

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Горбунова Алина

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ПЛАЗМОННОГО
ИНИЦИИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ОТ
КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ К ДИЗАЙНУ
МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2026

Работа выполнена в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Постников Павел Сергеевич

д.х.н., профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

Официальные оппоненты:

Мартынов Александр Германович

д.х.н., член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

Маньшина Алина Анвяровна

д.х.н., профессор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

Защита состоится 10.06.2025 в 14:30 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
кандидат технических наук

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes.

М.В. Киргина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Развитие химических технологий в современную эру ставит новые задачи перед исследователями всего мира, связанные с разработкой новых энерго- и ресурсосберегающих методов и подходов к трансформации веществ, соответствующих принципам концепции устойчивого развития. На передний план науки выходят не только методы генерирования дешевой энергии с использованием возобновляемых источников, но и рациональные подходы к ее использованию. Так, например, современные методологические решения для реализации процессов фотоинициируемых трансформаций позволяют напрямую использовать энергию солнечного света для активации значимых реакций.

Одной из важных вех в развитии данных технологий стало открытие плазмонного инициирования органических реакций на поверхности наноструктур на основе металлов и их соединений. Плазмонная инициация открывает дополнительные возможности, так как возбуждение поверхностного плазмонного резонанса (ППР) происходит в видимом и инфракрасном диапазоне, на который приходится до 70% солнечного излучения. На сегодняшний день известен целый ряд полезных химических превращений, реализуемых в условиях плазмонного возбуждения: полимеризация, селективное окисление алкенов, деградация экотоксикантов, Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания, реакции присоединения CO₂ и др. Однако, при всей перспективности данных методов, они все еще не находят широкого применения в химической технологии ввиду отсутствия необходимых знаний о природе процесса или новых материалов, позволяющих использовать данное явление в реакторах. Более того, существующие кинетические модели плазмон-инициируемых превращений имеют крайне низкую воспроизводимость в различных условиях реализации процесса.

Данные проблемы ставят новые фундаментальные задачи для современной физической химии, решение которых требует применения всего накопленного опыта как в области химической кинетики сложных процессов, так и дизайна материалов с заданными свойствами с последующей проверкой их пригодности для дальнейшего развития технологий на основе ППР. Суммируя вышесказанное, настоящее исследование призвано обнаружить фундаментальные пути решения данных задач и заложить отдельные физико-химические закономерности для будущей реализации плазмон-инициируемых реакций в промышленности.

Целью исследования является разработка физико-химических основ создания технологических процессов в условиях плазмонной активации органических веществ,

включающая как кинетические исследования модельных превращений, так и разработку подходов к созданию проточных плазмон-активных реакторов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести комплексный кинетический анализ плазмон-инициируемой реакции азосочетания п-нитротииофенола методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сформулировать кинетическую модель данного превращения;
2. Разработать подходы к дизайну плазмон-активных элементов для интеграции в проточные реактора, включая микрофлюидные платформы.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использовался широкий ряд методов физической химии. Исходные материалы были получены по хорошо отработанным и воспроизводимым методам, известным в современной литературе. Структура материалов и их поверхностные свойства исследовались с применением современных методов и подходов, принятых в физической химии, таких как спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, инфракрасная и УФ-Вид спектроскопия. Морфология материалов исследована методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также атомно-силовой микроскопии. Кинетические исследования проводились с использованием экспериментальных зависимостей и их аппроксимации соответствующими математическими моделями.

Научная новизна.

1. Впервые с использованием спектральных и аналитических методов сформулирована кинетическая модель плазмон-инициируемой реакции азосочетания п-нитротииофенолов, учитывающая протекание побочных и обратимых трансформаций на поверхности плазмон-активной наночастице золота.
2. Впервые показано, что плазмон способен инициировать гомолиз C-I связи в лабильном 3-(трифторметил)фенил(4-(β-D-глюкопиранозилокси)фенил)иодоний тозилате с образованием соответствующих гликозид-содержащих радикалов с высокой регио и хемоселективностью.
3. Впервые показано, что лазерная обработка металл-органических каркасов с импрегнированным HAuCl_4 приводит к одновременному восстановлению наночастиц золота и их интеграции в полимерную подложку с формированием плазмон-активных микроструктур с контролируемыми геометрическими параметрами.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Сформированы методологические основы кинетического анализа плазмон-инициируемых поверхностных реакций на примере азосочетания п-нитротифенола, позволяющие корректно моделировать многостадийные процессы с конкурирующими стадиями превращения.
2. Разработан метод получения плазмон-активного элемента проточных реакторных систем на основе оптического волокна с тонкой пленкой золота и показана его применимость в селективных превращениях лабильных субстратов на примере гомолиза связи C-I в структуре 3-(трифторметил)фенил(4-(β -D-глюкопираносилокси)фенил)иодоний тозилата.
3. Разработан дизайн и метод получения плазмон-активной микрофлюидной платформы на основе вторичного полиэтилентерефталата с широкой вариабельностью геометрической конфигурации каналов.
4. Предложена простая оптическая система для определения активности глюкооксидаз на основе поверхностно-модифицированного гликозидными группами оптического волокна, покрытого золотом.

