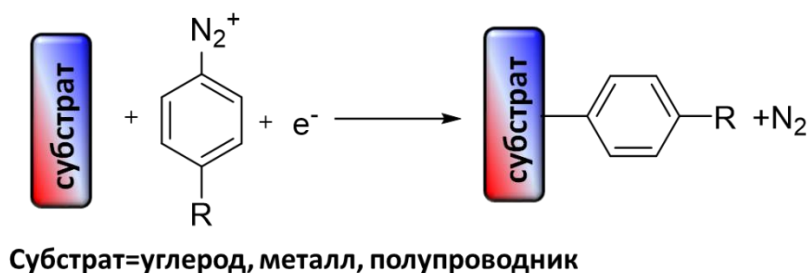


Схема 4. Схема электрохимической модификации углерода, полупроводников и металлов с использованием ароматических солей диазония

Для более детального понимания химизма электрохимической модификации стоит рассмотреть механизм данного процесса. На рисунке 3 приведена типичная вольтамперограмма процесса взаимодействия 4-нитробензолдиазоний сульфат в ацетонитриле с добавлением 0.1 М NBu_4BF_4 с стеклоуглеродным электродом [31].

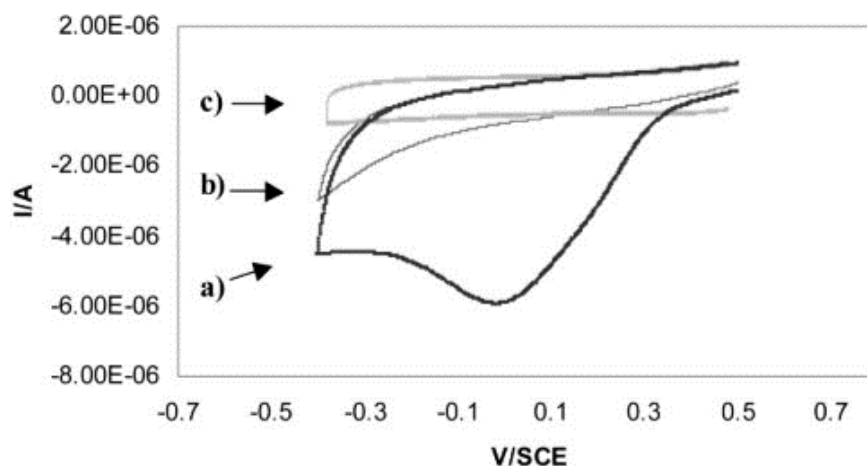


Рисунок 3. Вольтамперограмма снятая с стеклоуглеродного электрода в ацетонитриле с 2 мМ раствором 4-нитробензол сульфонат и 0,1 М NBu₄BF₄ © The Royal Society of Chemistry 2005 (DOI: 10.1039/B406228K)

На вольтамперограмме обнаруживается широкий необратимый пик восстановления диазокатиона $E_p = -0.02$ V/SCE. Уже на повторном измерении наблюдается практически полное подавление пика, что указывает на полную блокировку поверхности органическими функциональными группами. Достаточно низкие значения катодного потенциала восстановления являются характеристичными для солей диазония, так, например, 4-нитронафталиндиазоний тетрафторборат имеет потенциал восстановления $E_p = -0.37$ V/SCE, а 4-метилбензолдизоний тетрафторборат $E_p = -0.18$ V/SCE [65].

Данный механизм обуславливает процессы модификации стеклоуглерода [65, 68], однако, данные рассуждения могут быть применены и к металлическим поверхностям с небольшими дополнениями. Для того, чтобы создать связь металл-углерод, поверхность металла не должна содержать на поверхности оксидную пленку, поэтому чаще всего требуется тщательная полировка поверхности и промывка бескислородными растворителями и немедленное проведение процессов модификации. Другое отличие от углеродных поверхностей связано с протеканием процессов окисления самих металлов. Так, например, при электрохимической модификации железа пик восстановления 4-нитробензолдизоний катиона не наблюдается, так как его восстановление происходит при потенциале более положительном, чем окисление металла [69]. Однако, это может иметь и практическое применение: значение

необходимого для модификации потенциала для каждой конкретной диазониевой соли может быть определено в реакциях электрохимической модификации стеклоуглерода.

Известно, что в классическом виде, электрохимическое восстановление АСД на различных проводящих поверхностях приводит к образованию полифениленовой пленки, ковалентно связанной с поверхностью [64]. Механизм модификации может описываться путями VII, VIII и IX (Схема 2), а структура описываемых слоев неоднократно доказывалась в работах [37, 70,71]. Присутствие азо-мостиков в структуру слоя было доказано методами XPS, ИК-спектроскопии, TOF-SIMS [37,70]. Наиболее интересным аспектом реакций модификации поверхности металлов солями диазония является возможность контроля количества привитых функциональных групп, что может быть использовано для создания целого ряда полезных материалов для практического применения.

Методы электрохимической модификации могут быть успешно применены для создания специфических паттернов на поверхности с использованием ОФГ. Например, нашим коллективом показана возможность формирования высокоупорядоченных органических слоев на поверхности тонких пленок металлов с использованием двустадийного метода, включающего нанесение полистирольных микросфер с последующей электрохимической модификацией (схема 5) [72].

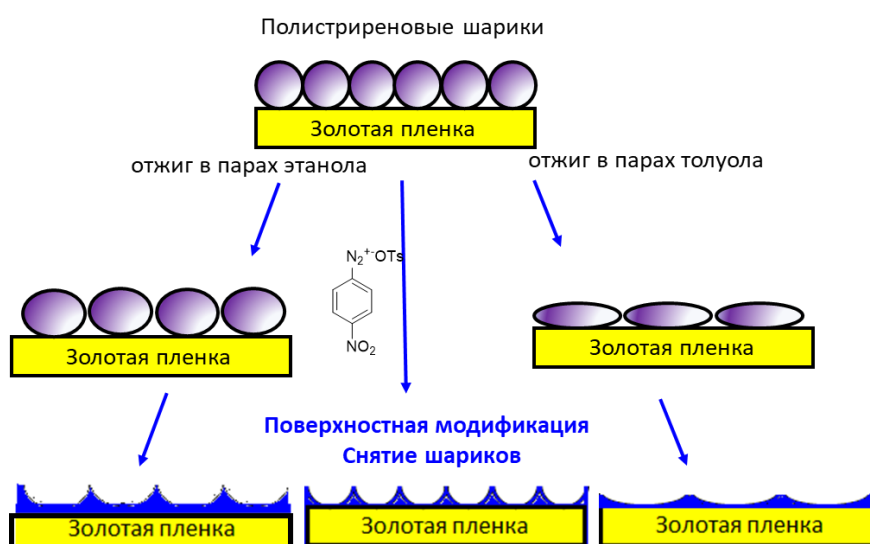


Схема 5. Создание высокоупорядоченных органических слоев на поверхности тонких пленок золота с использованием электрохимической модификации

Стоит отметить, что подобный паттерн практически невозможно получить с использованием методов спонтанной модификации в виду низкой толщины слоя ОФГ.

Методы электрохимической модификации не ограничиваются созданием специфических поверхностных паттернов. Одним из основных применений электрохимической модификации является создание сенсорных систем для различных аналитических методов. Например, не так давно был предложен дизайн мультифункционального сенсора, представляющего собой золотой электрод модифицированный двумя солями диазония (4-нитробензолдиазоний тетрафторборатом и диазопроизводным фенилборпинаколата) по схеме 6 [73]:

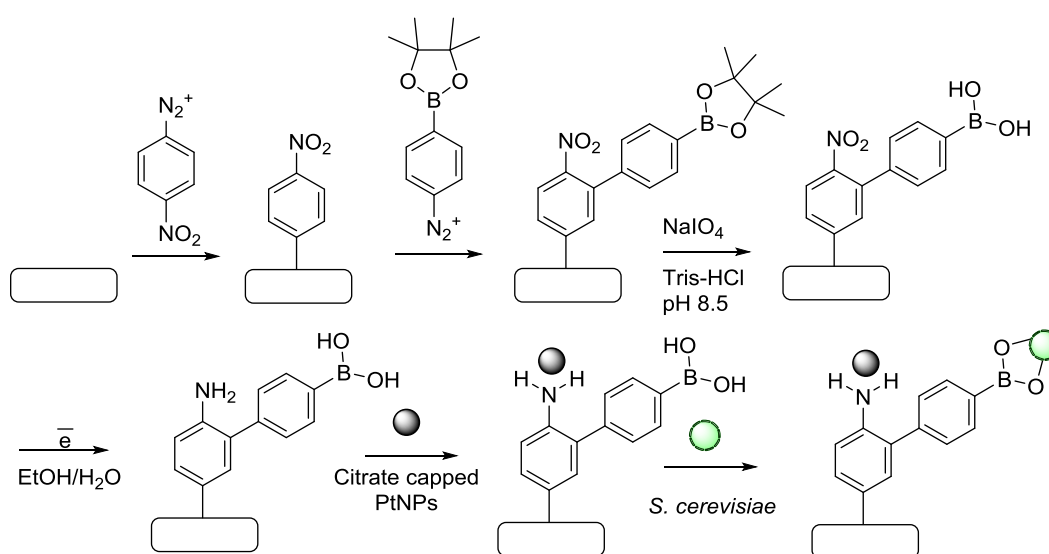


Схема 6. Схема получения мультифункционального сенсора с использованием двойной модификации АСД

Активация привитых пленок проводилась восстановлением нитро группы до amino и связыванием с НЧ платины, а также снятием гидролизом пинаколата для связывания с дрожжевыми клетками. Авторы обнаружили влияние метода электрохимического нанесения солей диазония на поверхностные свойства пленки: более толстый 4-нитрофениленовый слой блокировал дальнейшую прививку фенилбороновой кислоты и приводил к большей загрузке НЧ и электрохимической дезактивации сенсора. При оптимальном подборе условий, модифицированная пленка может оставаться электрохимически активной для дальнейшего использования в качестве сенсора. Описанные мультифункциональные пленки, которые сохраняют проводимость для последующих электрохимических измерений, являются

потенциальными субстратами для электрохимических и / или оптических платформ для исследований клеток, геномного и протеомного анализа и биодетектирования.

Не менее интересным примером электрохимической модификации является создание флуоресцентного сенсора на основе оксида цинка. Авторы предложили простой метод модификации поверхности ZnO путем электрохимической прививки 4-нитрофенильных радикалов с последующим восстановлением нитрогрупп для связывания с нуклеотидами по схеме 7 [74].

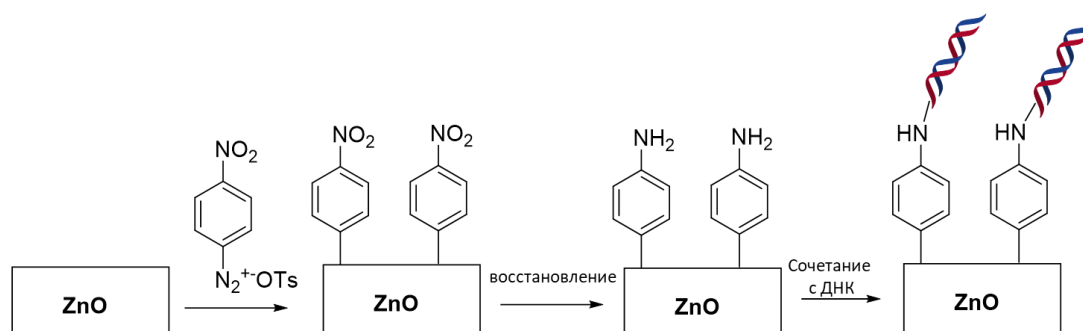


Схема 7. Схема получения сенсора для определения комплиментарности ДНК с использованием АСД

Результаты флуоресцентных измерений показывают, что разработанный сенсор обладает улучшенными характеристиками благодаря электрохимической ковалентной модификации по сравнению с материалами, полученными методами нековалентной модификации. Функционализированный биосенсор обладает способностью различать последовательности с четырьмя основаниями, несовпадающие с одним основанием, и комплементарные последовательности ДНК.