Положения, выносимые на защиту.

1. Кинетическая модель плазмон-инициируемой реакции азосочетания п-нитротифенола как многостадийного гетерогенного процесса, учитывающая побочные и обратимые превращения на границе раздела фаз.
2. Метод получения перспективного плазмон-активного элемента в проточных реакторных системах на основе оптического волокна, покрытого тонким слоем золота, обеспечивающего селективные трансформации лабильных молекул на примере гомолиза связи C-I в структуре 3-(трифторметил)фенил(4-(β -D-глюкопиранозилокси)фенил)иодоний тозилата.
3. Метод получения плазмон-активных микрофлюидных структур на поверхности вторичного полиэтилентерефталата со сниженным содержанием золота для плазмон-инициируемой деградации красителей на примере метиленового синего.

Соответствие паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия»:

Диссертационная работа соответствует пунктам 5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях. 6. Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая

гидродинамика, растворение и кристаллизация. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Личный вклад автора. Все основные результаты, представленные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии соискателя. Автором был проведен анализ литературных данных по тематике исследования, сформулированы цели и задачи исследования, выполнен анализ данных и сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту. Квантово-химические расчеты выполнены совместно с коллегой Junaib Habeeb Morkath (Quantum Nanophotonics Simulations Lab, Department of Physics, Kuwait College of Science and Technology, Kuwait City, Kuwait). Постановка задачи расчетов и обсуждение результатов осуществлялись при участии соискателя. 3-(трифторметил)фенил(4-(β -D-глюкопиранозилокси)фенил)иодоний тозилат был предоставлен к.х.н., проф. Е.В. Степановой для исследования плазмонной активности оптического волокна с тонкой пленкой Au.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на международных конференциях «The 10th International conference on nanomaterials and advanced energy storage systems» (Казахстан, 2022), «31th International Conference on Photochemistry» (Япония, 2023), «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), «Механизмы каталитических реакций» (Владимир, 2024), а также на всероссийской конференции с международным участием «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической химии» (Санкт-Петербург, 2023), на всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2025), II Сибирском химическом симпозиуме (Томск, 2025), конференции с международным участием VIII Разуваевские Чтения (Нижний Новгород, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 публикаций в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus), а также 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков, 10 схем и 12 таблиц. Диссертационная работа состоит из четырех глав: литературного обзора, результатов кинетического анализа плазмонных реакций, результатов разработки дизайна плазмон-активных материалов и экспериментальной части, а также выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы (236 наименований) и 3 приложений.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Постникову П.С. (ИШХБМТ ТПУ) за мудрые наставления, научную

свободу, требовательность к качеству работы, вдохновляющие дискуссии и постоянную поддержку на всех этапах исследования. Особую признательность автор выражает к.х.н. Гусельниковой О. А. (ИШХБМТ ТПУ) и к.х.н. Воткиной Д.Е. (ИШХБМТ ТПУ) за всестороннюю помощь, ценные замечания и моральную поддержку, придававшую уверенность в непростые моменты. Автор признателен проф. Марку С. (Университет Экс-Марсель) за консультации и плодотворные дискуссии по вопросам кинетического анализа. Автор также благодарит к.х.н. Семёнова О.В., к.х.н. Фаткуллину М.И. (ИШХБМТ ТПУ) и Коголева Д.А. (ИШХБМТ ТПУ). Отдельная благодарность выражается всем соавторам публикаций, вошедших в диссертацию, д.х.н. Трусковой М.Е. и коллективу научной группы Постникова П.С. за поддержку, профессиональное сотрудничество и атмосферу, в которой хотелось работать и развиваться.

Основное содержание работы

В первой главе представлен литературный обзор по современному состоянию исследований в области плазмонного инициирования химических трансформаций выявляющий проблемные точки для дальнейшего его применения в химической технологии.

Во второй главе представлены результаты кинетических исследований плазмон-иницируемой реакции азосочетания п-нитротииофенола (Схема 1). Для проведения кинетических исследований была выбрана широко используемая модельная система на основе наночастиц (НЧ) золота с иммобилизованными на поверхности группами п-нитрофенола (Au-NTP).

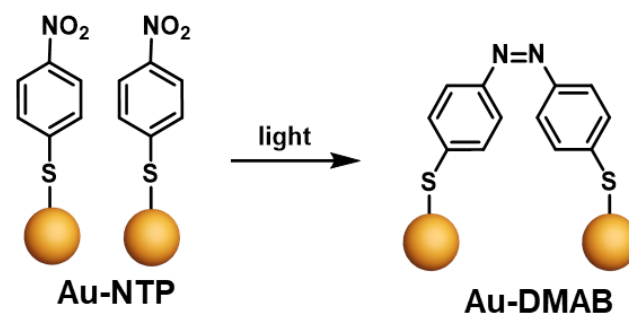


Схема 1. Азосочетание п-нитротииофенола

Данная система представляет собой «золотой стандарт» для исследований кинетических закономерностей протекания реакции азосочетания. На первом этапе был получен модельный субстрат Au-NTP в стандартизованных условиях согласно следующим стадиям: (i) синтез коллоидных Au НЧ, (ii) формирование монослоя PNTP с последующим удалением несвязанных тиолов из раствора и (iii) осаждение Au-NTP на подложку Si (Рисунок 1). По результатам исследования поверхности Au-NTP подтверждено формирование тиольного слоя на поверхности НЧ, что согласовывается с литературными данными.

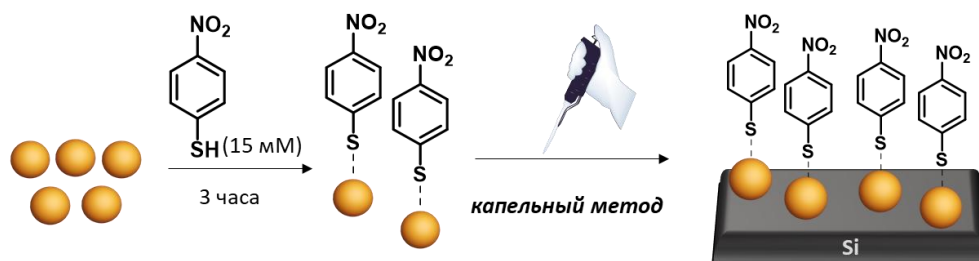


Рисунок 1. Метод получения Au-NTP

Реакцию азосочетания проводили в спектрометре комбинационного рассеяния (КР) при облучении лазером с длиной волны 633 нм при разных мощностях (10, 20, 40, 80 кВт/см²) в течение 5 секунд в режиме *in situ*. После облучения Au-NTP на спектрах КР (Рисунок 2) наблюдается образование продукта реакции – 4,4'-димеркаптоазобензола (DMAB), в частности появление сигналов $\nu(\text{C-N})$, $\beta(\text{CH})$ с волновым числом 1135 см⁻¹ и $\nu(\text{N=N})$ при 1391 и 1430 см⁻¹.

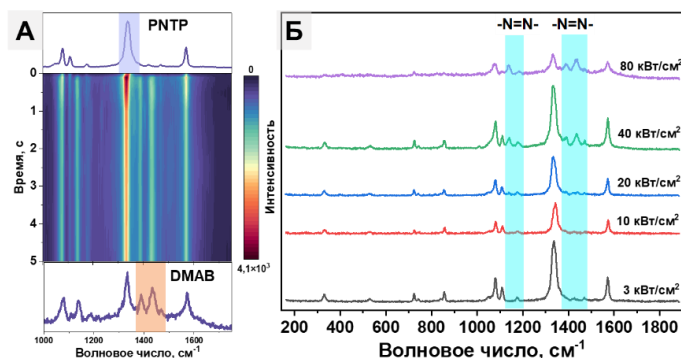
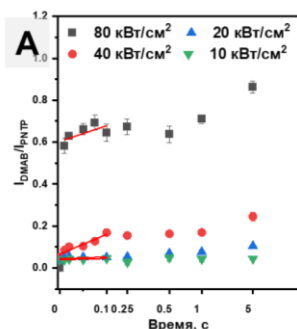


Рисунок 2. А) Изменение интенсивности сигналов КР при облучении лазером 80 кВт/см² в течение 5 секунд; Б) Спектры КР исходного Au-NTP до реакции (3 кВт/см²) и после 5 секунд облучения при 10, 20, 40 и 80 кВт/см².

Анализ экспериментальных данных показал, что кинетические кривые (Рисунок 3А) не описываются стандартными уравнениями нулевого, первого, псевдо-первого и второго порядков ($R^2 < 0.2$). Вместе с тем, для корректного сопоставления с литературными данными были рассчитаны начальные скорости реакции в линейной области кинетических кривых без идентификации порядка. Было установлено, что увеличение мощности облучения приводит к ускорению реакции (Рисунок 3Б), что согласуется с ранее опубликованными исследованиями.