Еще одним интересным примером является создание сенсора, работающего на основе поверхностного плазмонного резонанса с привитыми ОФГ, снижающими неспецифическую адсорбцию аналита (Схема 8) [75].

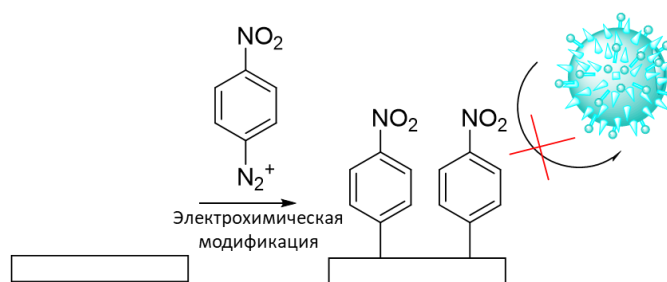


Схема 8. Схема получения и работы сенсора, работающего на основе поверхностного плазмонного резонанса и его биоотталкивающих свойств

Авторы исследовали влияние заместителя в структуре АСД на неспецифическую адсорбцию бычьего сывороточного альбумина и установили, что 4-фенилаланин в качестве заместителя показал наиболее ярко выраженные свойства для предотвращения неспецифической биоадсорбции.

Электрохимическая модификация может использоваться и для создания бифункциональных органических слоев, содержащих различные функциональные группы. Так, группа Chuang, показала возможность получения смешанных слоев на поверхности золотого электрода для электрохимического детектирования металло- β -лактамаза (NDM) -кодирующего гена [76]. Они синтезировали два новых ароматических амина N-(4-аминобензоил)-N'-(4-алеймидобензоил)-1,2-этилендиамин (AME) и 3-((4-аминофенил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат для дальнейшей электрохимической модификации золотого электрода (схема 9).

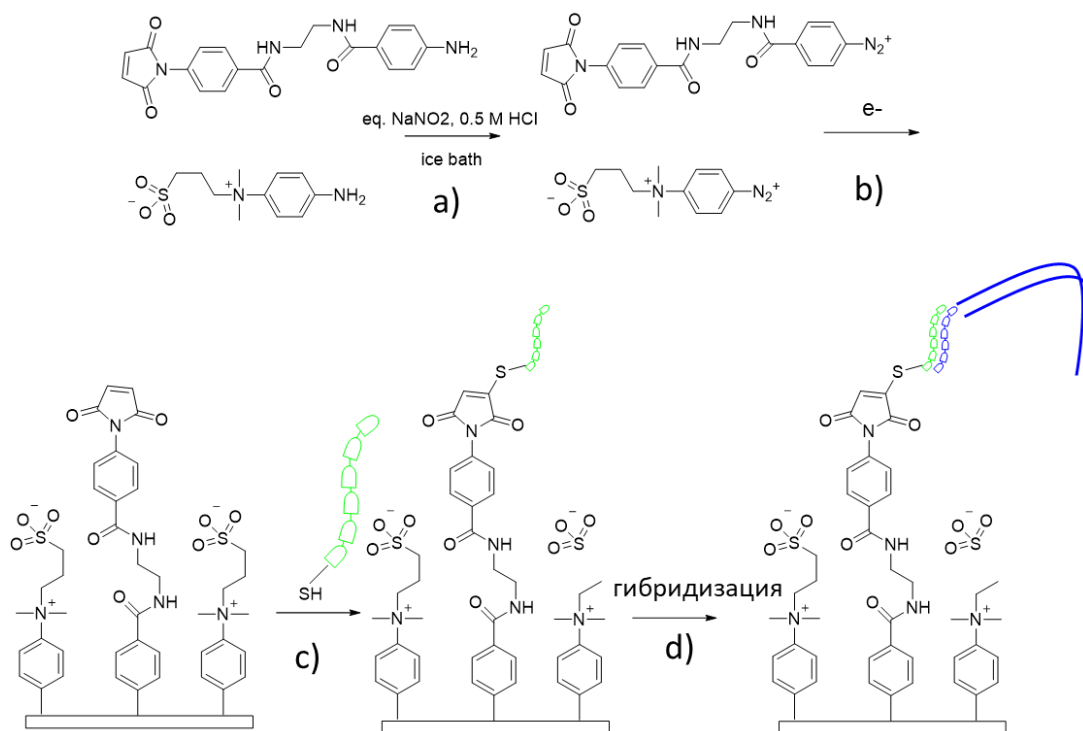


Схема 9. Схема получения сенсора: а) Диазотирование; б) электрохимическое восстановление диазокатиона, с) иммобилизация тиол-ДНК; д) образование распознающей биомолекулярной системы для обнаружения целевой ДНК

Для создания центров селективного связывания фрагментов ДНК авторами использовались методы вторичной модификации ОФГ на поверхности через тиол-ен сочетание с малеимидным фрагментом. Данная реакция оставляла незатронутыми остатки сульфокислот, необходимых для снижения неспецифической адсорбции. Сенсорные свойства определялись не только количеством функциональных групп доступных для вторичной функционализации, но и барьерным эффектом, зависящим от метода диазотирования и параметров электрохимического восстановления.

Стоит отметить, что электрохимическая модификация может быть использована для модификации металлических электродов [77], пленок оксидов металла [78], полупроводников [79], проводящих полимеров [80], углеродсодержащих материалов [81]. Таким образом, на сегодняшний день электрохимический метод модификации является самой распространённой методикой для прививки ОФГ на поверхность проводящих поверхностей.

2.1.1 Модификация материалов, обладающих восстановительными свойствами

В случае, если субстрат, подвергающийся модификации, обладает восстановительными способностями, ароматический радикал может быть сгенерирован на поверхности без использования дополнительных физических стимулов [24].

Ряд переходных металлов, например железо и медь, способны восстанавливать соли диазония [68]. Таким образом, 4-нитрофениленовые слои могут быть получены на поверхности меди, железа, никеля и цинка путем простого погружения их в раствор соли диазония [82]. Процесс пришивки органических слоев согласуется с окислительно-восстановительными реакциями: модификация проходит более эффективно на цинке, чем на железе и на никеле, что соответствует электродвижущей силе данных металлов: $Zn < Fe < Ni$ [83]. На некоторых металлах, процесс модификации является затруднительным из-за использования солей диазония с более высоким потенциалом восстановления. Так, раствор бензолдиазоний тетрафторбората в ацетонитриле реагирует с широким рядом металлов (Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Li, Na, или Zn) с выделением азота, свидетельствующем о восстановлении соли диазония [83,84].

Восстановление диазониевых солей металлами в процессе модификации подтверждается и экспериментальными исследованиями. В случае реакции с медью, с использованием методов ИК-спектроскопии и рентгенструктурного анализа фиксировалась высокая концентрация комплекса $[Cu(N_2C_6H_5)(NC - CH_3)_3]^{3+}$, подтверждающая участие поверхности в генерации ароматического радикала [85] (Схема 10).

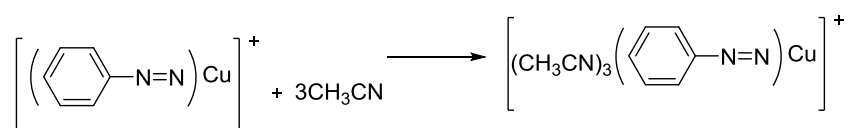


Схема 10. Схема образования комплекса с медью в процессе модификации

На стеклоуглеродном электроде механизм реакции модификации протекает по восстановительному пути в случае использования легко восстанавливаемых АСД 4-нитро, 4-трифтор или 4-брои диазониевых солей ($E_p = +0.20, -0.34, -0.35$ V vs SCE), которые могут спонтанно реагировать с поверхностью [86]. Однако, в случае использования АСД полученных из диэтил, аминодифенил, трифенил анилинов ($E_p =$

-0.42, -0.35 and -0.45 V), описанные особенности указывают на механизм переноса электрона и на образование арильного радикала на промежуточной стадии [87,88].

Так французским исследователем Deniau было доказано, что спонтанная прививка соли диазония на поверхность золота с помощью простого погружения золотого субстрата в раствор соли диазония в нормальных условиях ведет к образованию очень тонкой полифениленовой пленки толщиной около 2 фениленовых слоев независимо от типа используемой соли и заместителей [22]. Описанный им механизм согласуется с ранее предложенным на Схеме 2. Первый путь включает в себя прямую реакцию диазокатиона с поверхностью золота и образование фрагментов типа 8. Другие фенильные группы спонтанно прививаются к поверхности благодаря разложению соли диазония под действием солнечного света или прививаются к уже образовавшимся фенильным слоям. Присутствие азо-мостиков, по их мнению, может быть отнесено к результату реакции азо-сочетания. Таким образом, авторы еще раз подтвердили общепринятые суждения о ковалентном характере и установили, что именно диазокатионы участвуют в процессе спонтанной модификации поверхности золота.

Однако, в некоторых случаях, когда субстрат обладает не ярко-выраженными восстановительными свойствами, сложно отличить два различных метода: восстановление субстратом и спонтанное дediaзонирование. Однако, оба метода можно отнести к условно спонтанным методам модификации поверхности с использованием солей диазония.

Реакции спонтанной модификации металлических поверхностей неоднократно использовались для создания функциональных материалов. Так, например, Mangeney описал оригинальный подход для создания сенсорной системы для детектирования фолиевой кислоты с использованием спонтанной модификацией золотых наностержней солью диазония для дальнейшего полимеризации [89]. На первой стадии проводилась ковалентная прививка бифункционального инициатора 2-(фенокси)этилдиэтилкарбамадитионатдиазоний хлорида содержащего N,N-диэтилдитиокарбамат для активации поверхностно иницированной фотоионизационной полимеризации в присутствии фолиевой кислоты (Схема 11).

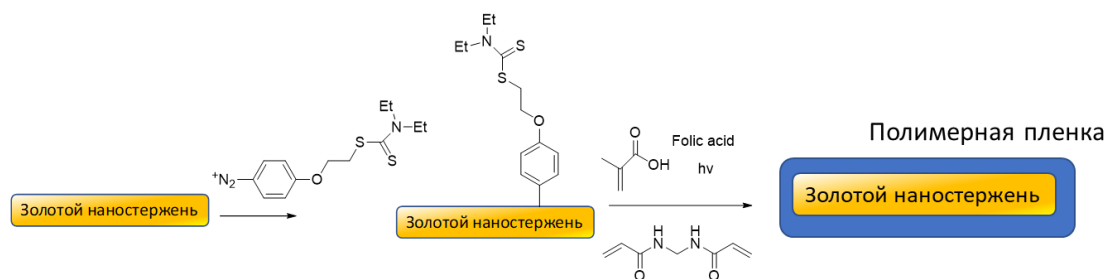


Схема 11. Схематическое изображение синтеза полимеров с молекулярными отпечатками на основе поверхностно-модифицированных наностержней золота

Плазмонные свойства золотых наностержней позволили детектировать фолиевую кислоту в микромолярных концентрациях, а молекулярные отпечатки позволили существенно повысить селективность процесса.

Спонтанные методы модификации получили свое наибольшее распространение для модификации наночастиц металлов, которые могут быть использованы в качестве оптических (колориметрических, на основе поверхностного плазмонного резонанса или поверхностно-усиленной Рамановской спектроскопии) сенсоров [35, 89-91]. Образование тонких пленок в случае спонтанных реакций позволяет проводить вторичные трансформации на поверхности НЧ без значительного влияния на оптические свойства.

2.1.2 Модификация поверхностей в щелочных и восстановительных средах

Принимая во внимание простоту восстановления АСД, можно ожидать, что реакции поверхностной модификации могут быть с успехом инициированы добавками восстанавливающих агентов или использованием восстановительных сред. В качестве восстановительных агентов чаще всего используются порошок железа и цинка [92], аскорбиновая кислота [93] а также достаточно распространены различные борогидриды щелочных металлов [94,95]. Так, одна из пионерских работ в этой области была опубликована группой Mirkhalaf, где приводится *in situ* метод получения модифицированных наночастиц золота и платины путем восстановления соли диазония с алифатическими заместителями в двухфазной системе [96] (схема 12).

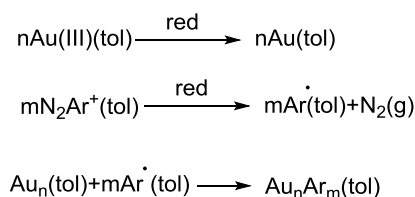


Схема 12. Схема модификации золотых НЧ (верхняя часть) и фотографии Просвечивающей электронной микроскопии золотых и платиновых НЧ (нижняя часть).

При синтезе ноль-валентных НЧ железа с использованием NaBH_4 *in situ* модификация с использованием арендиазоний тозилатов приводит к росту 10 нм полифениленовой пленки с рекордным количеством ОФГ 1.23 ммоль/г [94]. Было предположено, что столь высокая концентрация ОФГ является следствием образования диазотатов в основной среде, легко подвергающихся разложению с образованием активных фенильных радикалов.

Подход *in situ* модификации НЧ металлов в процессе их получения нашел свое применения и в процессах синтеза НЧ платины, золота, магнетита [96-98]. Такие реакции часто проводят в щелочных средах с целью образования малостабильных диазотатов, которые более склонны к гомолитическим превращениям. Так, например, наночастицы оксида железа Fe_3O_4 были модифицированы арильными группами при использовании 2-гидроксиэтилбензолдиазоний тетрафторбората при $\text{pH}=9$, при одновременном формировании самих НЧ [98] (схема 13).

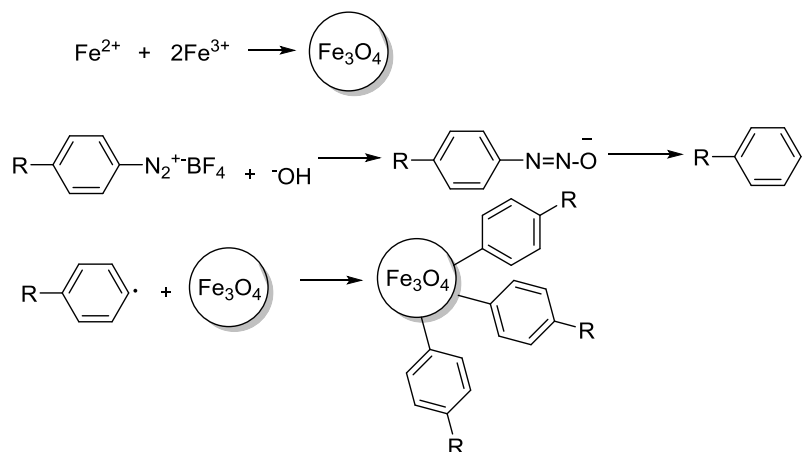


Схема 13. Схема модификации НЧ оксида железа в щелочной среде

Стоит отметить, что при использовании химических восстановительных агентов и основных сред, наблюдается радикальный механизм роста полифениленового слоя,

что чаще всего приводит к достаточно толстым и плотно-упакованным органическим слоям [96-98].

Одним из самых ярких примеров является дизайн магнитной системы для распознавания бисфенола А. При получении магнитных наночастиц Fe_3O_4 авторы проводили модификацию с использованием соли диазония, содержащей инициатор для фото-полимеризации [99] (схема 14).

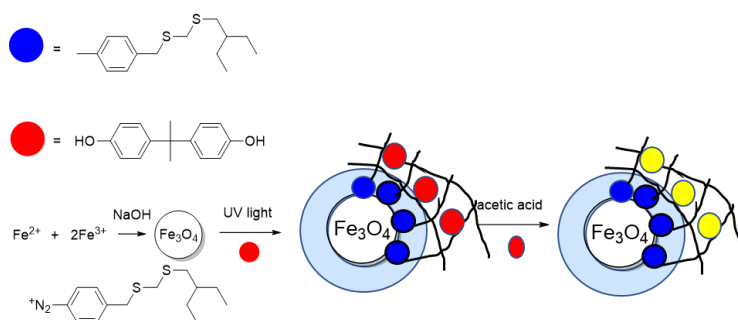


Схема 14. Схема получения сенсора для детектирования бисфенола А на основе модифицированных НЧ

На следующей стадии авторами был проведен синтез полимеров с молекулярными отпечатками бисфенола А в качестве молекулы-матрицы непосредственно на поверхности наночастиц. Разработанная методика получения композитного материала открывает новые возможности для быстрого извлечения следовых количеств бисфенола А.

Еще одним интересным примером использования восстановительных сред является создание электрического датчика для детектирования NO_2 на основе восстановленного оксида графена (RGO) [100]. Авторы также проводили *in situ* модификацию с использованием 4-сульфобензолдиазониевой соли с восстановлением оксида графена с последующим связыванием НЧ серебра. Авторы подчеркнули влияние диазониевой модификации на свойства сенсора: привитые $-\text{SO}_3\text{H}$ группы, находящиеся на краях пластинок RGO обеспечивали минимальное влияние на структуру графена с одновременным увеличением гидрофильности. Полученная структура обладает высокой чувствительностью к изменениям окружающей среды для детектирования NO_2 .

Таким образом, можно сделать вывод, что использование восстановительных сред и агентов получило широкое распространение при проведении *in situ* процессов

модификации НЧ металлов, что позволило существенно упростить процедуру получения функциональных материалов.

2.1.3 Реакции фото-индуцированной модификации поверхности

Как уже неоднократно отмечалось ранее, поверхностная модификация солями диазония протекает через образование радикалов на поверхности материалов [22, 29, 37]. Логичным развитием методов модификации является использование света для инициирования радикальных превращений диазониеских солей. Вместе с тем, главным фактором, влияющим на процессы образования радикалов из диазониеских солей, является энергия кванта света. Как известно [101], диазо-группа является сильным электроноакцептором, что способствует сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область. По этой причине для модификации поверхности используется облучение ближним ультрафиолетом.

Данный подход был использован Dong в работах по модификации оксида индия-олова с использованием 4-(2-(4-пиридинил)этинил)бензолдиазониевой соли [102] по схеме 15.

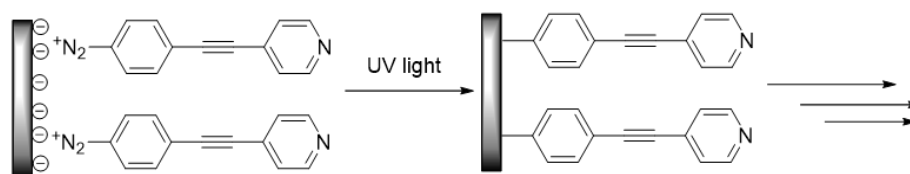


Схема 15. Схема модификации оксида индия-олова с использованием АСД под действием УФ света

Использование ультрафиолетового излучения не всегда является оправданным в силу высокой деструктивности такого для материалов и необходимости использования высокомоощных источников света. По этой причине, исследователями проводился целенаправленный поиск методов модификации с использованием видимого света.

Впервые данный подход был использован в 2011 году в работах Pinson [103], где авторы использовали облучение светом с длиной волны 254 нм медных, железных и золотых электродов, погруженных в раствор солей диазония. Pinson и его группа показали, что при использовании облучения видимым светом не наблюдается модификация поверхности, однако добавление фотокатализатора ведет к образованию

комплекса переноса заряда и образованию арильного радикала, который ответственен за росте полифениленового слоя (схема 16).

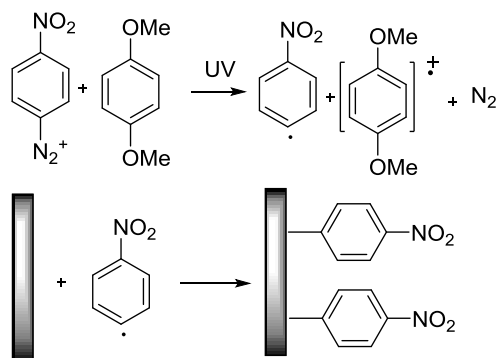


Схема 16. Схема модификации поверхности солями диазония с 1,4-диметоксибензолом под действием света

С использованием методов ИК-спектроскопии и AFM авторы показали, что органическая пленка на поверхности аналогична по структуре слоям ОФГ, и представляет собой неупорядоченный полифениленовый слой, характерный для процессов электрохимической модификации. Однако, в отличие от электрохимической модификации, процессы фотоиницирования позволяют прививать ОФГ на поверхность непроводящих субстратов, таких как полимеры.

Позднее было показано, что структура слоя ОФГ зависит от типа применяемых фото-катализаторов. Например, $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ или eosin Y позволяют при минимальных нагрузках получать более тонкие и упорядоченные пленки при облучении видимым светом [104].

Очевидным плюсом использования фото-иницируемой модификации поверхности является возможность паттернинга поверхностей ОФГ. Например, данный подход был применен для получения пространственно разделённых и упорядоченных полинитрофенильных слоев на поверхность золота с использованием $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ в качестве фото-катализатора [105]. Пространственный контроль процесса модификации достигался с использованием методов коллоидной литографии. Фото-индуцируемая модификация поверхности с нанесенными полистирольными микросферами с последующим растворением микросфер позволила создать поры различного размера, зависящего от параметров освещения (схема 17).

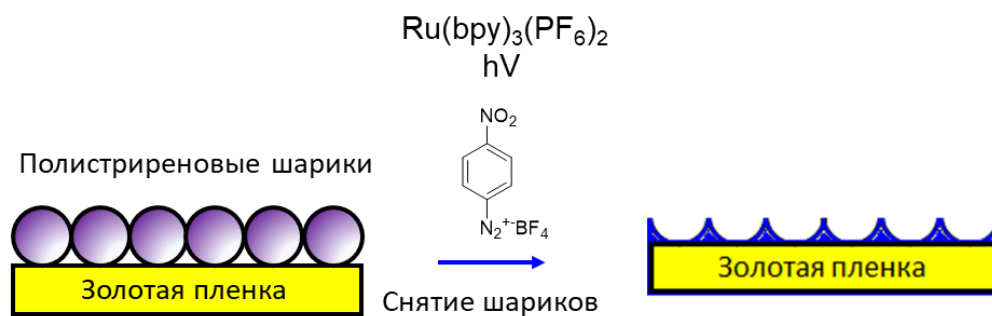


Схема 17. Получение пространственно разделенных паттернов ОФГ, полученных фотохимическим восстановлением АСД

Кроме того, с использованием данного подхода может быть получена бифункциональная поверхность в виду возможности повторной модификации с использованием тиолов.

К сожалению, данный метод не получил широкого распространения для модификации поверхности металлов, явно уступая по распространению электрохимическим подходам. Вместе с тем, активация солей диазония светом стала незаменимым методом в получении поверхностно-модифицированных полимеров и других непроводящих материалов [106, 107].

2.1.4 Плазмон-индуцированная модификация поверхностей с использованием диазониевых солей

Одним из самых интересных методов модификации поверхностей, по нашему мнению, является плазмон-индуцируемое разложение диазониевых солей. Данный метод был открыт сравнительно недавно и является закономерным развитием химии плазмонного катализа.

Плазмонном принято называть коллективные осцилляции электронного газа в металлах, возбуждаемые внешней электромагнитной волной на границе металл-диэлектрик [108, 109]. Как было показано в недавних исследованиях, локализованный плазмонный резонанс способен вступать во взаимодействие с окружающим веществом и оказывать колоссальное влияние на химические превращения [108].

Поверхностный плазмонный поляритон (ППП) является уникальным оптическим свойством, связанным с некоторыми металлическими наноматериалами (например, Au, Ag, Cu и др) и является свойством, непосредственно связанным с размерными

характеристиками материала [110, 111]. Локализованное ППП-возбуждение металлической наночастицы можно визуализировать как электромагнитное поле, связанное с когерентным колебанием электронного газа в проводящей среде. Резонансное оптическое возбуждение поверхностных плазмонов создает энергетические горячие «носители», которые могут участвовать в фотохимических реакциях [112, 113] (Рисунок 4).