Б Плотность мощности, кВт/см ²	Начальная скорость реакции	R ²
10	0.06	0.73
20	0.09	0.48
40	0.95	0.9
80	0.75	0,47

Рисунок 3. Реакция азосочетания при плотностях мощности 0, 10, 20, 40, 80 кВт/см².

А) Кинетические кривые; Б) Начальные скорости реакции

Данные результаты указывают на отклонение процесса от простых кинетических моделей и свидетельствуют о сложном, вероятно многостадийном характере реакции, включающем ранее не учтенные побочные процессы, связанные со стабильностью монослоя тиолов на поверхности металла (Рисунок 4).

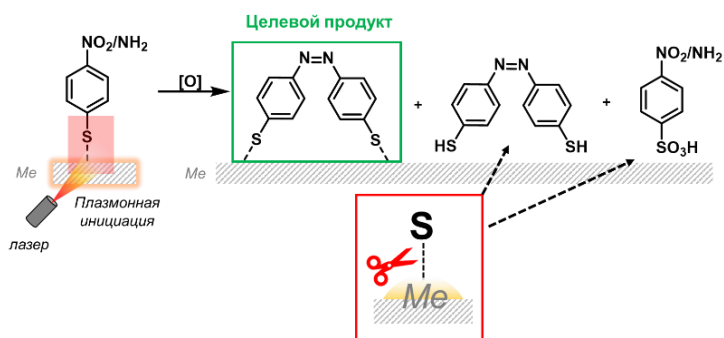


Рисунок 4. Возможные побочные процессы, происходящие при ПИ азосочетании.

Для выявления побочных процессов, происходящих в монослое тиолов в ходе реакции, был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющий оценить изменение химического состояния азота и серы (Рисунок 5). Таким образом нами был проведен анализ областей N1s и S2p поверхности Au-NTP до и после облучения лазером с мощностью 10, 20, 40 и 80 кВт/см².

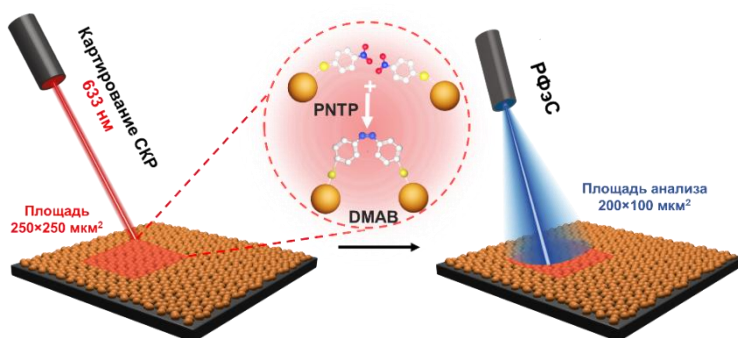


Рисунок 5. Принципиальная схема кинетического исследования реакции азосочетания методом РФЭС

В спектрах высокого разрешения N1s (Рисунок 6А) после облучения наблюдается снижение интенсивности компоненты NO₂ исходного PNTp (406 эВ) и появление сигнала продукта DMAВ при 400 эВ, соответствующей диазо-группе N=N, что подтверждает протекание реакции азосочетания.

В то же время анализ спектров высокого разрешения в области S2p свидетельствуют о существенном изменении химического состояния серы (Рисунок 6Б). До реакции регистрируется один дублет связи Au-S при 162 эВ. После облучения наблюдалось уменьшение его интенсивности, а также появление двух новых дублетов при 164.4 эВ и 168.7 эВ, характерных для несвязанного тиола -SH и окисленной серы S_{ox}, соответственно. Появление новых химических состояний серы предполагает, что побочные процессы десорбции и окисления тиолов происходят одновременно с реакцией азосочетания.