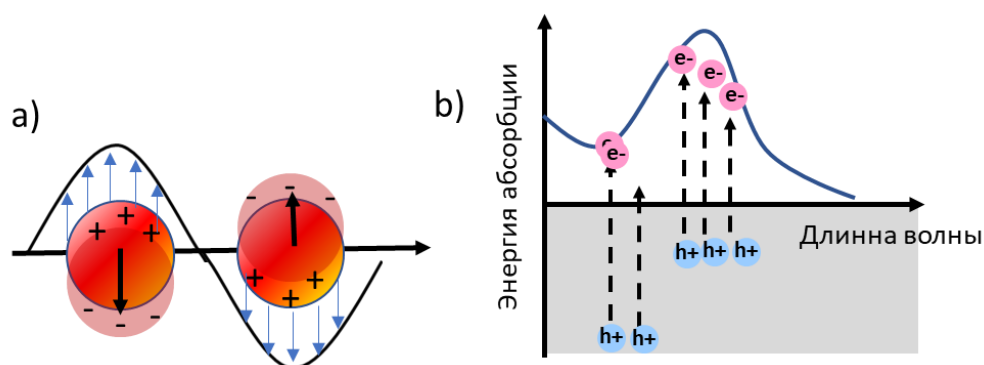


Рисунок 4. Локализованное возбуждение плазмонного резонанса на сферических НЧ. (а) Когерентное локализованное колебание электронного облака, вызванное электромагнитным полем. (б) Генерация горячих носителей и соответствующий спектр поглощения плазмон-активных металлов. e^- и h^+ представляют собой горячие электроны и дырки, которые, соответственно, генерируются после дефазировки поверхностного плазмонного резонанса

При возбуждении ППП колебание свободных электронов быстро гасится и приводит к генерации высокоэнергетических «горячих» электронов и дырок (рис. 4b), причем процесс проходит в временном интервале от 1 до 100 фемто секунд [112-114]. «Горячие» электроны, генерируемые плазмоном, могут непосредственно взаимодействовать с молекулами, адсорбированными или ковалентно привитыми на поверхности металла.

Механизм плазмон-индуцированных реакций

На сегодняшний день существуют несколько основных теорий, описывающих механизмы плазмон индуцированных реакции. Kim и его команда описали все 3 возможные механизма на примере плазмон-индуцированной диссоциации диметилсульфида на поверхности серебра и меди [115] (рисунок 5).

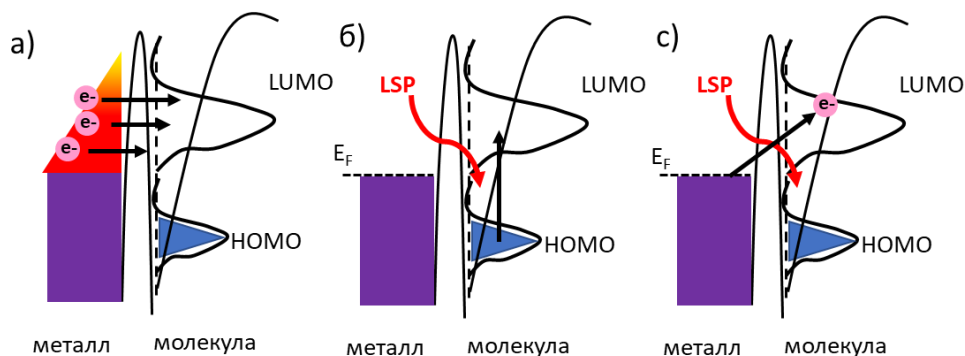


Рисунок 5. Механизмы возбуждения плазмон-индуцированных химических реакций. (А) Механизм непрямого переноса горячих электронов. Горячие электроны (e^-), генерируемые в результате безизлучательного распада локализованного плазмонного резонанса взаимодействуют с органическим субстратом с образованием аниона. (Б) Механизм прямого внутримолекулярного возбуждения. Локализованный плазмонный резонанс вызывает переход электрона с ВЗМО на НСМО. (С) Механизм передачи заряда. Электроны резонансно переносятся из металла в молекулу.

А) Путь реакции, основанный на непрямом механизме переноса горячего электрона

В рамках данного механизма плазмон-катализируемые превращения объясняются в рамках концепции переноса электронов на соответствующую НСМО органической молекул. Горячие носители, электроны и дырки, формируются с помощью безизлучательного распада локализованного поверхностного резонанса [116,117]. Далее горячие электроны переносятся на органический субстрат с образованием переходных отрицательных ионов.

Б) Путь реакции, основанный на прямом внутримолекулярном механизме возбуждения.

Как показано на Рис. 5Б энергия локализованного поверхностного резонанса способна возбуждать внутримолекулярный перенос электрона с ВЗМО на НСМО, что приводит к переходному состоянию и дальнейшим превращениям.

С) Путь реакции основан на механизме переноса заряда.

В механизме переноса заряда электроны с низкой удельной энергией резонансно переносятся из металла на НСМО органического субстрата, что приводит к образованию отрицательно заряженных ионов (рис. 5С).

Тем не менее, истинный механизм плазмон-катализируемых превращений окончательно не подтвержден и в литературе продолжают споры о влиянии тех или

иных факторов на механизм процесса [118-120]. Несмотря на это уже можно с уверенностью утверждать, что плазмонный катализ является революционным методом для инициации органических реакций. Конечно же, реакции поверхностной модификации плазмон-активных материалов не избежали данного тренда.

Описанные выше методы впервые использовала группа Mangeney в 2016 году. Они продемонстрировали, что плазмон-активные нанополосы (состоящие из золотых НЧ) могут быть ковалентно модифицированы диазониевыми солями действием плазмонного резонанса при облучение лазером He-Ne ($\lambda_{\text{inc}} = 633 \text{ nm}$) (Рисунок 6) [121]. Подтверждением плазмонной природы модификации служил тот факт, что наибольшая толщина полифениленовой пленки наблюдалась в области с максимумом концентрации плазмона на поверхности.

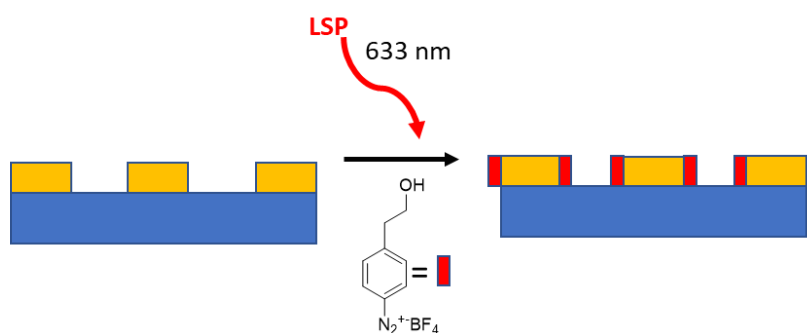


Рисунок 6. Схематическое изображение процесса плазмон-индуцированной модификации золотых нанополос с использованием солей диазония

Данный подход отличается рядом преимуществ: процесс модификации занимает всего секунды и, в отличие от методов использующих УФ или освещение видимым светом, толщина привитых пленок достигает 30 нм даже при использовании низких концентраций солей диазония. Кроме того, существует возможность пространственного контроля модификации, так как реакция происходит предпочтительно в зонах максимального усиления локального электромагнитного поля.

Позднее была показана возможность локальной модификации поверхности золотых наностержней с помощью плазмон инициированной модификации с использованием АСД [122] (Рисунок 7). Авторы использовали анизотропию плазмонных свойств для селективной модификации боковых поверхностей и краевых зон. Данный подход функционализации заключался в пространственно селективном возбуждении плазмона в зависимости от поляризации света лазера.

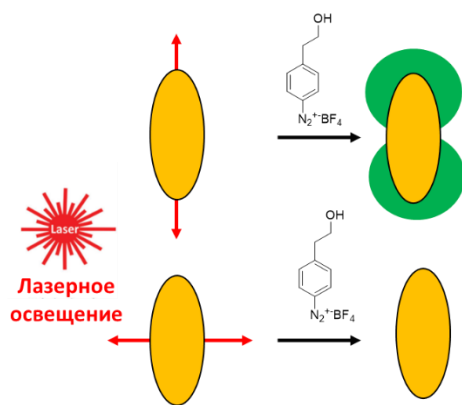


Рисунок 7. Схема региоселективной поверхностной функционализации наностержней золота при плазмонном возбуждении поляризованным светом.

Данный метод так же предоставляет возможность прививки специфических молекул на отдельные области наностержней для использования их в области сенсорики.

Однако, данная область только начинает свое развитие, поэтому данные о точном механизме реакции и влиянии плазмонного резонанса на структуру привитых органических слое еще не получены и представляют широкий интерес для научного сообщества. Стоит отметить, что плазмонное инициирование химических реакций не ограничивается поверхностной модификацией, а активно используется и развивается для широкого круга превращений, начиная от получения водорода [123-124] с помощью плазмон-инициируемого расщепления воды до окисления спиртов [125], селективного восстановления органических функциональных групп [126] и реакций кросс-сочетания [127].

2.2 Плазмон индуцированные превращения органических веществ

2.2.1. Первая плазмон-индуцированная реакция: Димеризация п-амино(нитро)тиофенола

Плазмонный катализ представляет собой новый тренд в органической химии, ассоциированный с наноматериалами на основе металлов. В настоящее время данный подход находит все большее применение в реакциях селективной трансформации органических функциональных групп [122-127].

История развития плазмон-индуцированного катализа для органических реакций началась с исследования реакции димеризации молекул 4-аминотиофенола (ПАТР), привитых на плазмон-активную поверхность [128,129]. ПАТР является одной из модельных молекул для исследования фундаментальных вопросов в области SERS, благодаря достаточно сильному усилению Романовского сигнала органических молекул на модифицированных поверхностях и четко различимых пиках в спектрах. Плазмон-активную поверхность (чаще всего Au, Ag) модифицируют с использованием ПАТР, где тиольная группа связывается за счет хемосорбционных взаимодействий. Затем, в зависимости от типа плазмон-активного субстрата происходит освещение модифицированного образца источником света с длиной волны, соответствующей плазмонному резонансу [130,131] (Схема 18).

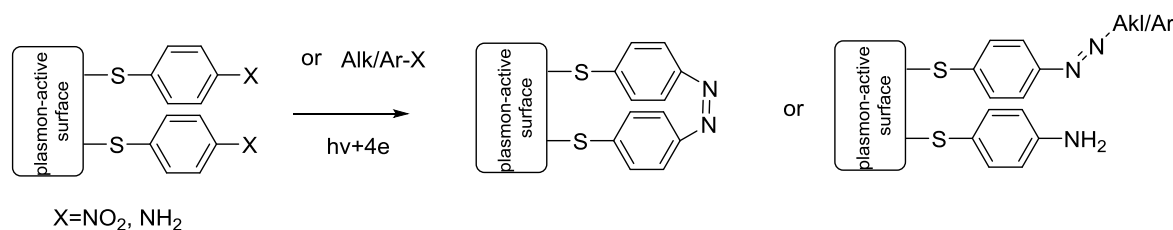


Схема 18. Схема реакции димеризации молекул 4-аминотиофенола на плазмон-активных поверхностях

Далее, происходит взаимодействие двух соседних молекул ПАТР или в реакционную среду может вводиться вторая молекула амина, в результате которого происходит образование 4,4-димеркаптоазобензола на поверхности. Стоит отметить, что аналогичным образом в данную реакцию может вступать 4-нитротииофенол и другие нитропроизводные в качестве реагента для образования 4,4-димеркаптоазобензола (DMAВ) [132, 133].

Несмотря на то, что точный механизм процесса еще не был установлен и до сих пор обсуждается, на сегодняшний день механизм переноса горячих электронов получил наибольшее распространение [130, 131]. Считается, что механизм данного превращения

связан с генерацией горячих электронов на поверхности металла, которые запускают процесс сочетания РАТР до DMAВ.