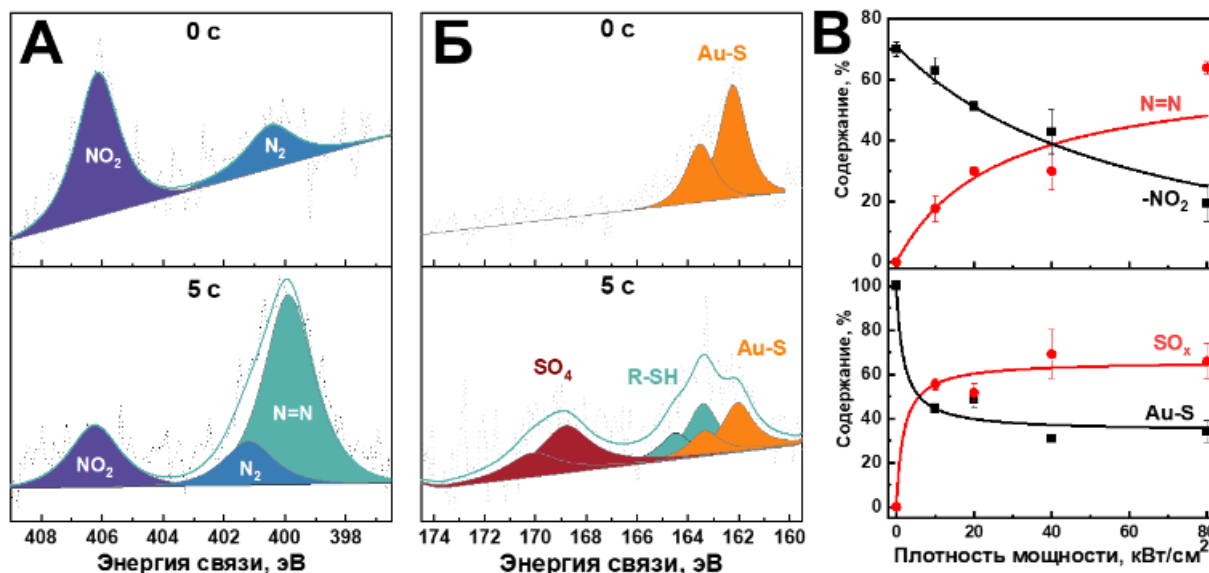


Рисунок 6. РФЭС-анализ поверхности Au-NTP. Спектры высокого разрешения до и после 5 секунд облучения при 80 кВт/см² в области: А) N1s и Б) S2p. В) Зависимость содержания NO₂, N=N, SO_x, Au-S от плотности мощности облучения (0, 10, 20, 40, 80 кВт/см²) в течение 5 секунд облучения.

Таким образом, полученные результаты обосновывают необходимость разработки кинетической модели реакции азосочетания с учетом параллельных процессов, выявленных методом РФЭС. В первую очередь, полученные кинетические данные были проанализированы с использованием уравнений 0, 1 и 2 порядков. Во всех случаях, как и для данных СКР, наблюдалась низкая сходимость ($R^2 < 0.2$), что подтверждало неприменимость простых кинетических моделей. Метод дробного времени жизни для определения общего порядка реакции позволил установить лишь сложный и многостадийный характер процесса.

Согласно полученным данным РФЭС, была предложена схема превращений, происходящих во время ПИ реакции азосочетания PNTP (Схема 2). Согласно схеме 2 исходный п-нитротииофенол **A** может образовывать целевой продукт транс-4,4'-димеркаптоазобензол **G** с константой скорости k_1 . Одновременно **A** может десорбироваться с поверхности Au НЧ, образуя анион **B** с константой скорости k_2 , что сопровождается рядом дальнейших преобразований k_3 , продукты которых не детектируются методом РФЭС. При этом **B** находится в равновесии с **A** (с константой скорости k_{-2}). Десорбированный п-нитротииофенол **B**, находясь в равновесии с **A**, может образовывать цис-4,4'-димеркаптоазобензол **C** с константой скорости k_4 , где только одна тиольная группа сорбирована на поверхности Au НЧ.

С может полностью десорбироваться с поверхности золота в виде цис-4,4'-димеркаптоазобензола D с константой скорости k_5 . Также SH-группы в продукте С могут окисляться до продукта Е с константой скорости k_6 . Сорбированный тиол на поверхности Au НЧ Е может десорбироваться, образуя 4-меркапто-4'-сульфоазобензол F с константой скорости k_8 . Поскольку тиольные группы находятся в равновесии с Au, продукт G может вновь образовываться на поверхности золота с константой скорости k_7 .

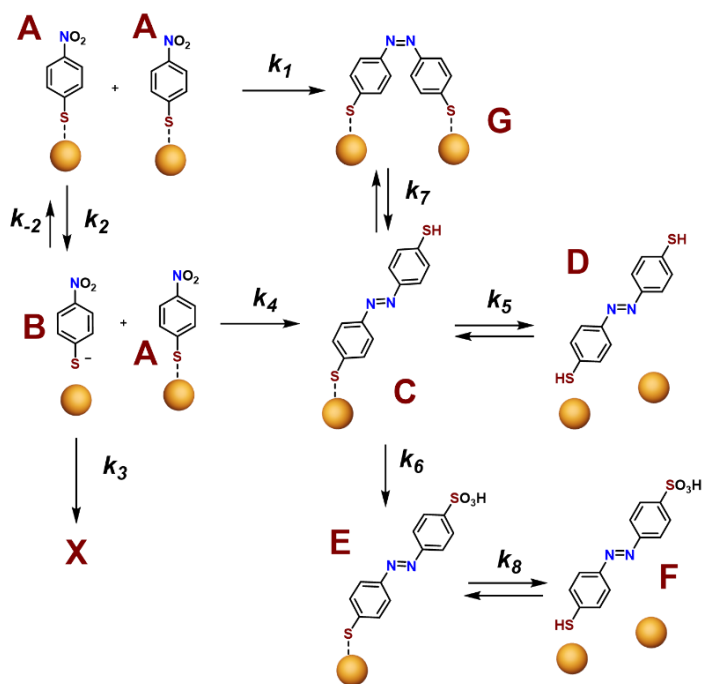


Схема 2. Предполагаемая схема реакции азосочетания согласно данным РФЭС

На основе предложенной схемы превращений п-нитрофенола при плазменной инициации была рассчитана кинетическая модель, уравнения (1) и (2) которой использовали для аппроксимации кинетических кривых (Рисунок 7).

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = ([A_0] + \alpha_5)e^{-\alpha_3 t} - \alpha_5 \quad (1) \quad \frac{d[SO_2]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} = \frac{k_6}{k_8}(1 - e^{-k_8 t}) \quad (2)$$

Высокая степень сходимости наблюдалась как для изменений состояния N и S, так и при изменении условий проведения реакции (мощности и времени облучения). В частности, для зависимостей отношения интенсивностей РФЭС сигналов $NO_2/(N=N+NO_2)$ и $SO_{ox}/(Au-S + SH+SO_{ox})$ от времени при облучении 80 кВт/см² значение R^2 превышало 0.94 (Рисунки 7А, Б), а при 22 кВт/см² – 0.9 (Рисунки 7В, Г).

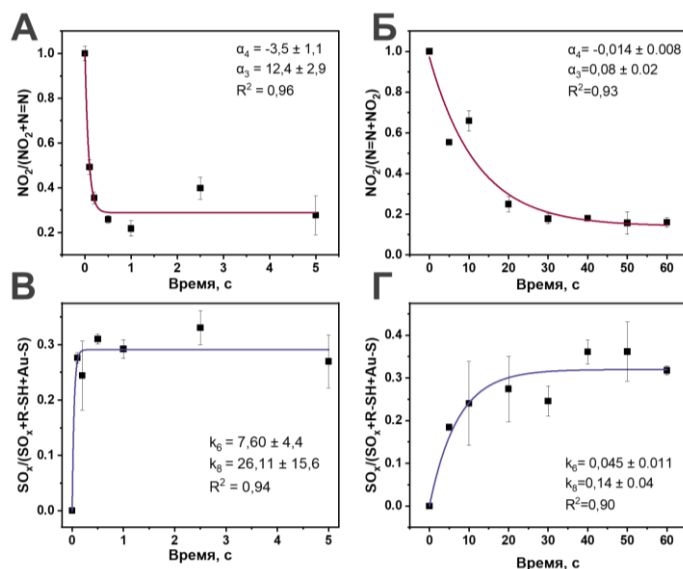


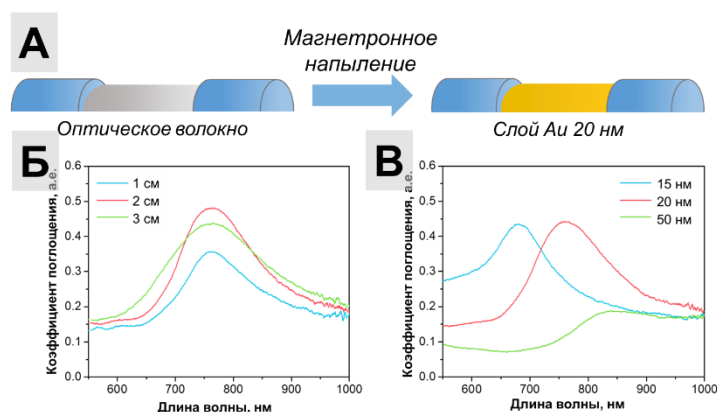
Рисунок 7. Кинетические кривые и аппроксимация по вычисленным кинетическим уравнениям (1) и (2). А) Зависимость отношения интенсивностей РФЭС сигналов $NO_2/(N=N+NO_2)$ от времени облучения при 80 кВт/см²; Б) Зависимость отношения интенсивностей РФЭС сигналов $-SO_{ox}/(Au-S + SH+SO_{ox})$ от времени облучения при 80 кВт/см²; В) Зависимость отношения интенсивностей РФЭС сигналов $NO_2/(N=N+NO_2)$ от времени облучения при 22 кВт/см²; Г) Зависимость отношения интенсивностей РФЭС сигналов $-SO_{ox}/(Au-S + SH+SO_{ox})$ от времени облучения при 22 кВт/см²