Очевидно, что самым информативным методом изучения данного процесса является снятие SERS спектров в зависимости от времени реакции, так как изначально наблюдаются пики РАТР, которые в процессе реакции трансформируются в пики, характернее для азо-продукта реакции DMAВ (1143, 1390, and 1432 cm^{-1}). Таким образом, появление этих трех полос поглощения использовалось в качестве экспериментального доказательства прохождения реакции [134-137]. Кроме того, метод XPS может быть использован для исследования реакции плазмон-активной димеризации, так как деконволюция пика N1s позволяет различить нитро, amino и азо соединения [131, 135].

Благодаря огромному количеству работ, посвященных исследованию влияния рН, длины волны и мощности источника облучения, типа плазмон-активного субстрата, окружающей атмосферы на димеризация РАТР, данную реакцию можно считать модельной для более глубоко исследования механизма плазмон-индуцированных реакций [130-137].

Одним из фундаментальных работ посвященных димеризации 4-нитротифенола, вызывающих особый интерес, является работа Lin, который продемонстрировал пример использования композита на основе оксида графена и наночастиц Ag (GO@Ag) в качестве платформы для плазмон индуцированной реакции образования азо-мостиков с рядом нитросоединений [138] (Схема 19).

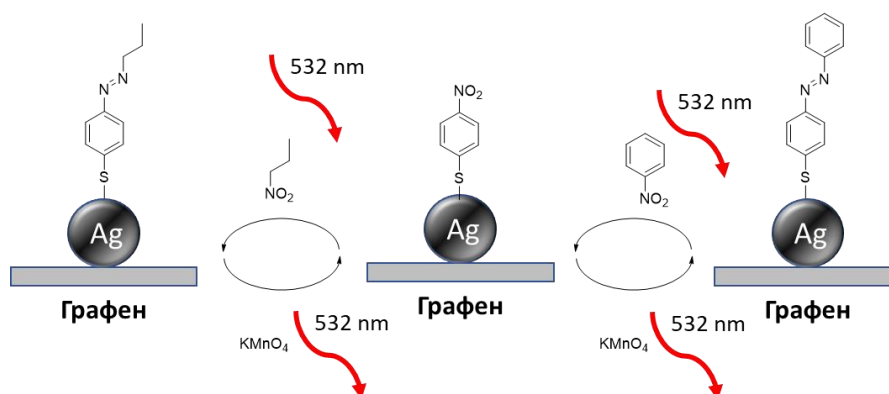


Схема 19. Схематическое изображение плазмон-индуцированной химической реакции на НТФ на модифицированном Ag@GO

Авторами было обнаружено, что под действием облучения длинами волн 532 или 633 нм, молекулы п-нитротифенола на поверхности Ag@GO могут вступать в

реакцию с такими нитросоединениями, как нитробензол или 1-нитропропан с образованием азо-соединений. Стоит отметить, что авторы впервые показали, что окисление образовавшихся азо-соединений с использованием KMnO_4 приводит к диссоциации двойной связи $\text{N}=\text{N}$, скорость которой может быть увеличена с использованием лазерного освещения, и азо-соединения могут быть восстановлены после реакция окисления до исходных нитросоединений. Разработанный метод позволяет получать функциональные азо-соединения на поверхности металлов, которые могут быть использованы для создания сенсорных систем.

Однако, как отмечалось ранее, на сегодняшний день реакция димеризации РАР является по большей степени модельной, поэтому внимание ученых переключилось на поиск новых превращений, которые могут быть реализованы под действием плазмонного резонанса, а также исследование возможностей плазмонного катализа для органической химии и поверхностных превращений. На сегодняшний день известны плазмон-индуцированные реакции окисления спиртов и алкилтиофенолов [125, 131], разложения воды [123,124], сочетания по Сузуки [127], а также различные виды полимеризации [139-143].

2.2.2. Плазмон-индуцированная полимеризация

Одной из наиболее интересных и пока еще малоизученных областей плазмон-индуцированного катализа является локализованная и контролируемая полимеризация. Данный тип превращений может открыть новые методы и подходы к созданию функциональных плазмон-активных субстратов.

Первым примером, демонстрирующим, что использование эффекта плазмонного резонанса может приводить к росту нанометровых пленок полимера на плазмон-активных субстратах является работа группы Soppeta, в которой открыто явление плазмон-индуцированной свободно-радикальной полимеризации [144]. В качестве субстрата он использовал коллоидные серебряные НЧ размером 60 нм с максимумом плазмонного резонанса на 460 нм, нанесенные на амино-функционализированную стеклянную подложку (Рисунок 8).

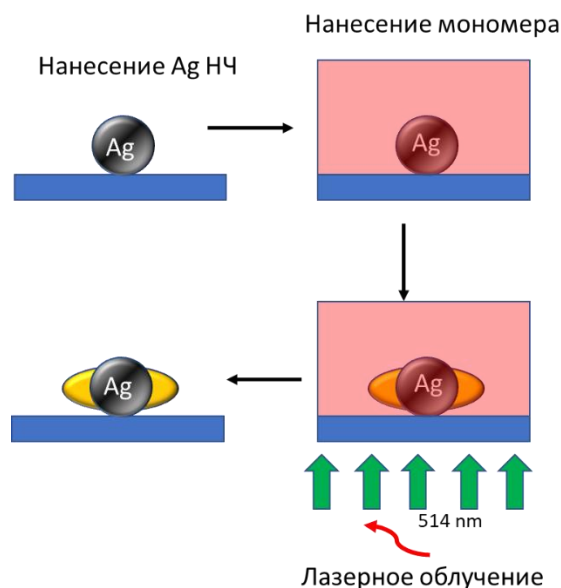


Рисунок 8. Плазмон-индуцированная свободно-радикальная полимеризация на серебряных НЧ

Далее использовалась трехкомпонентная смесь: сенсibilизирующего красителя (Eosin Y), метилдиэтанолamina и триакрилата пентаэритрита (PETIA). Для облучения использовался лазер с длиной волны 514 нм, поскольку она перекрывает как спектр поглощения Eosin Y, так и плазмонный резонанс серебряных НЧ. Поверхностный плазмонный резонанс отдельных наночастиц серебра использовался в качестве оптического источника для локальной инициации реакции полимеризации. В качестве доказательства плазмон-активной природы процесса авторы показали, что полимеризация на серебряных НЧ определяется фотохимическими параметрами. В частности, обнаружилось, что химическая кинетика специфична для используемой длины волны, соответствующей максимуму плазмонного резонанса НЧ, а также, что толщина образующейся пленки строго зависит от времени освещения и используемой мощности лазера. Таким образом, авторы впервые показали возможность роста пленки полимера на плазмон-активных НЧ под действием лазерного облучения и открыли путь к исследованию других видов плазмон-индуцированной полимеризации.

Стоит отметить, что иногда плазмон может оказывать положительное влияние на процессы полимеризации без иницирующего эффекта. Таким примером является работа группы Murakoshi, которая показала, как плазмон влияет на пространственно-селективное осаждение проводящего полимера пиррола на тонкой пленке золотых НЧ, нанесенных на электроды из TiO₂ при электрохимической полимеризации [142]. Нанесенные методом напыления НЧ золота отжигались при 600 С для получения

золотых кластеров размером 100 нм. Используемый композит Au/TiO₂ имел широким максимум плазмонного резонанса в диапазоне длин волн 600-1000 нм (Рисунок 9).

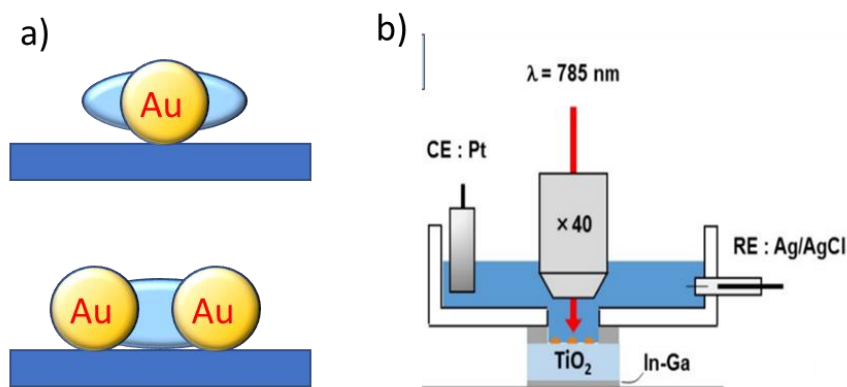


Рисунок 9. а) рост полимера на золотых НЧ, б) Схематичное изображение установки для плазмон-индуцированной полимеризации

Полимеризация проводилась в электрохимической ячейке, где субстрат использовался в качестве рабочего электрода, с использованием 10 мМ раствора пиррола при наложении потенциалов в диапазоне -0.9 - +0.5 В. Конфокальный Рамановский микроскоп с длиной волны 785 нм использовался в качестве источника света и одновременно для кинетических исследования полимеризации.

После освещения на поверхности наночастиц образовывалась пленки полипиррола, рост которого фиксировался методами SERS и XPS. Авторами было обнаружено, что в зависимости от прилагаемого потенциала, варьируется интенсивность Рамановских пиков, специфичных для полипиррола на полученных субстратах.

По данным AFM, SEM было показано, что в случае, когда полимеризация проходила на изолированных НЧ, полипиролл образуется на обеих сторонах НЧ параллельно поляризации лазерного пучка от Рамановского спектрометра. В случае нескольких агломератов НЧ, находящихся рядом, рост полимера наблюдался преимущественно в щелях между НЧ. Места роста полимера соответствуют локализации электромагнитного поля на золотых НЧ, что доказывает важную роль локализованного поверхностного резонанса в процессе полимеризации. Результаты данного исследования являются экспериментальным доказательством локализации активных центров в плазмон-индуцированных фотоэлектрохимических реакциях. Предложенный метод может быть хорошим кандидатом для изучения процесса переноса электронов в системе плазмон индуцируемых химических реакций.

Совсем недавно Vaumberg продемонстрировал возможность плазмон-индуцированной полимеризации различных мономеров на золотых НЧ [140]. Авторы наносили золотые или серебряные НЧ на золотые пленки предварительно модифицированные тиофенолом, затем сверху были нанесены мономеры с последующим облучением лазером на длине волны 630 нм с одновременной регистрацией спектров.

Авторы утверждают, что в процессе лазерного освещения золотых НЧ, возбужденные горячие носители имеют энергию < 2 eV, которая является недостаточной для прямого запуска полимеризации через перенос энергии электромагнитным полем. Поэтому они предположили радикальный механизм процесса, реализуемый путем переноса горячих электронов для образования радикальной системы Au–C–C•, которая далее и инициирует рост полимерной цепи по схеме 19.



Схема 19. Механизм прохождения радикальной плазмон-индуцированной полимеризации

Стоит отметить, что в данной работе использовалась двухкомпонентная система золотой подложки и НЧ для достижения и использования эффекта локализованного плазмонного резонанса, что значительно ограничивает применимость метода.

Описанный метод позволяет контролировать и отслеживать рост полимера в реальном времени. Идеальный контроль над толщиной оболочки полимерного слоя, а также пространственно разрешенного роста полимера был достигнут путем изменения времени освещения, длины волны и используемых мономеров [25-26]. Кроме того, авторы показали, что данный метод является универсальным, что доказывает плазмонный механизм реакции посредством переноса «горячих» электронов с поверхности НЧ на молекулы мономеров.

Позднее авторы показали, что плазмон-индуцированная полимеризация способна не только точно контролировать толщину и состав полимерных покрытий, но также регулировать местоположение и ориентацию роста полимера, на что сильно влияет поляризация лазера и распределение его интенсивности вокруг НЧ [139]. Авторами были использованы аналогичные экспериментальные условия. Для изменения поляризации лазерного луча были использованы линейный поляризатор и

полуволновая пластина, которые были помещены перед линзой объектива. Предложенный подход полимеризации, не только открывает новые возможности в нанотехнологиях для создания функциональных устройств, но также открывает множество путей применения полимеров на наноразмерном уровне.

Позднее впервые была показана возможность проведения плазмон-индуцированной полимеризации путём обратимого присоединения и фрагментирования (RAFT) на поверхности золотых периодических структур [143] (Схема 20).