Результаты аппроксимации экспериментальных данных подтверждают корректность рассчитанной кинетической модели реакции азосочетания п-нитротиофенолов. В рамках исследования также были проведены дополнительные эксперименты и теоретические расчеты для выявления возможных причин десорбции тиолов при плазмонной инициации. Следует отметить, что полученные результаты подтверждают многостадийный и сложный характер реакции азосочетания, что может являться дополнительным препятствием в исследовании механизма и природы плазмонной активации. В качестве альтернативной и перспективной модельной реакции был предложен гомолиз алкоксиаминов, методология изучения кинетики которого хорошо изучена и разработана.

Третья глава посвящена дизайну плазмон-активных элементов для интеграции в проточные реактора, включая и микрофлюидные. **В первом разделе** рассматривается дизайн плазмон-активного элемента с непосредственной подачей света в реакционный объем с использованием оптического волокна.

Для формирования плазмон-активной поверхности на очищенное оптическое волокно наносили 20 нм слой Au методом магнетронного напыления (Рисунок 8А). Параметры толщины и протяженности слоя Au подбирали, ориентируясь на локализацию и интенсивность ППР в спектрах поглощения (Рисунок 8Б-В). Для регистрации спектров поглощения на противоположный конец волокна дополнительно наносили слой Ag толщиной 100 нм, выполняющий функцию зеркала и обеспечивающий отражение излучения обратно. В результате в спектре поглощения наблюдался выраженный максимум ППР при 760 нм, что подтверждает формирование плазмон-активной структуры.

Рисунок 8. А) Получение плазмон-активного материала на основе оптического волокна. Б) Спектры поглощения оптического волокна с варьируемой длиной пленки Au; В) Спектры поглощения оптического волокна с варьируемой толщиной пленки Au.



Морфология покрытия была исследована методом СЭМ, который подтвердил формирование однородного слоя металла (Рисунок 9). Согласно данным, СЭМ-ЭДС на поверхности наблюдается наличие Au, а также С и О, что характерно для метода магнетронного напыления.

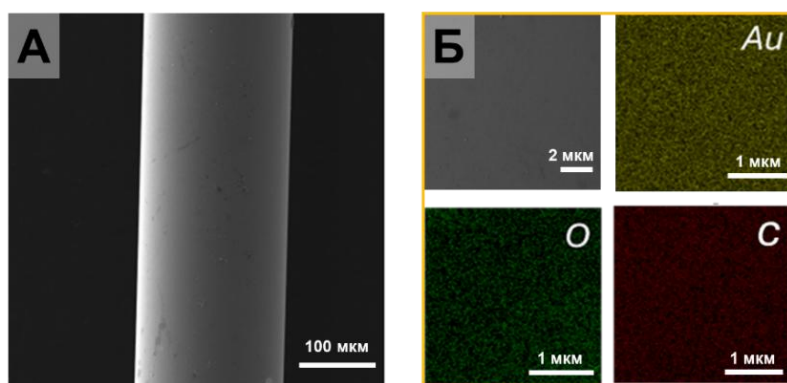


Рисунок 9. А) СЭМ-изображения оптического волокна с тонким слоем Au; Б) Элементные карты Au, C, O.

Следует отметить, что площадь поверхности модифицированного Au волокна как самостоятельного плазмонного объекта ограничена, что затрудняет проведение развернутых кинетических исследований.

По этой причине изучение свойств полученного материала было сосредоточено на оценке плазмонной активности и селективности. В качестве субстрата использовали диарилиодониевые соли, так как известно, что при возбуждении ППР происходит гомолиз C-I связи с образованием радикалов, ковалентно прививающихся к поверхности Au. В качестве субстрата был выбран 3-(трифторметил)фенил(4-(β-D-глюкопиранозилокси)фенил) иодоний тозилат (GlyIS). Использование столь лабильного субстрата, содержащего малостабильную гликозидную группу, позволило оценить селективность протекания реакции с точки зрения влияния на гликозидную связь. Оптическое волокно подключали к источнику излучения с длиной волны 730 нм, близкой к максимуму ППР, после чего помещали в раствор иодониевой соли GlyIS (6 мМ) в смеси метанол:вода (2:1). При облучении инициировался гомолиз C-I связи с образованием арильного радикала, который ковалентно прививался к поверхности Au (Схема 3).