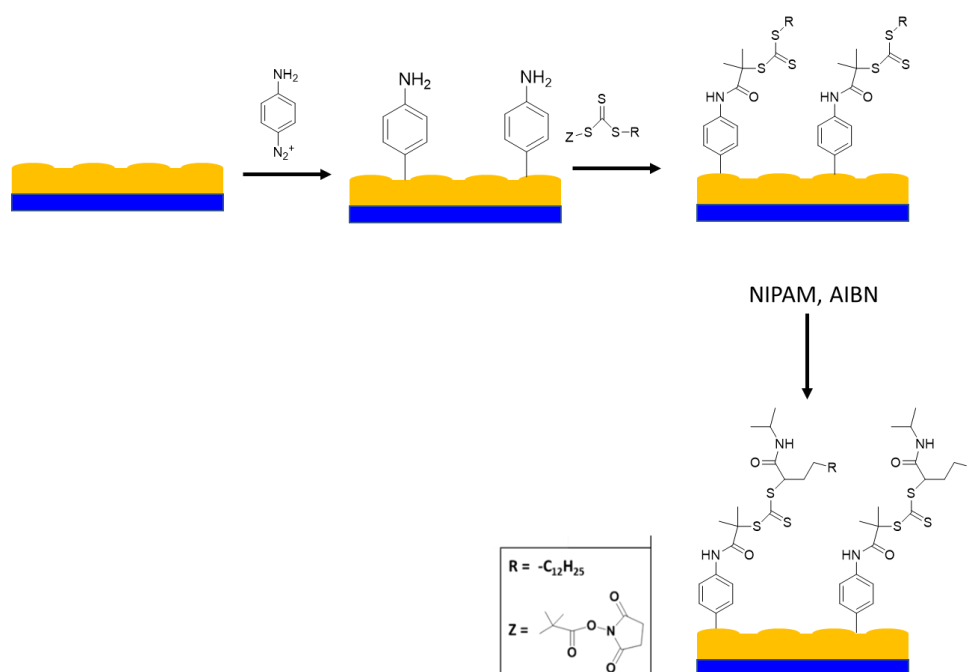


Схема 20. Схематическое изображение RAFT-полимеризации NIPAm на плазмон-активной золотой решетке

Поверхность золотой решетки, которая была промодифицирована для ковалентной прививки RAFT агента, была погружена в раствор мономера NIPAm и инициатора полимеризации азобисизобутиронитрила с последующим облучением светом с длиной волны, соответствующего максимуму плазмонного резонанса решетки.

Снятие спектров SERS и XPS во времени указывают на само ограничивающуюся природу плазмон-индуцированного роста полимера PNIPAm, а именно реакция происходит до определенной толщины полимера и останавливается, несмотря на значительный избыток инициатора полимеризации и мономера в реакционной среде. Любое отклонение от оптимальных условий возбуждения ППП (например, использование противоположной поляризации света) приводит к остановки

полимеризации или ее значительному замедлению. Настоящие результаты обеспечивают основу для проведения дальнейших экспериментов по плазмонному катализу в целом и предлагают новый способ получения ультратонких полимерных пленок с определенным структурным размером.

История плазмон-катализируемых превращений только начинает уверенное развитие, на сегодняшний день показан достаточно узкий круг трансформаций, которые могут происходить под действием плазмонного резонанса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lombardo, S. J., & Bell, A. T. A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces. // *Surface science reports*. – 1991. – 13(1-2), 3-72.
2. Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. // *Plasmonics*. – 2007. – 2(3), 107-118.
3. Pradeep, T. Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review. // *Thin solid films*. – 2009. – 517(24), 6441-6478.
4. Lim, R. J., Xie, M., Sk, M. A., Lee, J. M., Fisher, A., Wang, X., & Lim, K. H. A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts. // *Catalysis Today*. – 2014. – 233, 169-180.
5. Kalpakjian, S., Vijai Sekar, K. S., & Schmid, S. R. // *Manufacturing engineering and technology*. Pearson. 2014
6. Liu, X. Y., Gong, T. C., Zhang, J., Ji, J., Huo, W. C., Cao, T., Liu, Y. Engineering Hydrogenated Manganese Dioxide Nanostructures for High-Performance Supercapacitors. // *Journal of colloid and interface science*. 2014
7. Kim, K., Kim, S., Jung, G. H., Lee, I., Kim, S., Ham, J., Lee, J. L.. Extremely flat metal films implemented by surface roughness transfer for flexible electronics. // *RSC Advances*. – 2018. – 8(20), 10883-10888.
8. Wijesinghe, W. P. S. L., Mantilaka, M. M. G. P. G., Senarathna, K. C., Herath, H. M. T. U., Premachandra, T. N., Ranasinghe, C. S. K., Bandara, I. M. C. C. D. Preparation of bone-implants by coating hydroxyapatite nanoparticles on self-formed titanium dioxide thin-layers on titanium metal surfaces. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2016. – 63, 172-184.
9. Ullah, N., Mansha, M., Khan, I., & Qurashi, A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges. *TrAC // Trends in Analytical Chemistry*. - 2018
10. Pena-Pereira, F., Duarte, R. M., & Duarte, A. C. Immobilization strategies and analytical applications for metallic and metal-oxide nanomaterials on surfaces. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2012. – 40, 90-105.
11. Wu, B., & Zheng, N. Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. // *Nano Today* – 2013. – 8(2), 168-197.
12. Asri, R. I. M., Harun, W. S. W., Samykano, M., Lah, N. A. C., Ghani, S. A. C., Tarlochan, F., Raza, M. R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – 77, 1261-1274.

13. Hanawa, T. Surface treatment and modification of metals to add biofunction. // *Dental materials jour.* - 2017
14. Variola, F., Vetrone, F., Richert, L., Jedrzejowski, P., Yi, J. H., Zalzal, S., Rosei, F. Improving biocompatibility of implantable metals by nanoscale modification of surfaces: an overview of strategies, fabrication methods, and challenges. // *small.* – 2007. – 5(9), 996-1006.
15. Ata, M. S., Poon, R., Syed, A. M., Milne, J., & Zhitomirsky, I. New developments in non-covalent surface modification, dispersion and electrophoretic deposition of carbon nanotubes. // *Carbon.* – 2018. – 130, 584-598.
16. Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., & Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. // *Chemical reviews.* – 2005. – 105(4), 1103-1170.
17. Zeng, C., Liu, C., Chen, Y., Rosi, N. L., Jin, R. Atomic structure of self-assembled monolayer of thiolates on a tetragonal Au₉₂ nanocrystal. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2016. – 138(28), 8710-8713.
18. Vericat, C., Vela, M. E., Corthey, G., Pensa, E., Cortés, E., Fonticelli, M. H., Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiolates on metals: a review article on sulfur-metal chemistry and surface structures. // *RSC Advances.* – 2014. – 4(53), 27730-27754.
19. Palacin, S., Bureau, C., Charlier, J., Deniau, G., Mouanda, B., Viel, P. Molecule-to-Metal Bonds: Electrografting Polymers on Conducting Surfaces. // *ChemPhysChem.* – 2004. – 5(10), 1468-1481.
20. Patrone, L., Palacin, S., Charlier, J., Armand, F., Bourgoïn, J. P., Tang, H., Gauthier, S. Evidence of the key role of metal-molecule bonding in metal-molecule-metal transport experiments // *Physical review letters.* – 2003. – 91(9), 096802.
21. Shewchuk, D. M., & McDermott, M. T.. Comparison of diazonium salt derived and thiol derived nitrobenzene layers on gold. // *Langmuir.* – 2009. – 25(8), 4556-4563.
22. Mesnage, A., Lefèvre, X., Jégou, P., Deniau, G., Palacin, S. Spontaneous grafting of diazonium salts: chemical mechanism on metallic surfaces. // *Langmuir.* – 2002. – 28(32), 11767-11778.
23. Borzenkov, M., Chirico, G., D'Alfonso, L., Sironi, L., Collini, M., Cabrini, E., Bernhard, C. Thermal and chemical stability of thiol bonding on gold nanostars. // *Langmuir.* – 2015. – 31(29), 8081-8091.
24. D.J. Guo, F. Mirkhalaf, Modification of nano-objects by aryl diazonium salts, in: M.M. Chehimi (Ed.), *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012, pp. 10
25. Buell, A. K., White, D. A., Meier, C., Welland, M. E., Knowles, T. P., Dobson, C. M. Surface attachment of protein fibrils via covalent modification strategies. // *The Journal of Physical Chemistry B.* -2010. – 114(34), 10925-10938.

26. Griffete, N., Clift, M. J., Lamouri, A., Digigow, R. G., Mihut, A. M., Fink, A., Dietsch, H. Amino covalent binding approach on iron oxide nanoparticle surface: Toward biological applications. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – 415, 98-104.
27. Al-Lamee, K., & Taktak, Y. New methods for surface modification and covalent attachment of heparin. // *Medical device technology*. – 1998. – 9(1), 24-27.
28. Saravanan, R. K., Avasthi, I., Prajapati, R. K., & Verma, S. Surface modification and pattern formation by nucleobases and their coordination complexes. // *RSC Advances*. – 2018. – 8(43), 24541-24560.
29. Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J. M. Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – 114(14), 5883-5884.
30. Guselnikova, O., Elashnikov, R., Postnikov, P., Svorcik, V., Lyutakov, O.. Smart, Piezo-Responsive Polyvinylidene fluoride/Polymethylmethacrylate Surface with Triggerable Water/Oil Wettability and Adhesion. // *ACS applied materials & interfaces*. – 2018. – 10(43), 37461-37469.
31. Geng, L., Yu, G., Wang, Y., & Zhu, Y. Ph-SO₃H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid. // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – 427, 137-144.
32. Jiang, C., Alam, M. T., Silva, S. M., Taufik, S., Fan, S., & Gooding, J. J. Unique Sensing Interface That Allows the Development of an Electrochemical Immunosensor for the Detection of Tumor Necrosis Factor α in Whole Blood. // *ACS Sensors*. – 2016. – 1(12), 1432-1438.
33. Mousavisani, S. Z., Raoof, J. B., Turner, A. P., Ojani, R., & Mak, W. C. Label-free DNA sensor based on diazonium immobilisation for detection of DNA damage in breast cancer 1 gene. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – 264, 59-66.
34. Yáñez-Sedeño, P., Campuzano, S., Pingarrón, J. Integrated affinity biosensing platforms on screen-printed electrodes electrografted with diazonium salts. // *Sensors*. – 2018. – 18(2), 675.
35. Cao, C., Zhang, Y., Jiang, C., Qi, M., & Liu, G.. Advances on aryldiazonium salt chemistry based interfacial fabrication for sensing applications. // *ACS applied materials & interfaces*. – 2017. – 9(6), 5031-5049.
36. Mesnage, A., Esnouf, S., Jégou, P., Deniau, G., & Palacin, S. Understanding the redox-induced polymer grafting process: A dual surface-solution analysis. // *Chemistry of Materials*. – 2010. – 22(23), 6229-6239.
37. Doppelt, P., Hallais, G., Pinson, J., Podvorica, F., & Verneyre, S. Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts. // *Chemistry of Materials*. – 2007. – 19(18), 4570-4575.

38. Lehr, J., Williamson, B. E., & Downard, A. J. Spontaneous grafting of nitrophenyl groups to planar glassy carbon substrates: evidence for two mechanisms. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – 115(14), 6629-6634.
39. Liu, G., Liu, J., Böcking, T., Eggers, P. K., & Gooding, J. J. The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer. // *Chemical Physics*. – 2005. – 319(1-3), 136-146.
40. Abiman, P., Wildgoose, G. G., & Compton, R. G. Investigating the mechanism for the covalent chemical modification of multiwalled carbon nanotubes using aryl diazonium salts. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2017. – 3, 104-117.
41. Laurentius, L., Stoyanov, S. R., Gusarov, S., Kovalenko, A., Du, R., Lopinski, G. P., & McDermott, M. T. Diazonium-derived aryl films on gold nanoparticles: Evidence for a carbon–gold covalent bond. // *ACS Nano*. – 2011. – 5(5), 4219-4227.
42. Baltruschat, H., & Heitbaum, J. On the potential dependence of the CN stretch frequency on Au electrodes studied by SERS. // *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. – 1983. – 157(2), 319-326.
43. De la Llave, E., Ricci, A., Calvo, E. J., & Scherlis, D. A. Binding between Carbon and the Au (111) Surface and What Makes It Different from the S– Au (111) Bond. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – 112(45), 17611-17617.
44. Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., & Savéant, J. M. Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – 119(1), 201-207.
45. Hurley, B. L., & McCreery, R. L. Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – 151(5), B252-B259.
46. Pretsch, E., Buehlmann, P., Affolter, C., Pretsch, E., Buehlmann, P., Affolter, C. *Structure determination of organic compounds* (p. 108). Berlin: Springer-Verlag. - 2000.
47. Sandomierski, M., Strzemiecka, B., Chehimi, M. M., Voelkel, A. Reactive diazonium-modified silica fillers for high-performance polymers. // *Langmuir*. – 2016. – 32(44), 11646-11654.
48. Van Druenen, M., Davitt, F., Collins, T., Glynn, C., O'Dwyer, C., Holmes, J. D., Collins, G. Covalent Functionalization of Few-Layer Black Phosphorus using Iodonium Salts and Comparison to Diazonium Modified Black Phosphorus. // *Chemistry of Materials*. – 2018.
49. Itoh, T., McCreery, R. L. In situ Raman spectroelectrochemistry of electron transfer between glassy carbon and a chemisorbed nitroazobenzene monolayer. // *Journal of the American Chemical Society*. -2002. – 124(36), 10894-10902.

50. Wang, C. Y., Zeng, Y., Shen, A. G., Hu, J. M. A highly sensitive SERS probe for bisphenol A detection based on functionalized Au@ Ag nanoparticles. // *Analytical Methods*. – 2018. – 10(47), 5622-5628.
51. Radi, A. E., Muñoz-Berbel, X., Cortina-Puig, M., Marty, J. L. An electrochemical immunosensor for ochratoxin A based on immobilization of antibodies on diazonium-functionalized gold electrode. // *Electrochimica Acta*. – 2009. – 54(8), 2180-2184.
52. Smith, R. D., Pickup, P. G. Voltammetric quantification of the spontaneous chemical modification of carbon black by diazonium coupling. // *Electrochimica Acta*. – 2009. – 54(8), 2305-2311.
53. Liu, G., Luais, E., Gooding, J. J. The fabrication of stable gold nanoparticle-modified interfaces for electrochemistry. // *Langmuir*. – 2011. – 27(7), 4176-4183.
54. Yao, X., Song, Y., Jiang, L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces. // *Advanced Materials*. – 2011. – 23(6), 719-734.
55. Murphy, A. R., John, P. S., Kaplan, D. L. Modification of silk fibroin using diazonium coupling chemistry and the effects on hMSC proliferation and differentiation. // *Biomaterials*. – 2008. – 29(19), 2829-2838.
56. Chehimi, M. M., Lamouri, A., Picot, M., Pinson, J. Surface modification of polymers by reduction of diazonium salts: polymethylmethacrylate as an example. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – 2(2), 356-363.
57. Jiang, C., Alam, M. T., Silva, S. M., Taufik, S., Fan, S., Gooding, J. J. Unique Sensing Interface That Allows the Development of an Electrochemical Immunosensor for the Detection of Tumor Necrosis Factor α in Whole Blood. // *ACS Sensors*. – 2016. – 1(12), 1432-1438.
58. Mousavisani, S. Z., Raoof, J. B., Turner, A. P., Ojani, R., Mak, W. C. Label-free DNA sensor based on diazonium immobilisation for detection of DNA damage in breast cancer 1 gene. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – 264, 59-66.
59. Menanteau, T., Levillain, E., Downard, A. J., Breton, T.. Evidence of monolayer formation via diazonium grafting with a radical scavenger: electrochemical, AFM and XPS monitoring. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – 17(19), 13137-13142.
60. Thompson, C. M., Ruminski, A. M., Garcia Segal, A., Sailor, M. J., Miskelly, G. M. Preparation and characterization of pore-wall modification gradients generated on porous silicon photonic crystals using diazonium salts. // *Langmuir*. – 2011. – 27(14), 8967-8973.
61. Hetemi, D., Pinson, J. Surface functionalisation of polymers. // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – 46(19), 5701-5713.
62. Kalachyova, Y., Guselnikova, O., Elashnikov, R., Panov, I., Žádný, J., Círka, V., Lyutakov, O. Helicene-SPP-Based Chiral Plasmonic Hybrid Structure: Toward Direct Enantiomers SERS Discrimination. // *ACS applied materials & interfaces*. – 2018. – 11(1), 1555-1562.

63. Corgier, B. P., Marquette, C. A., Blum, L. J. Diazonium– protein adducts for graphite electrode microarrays modification: direct and addressed electrochemical immobilization. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – 127(51), 18328-18332.
64. Mohamed, A. A., Salmi, Z., Dahoumane, S. A., Mekki, A., Carbonnier, B., Chehimi, M. M. Functionalization of nanomaterials with aryldiazonium salts. // *Advances in colloid and interface science*. – 2015. – 225, 16-36.
65. Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., Savéant, J. M. Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – 119(1), 201-207.
66. Marcoux, P. R., Hapiot, P., Batail, P., Pinson, J. Electrochemical functionalization of nanotube films: growth of aryl chains on single-walled carbon nanotubes. // *New Journal of Chemistry*. – 2004. – 28(2), 302-307.
67. Bernard, M. C., Chaussé, A., Cabet-Deliry, E., Chehimi, M. M., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin-UI, C. Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts. // *Chemistry of Materials*. – 2003. – 15(18), 3450-3462.
68. Kim, S. K., Jeon, S. Improved electrocatalytic effect of carbon nanomaterials by covalently anchoring with CoTAPP via diazonium salt reactions. // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – 22, 141-144.
69. Lee, L., Brooksby, P. A., Hapiot, P., Downard, A. J. Electrografting of 4-nitrobenzenediazonium ion at carbon electrodes: catalyzed and uncatalyzed reduction processes. // *Langmuir*. – 2016. – 32(2), 468-476.
70. Pinson, J., Podvorica, F. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. // *Chemical Society Reviews*. – 2005. – 34(5), 429-439.
71. Allongue, P., de Villeneuve, C. H., Cherouvrier, G., Cortes, R., Bernard, M. C. Phenyl layers on H–Si (111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2003. – 550, 161-174.
72. Miliutina, E., Gusel'nikova, O., Marchuk, V., Elashnikov, R., Burtsev, V., Postnikov, P., Lyutakov, O. Vapor Annealing and Colloid Lithography: An Effective Tool To Control Spatial Resolution of Surface Modification. // *Langmuir*. – 2018. – 34(43), 12861-12869.
73. Harper, J. C., Polsky, R., Wheeler, D. R., Lopez, D. M., Arango, D. C., Brozik, S. M. A multifunctional thin film on electrode surface formed by consecutive electrochemical reduction of aryl diazonium salts. // *Langmuir*. – 2009. – 25(5), 3282-3288.

74. Wang, C., Huang, N., Zhuang, H., Jiang, X. Enhanced performance of nanocrystalline ZnO DNA biosensor via introducing electrochemical covalent biolinkers. // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – 7(14), 7605-7612.
75. Zou, Q., Kegel, L. L., Booksh, K. S. Electrografted diazonium salt layers for antifouling on the surface of surface plasmon resonance biosensors. // *Analytical chemistry*. – 2015. – 87(4), 2488-2494.
76. Kuo, T. M., Shen, M. Y., Huang, S. Y., Li, Y. K., Chuang, M. C. Facile Fabrication of a Sensor with a Bifunctional Interface for Logic Analysis of the New Delhi Metallo- β -Lactamase (NDM)-Coding Gene. // *ACS Sensors*. – 2015. – 1(2), 124-130.
77. Zehani, N., Fortgang, P., Lachgar, M. S., Baraket, A., Arab, M., Dzyadevych, S. V., Jaffrezic-Renault, N. Highly sensitive electrochemical biosensor for bisphenol A detection based on a diazonium-functionalized boron-doped diamond electrode modified with a multi-walled carbon nanotube-tyrosinase hybrid film. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – 74, 830-835.
78. Jacques, A., Devillers, S., Delhalle, J., Mekhalif, Z. Electrografting of in situ generated pyrrole derivative diazonium salt for the surface modification of nickel. // *Electrochimica Acta*. – 2013. – 109, 781-789.
79. Cottineau, T., Morin, M., Bélanger, D. Surface band structure of aryl-diazonium modified p-Si electrodes determined by X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical measurements. // *RSC Advances*. – 2013. – 3(45), 23649-23657.
80. Guselnikova, O. A., Postnikov, P. S., Fitl, P., Tomecek, D., Sajdl, P., Elashnikov, R., Lyutakov, O. Tuning of PEDOT: PSS Properties Through Covalent Surface Modification. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2017. – 55(4), 378-387.
81. Brooksby, P. A., Downard, A. J. Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions. // *Langmuir*. – 2004. – 20(12), 5038-5045.
82. Brooksby, P. A., Downard, A. J. Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions. // *Langmuir*. – 2004. – 20(12), 5038-5045.
83. Koval'chuk, E. P., Reshetnyak, O. V., Pereviznyk, O. B., Marchuk, I. E., Smetanets'kyj, V. Y., Błażejowski, J. Reaction of metals with benzenediazonium tetrafluoroborate in aprotic solvents. // *Central European Journal of Chemistry*. – 2010. – 8(3), 652-661.
84. Lehr, J., Williamson, B. E., Flavel, B. S., Downard, A. J. Reaction of gold substrates with diazonium salts in acidic solution at open-circuit potential. // *Langmuir*. – 2009. – 25(23), 13503-13509.
85. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. // *Physical review B*. – 1988. – 37(2), 785.

86. Le Floch, F., Simonato, J. P., Bidan, G. Electrochemical signature of the grafting of diazonium salts: A probing parameter for monitoring the electro-addressed functionalization of devices. // *Electrochimica Acta*. – 2009. – 54(11), 3078-3085.
87. Lud, S. Q., Steenackers, M., Jordan, R., Bruno, P., Gruen, D. M., Feulner, P., Stutzmann, M. Chemical grafting of biphenyl self-assembled monolayers on ultrananocrystalline diamond. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – 128(51), 16884-16891.
88. Mangeney, C., Qin, Z., Dahoumane, S. A., Adenier, A., Herbst, F., Boudou, J. P., Chehimi, M. M. Electroless ultrasonic functionalization of diamond nanoparticles using aryl diazonium salts. // *Diamond and Related Materials*. – 2008. – 17(11), 1881-1887.
89. Ahmad, R., Félidj, N., Boubekur-Lecaque, L., Lau-Truong, S., Gam-Derouich, S., Decorse, P., Mangeney, C. Water-soluble plasmonic nanosensors with synthetic receptors for label-free detection of folic acid. // *Chemical Communications*. – 2015. – 51(47), 9678-9681.
90. Gehan, H., Fillaud, L., Felidj, N., Aubard, J., Lang, P., Chehimi, M. M., Mangeney, C. A general approach combining diazonium salts and click chemistries for gold surface functionalization by nanoparticle assemblies. // *Langmuir*. – 2009. – 26(6), 3975-3980.
91. Ahmad, R., Boubekur-Lecaque, L., Nguyen, M., Lau-Truong, S., Lamouri, A., Decorse, P., Mangeney, C. Tailoring the surface chemistry of gold nanorods through au-c/ag-c covalent bonds using aryl diazonium salts. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – 118(33), 19098-19105.
92. Grimme, S., Antony, J., Schwabe, T., Mück-Lichtenfeld, C. Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio) organic molecules. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2007. – 5(5), 741-758.
93. Perdew, J. P. Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, // *Phys. Rev. B*. – 2012. – 45, 13244–13249
94. Guselnikova, O. A., Galanov, A. I., Gutakovskii, A. K., Postnikov, P. S. The convenient preparation of stable aryl-coated zerovalent iron nanoparticles. // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2015. – 6, 1192.
95. Atmane, Y. A., Sicard, L., Lamouri, A., Pinson, J., Sicard, M., Masson, C., Mangeney, C. Functionalization of aluminum nanoparticles using a combination of aryl diazonium salt chemistry and iniferter method. // *The Journal of Physical Chemistry C*. -2013. – 117(49), 26000-26006.
96. Mirkhalaf, F., Paprotny, J., Schiffrin, D. J. Synthesis of metal nanoparticles stabilized by metal– carbon bonds. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – 128(23), 7400-7401.
97. Ghosh, D., Chen, S. Palladium nanoparticles passivated by metal–carbon covalent linkages. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – 18(7), 755-762.

98. Griffete, N., Herbst, F., Pinson, J., Ammar, S., Mangeney, C. Preparation of water-soluble magnetic nanocrystals using aryl diazonium salt chemistry. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – 133(6), 1646-1649.
99. Griffete, N., Li, H., Lamouri, A., Redeuilh, C., Chen, K., Dong, C. Z., .Mangeney, C. Magnetic nanocrystals coated by molecularly imprinted polymers for the recognition of bisphenol A. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – 22(5), 1807-1811.
100. Huang, L., Wang, Z., Zhang, J., Pu, J., Lin, Y., Xu, S., Shi, W. Fully printed, rapid-response sensors based on chemically modified graphene for detecting NO₂ at room temperature. // *ACS applied materials & interfaces*. -2014. – 6(10), 7426-7433.
101. Minaev, B. F., Bondarchuk, S. V., Gîrțu, M. A. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations. // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2009. – 904(1-3), 14-20.
102. Zhao, W., Tong, B., Pan, Y., Shen, J., Zhi, J., Shi, J., Dong, Y. Fabrication, electrochemical, and optoelectronic properties of layer-by-layer films based on (phthalocyaninato) ruthenium (II) and triruthenium dodecacarbonyl bridged by 4, 4'-bipyridine as ligand. // *Langmuir*. - 2009. – 25(19), 11796-11801.
103. Busson, M., Berisha, A., Combellas, C., Kanoufi, F., Pinson, J. Photochemical grafting of diazonium salts on metals. // *Chemical Communications*. – 2011. – 47(47), 12631-12633.
104. Bouriga, M., Chehimi, M. M., Combellas, C., Decorse, P., Kanoufi, F., Deronzier, A., Pinson, J. Sensitized Photografting of Diazonium Salts by Visible Light. // *Chemistry of Materials*. -2012. – 25(1), 90-97.
105. Verberne-Sutton, S. D., Quarels, R. D., Zhai, X., Garno, J. C., Ragains, J. R. Application of visible light photocatalysis with particle lithography to generate polynitrophenylene nanostructures. // *Journal of the American Chemical Society*. -2014. – 136(41), 14438-14444.
106. Schroll, P., Fehl, C., Dankesreiter, S., König, B. Photocatalytic surface patterning of cellulose using diazonium salts and visible light. // *Organic & biomolecular chemistry*. -2013. – 11(38), 6510-6514.
107. Bonin, H., Sauthier, M., Felpin, F. X. Transition Metal-Mediated Direct C-H Arylation of Heteroarenes Involving Aryl Radicals. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2014. – 356(4), 645-671.
108. Homola, J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. // *Analytical and bioanalytical chemistry*. -2003. – 377(3), 528-539.
109. Barnes, W. L., Dereux, A., Ebbesen, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. // *Nature*. – 2003. – 424(6950), 824.
110. Zayats, A. V., Smolyaninov, I. I., Maradudin, A. A. Nano-optics of surface plasmon polaritons. // *Physics reports*. -2005. – 408(3-4), 131-314.

111. Scarabelli, L., Hamon, C., Liz-Marzán, L. M. Design and fabrication of plasmonic nanomaterials based on gold nanorod supercrystals. // *Chemistry of Materials*. – 2006. – 29(1), 15-25.
112. Gieseeking, R. L., Ratner, M. A., Schatz, G. C. Review of plasmon-induced hot-electron dynamics and related SERS chemical effects. // *Frontiers of Plasmon Enhanced Spectroscopy*. -2016. – 1, 1-22.
113. Brongersma, M. L., Halas, N. J., Nordlander, P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. // *Nature nanotechnology*. – 2015. – 10(1), 25.
114. Khurgin, J. B. How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials. // *Nature nanotechnology*. -2015. – 10(1), 2.
115. Kazuma, E., Jung, J., Ueba, H., Trenary, M., Kim, Y. Real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction of a single molecule. // *Science*. – 2018. – 360(6388), 521-526.
116. Sundararaman, R., Narang, P., Jermyn, A. S., Goddard III, W. A., Atwater, H. A. Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay. // *Nature communications*. – 2014. – 5, 5788.
117. Brown, A. M., Sundararaman, R., Narang, P., Goddard III, W. A., Atwater, H. A. Nonradiative plasmon decay and hot carrier dynamics: effects of phonons, surfaces, and geometry. // *ACS Nano*. -2015. – 10(1), 957-966.
118. Boerigter, C., Aslam, U., Linic, S. Mechanism of charge transfer from plasmonic nanostructures to chemically attached materials. // *ACS Nano*. -2016. – 10(6), 6108-6115.
119. Kim, S. M., Lee, S. W., Moon, S. Y., Park, J. Y. The effect of hot electrons and surface plasmons on heterogeneous catalysis. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2016. – 28(25), 254002.
120. Zhang, Z., Fang, Y., Wang, W., Chen, L., Sun, M. Propagating surface plasmon polaritons: towards applications for remote-excitation surface catalytic reactions. // *Advanced Science*. – 2016. – 3(1), 1500215.
121. Nguyen, M., Lamouri, A., Salameh, C., Lévi, G., Grand, J., Boubekur-Lecaque, L., Félidj, N. Plasmon-mediated chemical surface functionalization at the nanoscale. // *Nanoscale*. – 2016. – 8(16), 8633-8640.
122. Nguyen, M., Kherbouche, I., Gam-Derouich, S., Ragheb, I., Lau-Truong, S., Lamouri, A., Mangeney, C. Regioselective surface functionalization of lithographically designed gold nanorods by plasmon-mediated reduction of aryl diazonium salts. // *Chemical Communications*. -2017. – 53(82), 11364-11367.
123. Tanaka, A., Teramura, K., Hosokawa, S., Kominami, H., Tanaka, T. Visible light-induced water splitting in an aqueous suspension of a plasmonic Au/TiO₂ photocatalyst with metal co-catalysts. // *Chemical science*. -2017. – 8(4), 2574-2580.

124. Valenti, M., Jonsson, M. P., Biskos, G., Schmidt-Ott, A., Smith, W. A. Plasmonic nanoparticle-semiconductor composites for efficient solar water splitting. // *Journal of Materials Chemistry A*. -2016. – 4(46), 17891-17912.
125. Li, H., Qin, F., Yang, Z., Cui, X., Wang, J., Zhang, L. New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl possessing oxygen vacancies. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – 139(9), 3513-3521.
126. Yang, Q., Xu, Q., Yu, S. H., Jiang, H. L. Pd Nanocubes@ ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal–Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis. // *Angewandte Chemie*. -2016. – 128(11), 3749-3753.
127. Trinh, T. T., Sato, R., Sakamoto, M., Fujiyoshi, Y., Haruta, M., Kurata, H., Teranishi, T. Visible to near-infrared plasmon-enhanced catalytic activity of Pd hexagonal nanoplates for the Suzuki coupling reaction. // *Nanoscale*. – 2015. – 7(29), 12435-12444.
128. Fang, Y., Li, Y., Xu, H., Sun, M. Ascertaining p, p'-dimercaptoazobenzene produced from p-aminothiophenol by selective catalytic coupling reaction on silver nanoparticles. // *Langmuir*. -2010. – 26(11), 7737-7746.
129. Huang, Y. F., Zhu, H. P., Liu, G. K., Wu, D. Y., Ren, B., Tian, Z. Q. When the signal is not from the original molecule to be detected: chemical transformation of para-aminothiophenol on Ag during the SERS measurement. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2010. – 132(27), 9244-9246.
130. Sun, M., Xu, H. A novel application of plasmonics: plasmon-driven surface-catalyzed reactions. // *Small*. – 2012. – 8(18), 2777-2786.
131. Kim, M., Lin, M., Son, J., Xu, H., Nam, J. M. Hot-Electron-Mediated Photochemical Reactions: Principles, Recent Advances, and Challenges. // *Advanced Optical Materials*. – 2017. – 5(15), 1700004.
132. Zhang, Z., Deckert-Gaudig, T., Singh, P., Deckert, V. Single molecule level plasmonic catalysis—a dilution study of p-nitrothiophenol on gold dimers. // *Chemical communications*. – 2015. – 51(15), 3069-3072.
133. Kang, L., Xu, P., Zhang, B., Tsai, H., Han, X., Wang, H. L. Laser wavelength-and power-dependent plasmon-driven chemical reactions monitored using single particle surface enhanced Raman spectroscopy. // *Chemical Communications*. – 2013. – 49(33), 3389-3391.
134. Huang, Y. F., Zhu, H. P., Liu, G. K., Wu, D. Y., Ren, B., Tian, Z. Q. When the signal is not from the original molecule to be detected: chemical transformation of para-aminothiophenol on Ag during the SERS measurement. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – 132(27), 9244-9246.
135. Li, W., Camargo, P. H., Lu, X., Xia, Y. Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced Raman scattering. // *Nano letters*. – 2008. – 9(1), 485-490.

136. Dong, B., Fang, Y., Chen, X., Xu, H., Sun, M. Substrate-, wavelength-, and time-dependent plasmon-assisted surface catalysis reaction of 4-nitrobenzenethiol dimerizing to p, p'-dimercaptoazobenzene on Au, Ag, and Cu films. // *Langmuir*. – 2011. – 27(17), 10677-10682.
137. Okamura, M., Kondo, T., Uosaki, K. Electrochemical assembly and potential-dependent plasmon absorption of Au nanoclusters covered with a 4-aminothiophenol self-assembled monolayer. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – 109(20), 9897-9904.
138. Lin, T. W., Tasi, T. T., Chang, P. L., Cheng, H. Y. Reversible association of nitro compounds with p-nitrothiophenol modified on Ag nanoparticles/graphene oxide nanocomposites through plasmon mediated photochemical reaction. // *ACS applied materials & interfaces*. – 2016. – 8(12), 8315-8322.
139. Wang, Y., Wang, S., Zhang, S., Scherman, O. A., Baumberg, J. J., Ding, T., Xu, H. Plasmon-directed polymerization: Regulating polymer growth with light. // *Nano Research*. – 2018. – 11(12), 6384-6390.
140. Ding, T., Mertens, J., Lombardi, A., Scherman, O. A., Baumberg, J. J. Light-directed tuning of plasmon resonances via plasmon-induced polymerization using hot electrons. // *ACS photonics*. – 2017. – 4(6), 1453-1458.
141. Ding, T., Mertens, J., Lombardi, A., Scherman, O. A., Baumberg, J. J. Light-directed tuning of plasmon resonances via plasmon-induced polymerization using hot electrons. // *ACS photonics*. – 2017. – 4(6), 1453-1458.
142. Minamimoto, H., Toda, T., Futashima, R., Li, X., Suzuki, K., Yasuda, S., Murakoshi, K. Visualization of active sites for plasmon-induced electron transfer reactions using photoelectrochemical polymerization of pyrrole. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – 120(29), 16051-16058.
143. Erzina, M., Guseynikova, O., Postnikov, P., Elashnikov, R., Kolska, Z., Miliutina, E., Lyutakov, O. Plasmon-Polariton Induced, "from Surface" RAFT Polymerization, as a Way toward Creation of Grafted Polymer Films with Thickness Precisely Controlled by Self-Limiting Mechanism. // *Advanced Materials Interfaces*. – 2018.
144. Deeb, C., Ecoffet, C., Bachelot, R., Plain, J., Bouhelier, A., Soppera, O. Plasmon-based free-radical photopolymerization: effect of diffusion on nanolithography processes. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – 133(27), 10535-10542.