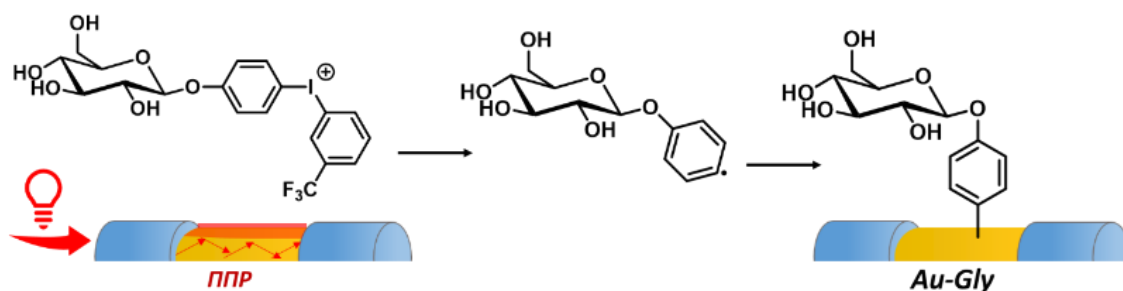
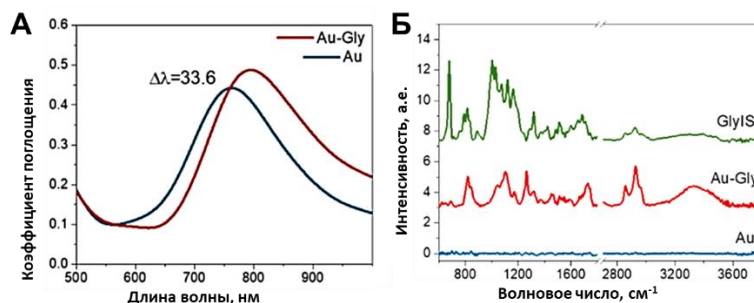


Схема 3. Плазмон-иницируемая реакция гомолиза C-I связи в 3-(трифторметил)фенил(4-(β-D-глюкопиранозилокси)фенил) иодоний тозилате.

Очевидно, что важнейшей задачей в рамках нашего исследования являлось изучение химической структуры и состава привитых слоев, позволяющее оценить селективность гомолиза. Согласно ранее опубликованным данным¹, мы предполагали, что гомолиз должен идти преимущественно с образованием гликозид-содержащего арильного радикала.

Поверхность оптического волокна после проведения реакции изучалась спектроскопическими методами. Так, на спектрах поглощения наблюдалось смещение положения ППР в длинноволновую область, что свидетельствует об изменении диэлектрического окружения поверхности за счет формирования органического слоя (Рисунок 10А).

Рисунок 10. А) Спектры поглощения до и после модификации поверхности Au; Б) ИК-спектры исходного Au, Gly-IS и после прививки Au-Gly



В ИК-спектре (Рисунок 10Б) после проведения реакции (Au-Gly) появляются колебания, соответствующие функциональным группам привитого гликозид-содержащего фрагмента: полосы при 617 и 1575 cm^{-1} относимые к деформационным колебаниям С-С связи ароматического кольца; колебания С-Н при 709, 881, 966, 1447 и 2931 cm^{-1} ; валентные колебания С-О-С при 933 cm^{-1} ; а также С-О колебания (1025 и 1085 cm^{-1}). В области 3190-3300 cm^{-1} наблюдается широкая полоса валентных колебаний -ОН групп.

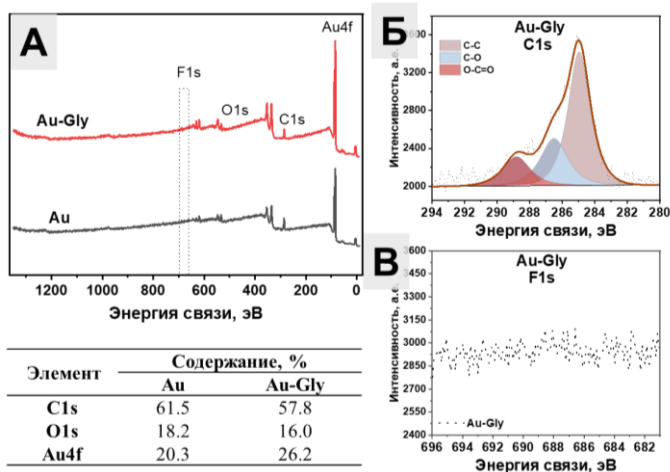


Рисунок 11. А) Обзорный спектр и элементный состав для Au и Au-Gly; Б) Спектр высокого разрешения в области C1s для Au-Gly; В) Спектр высокого разрешения в области F1s для Au-Gly.

Для дополнительного подтверждения присутствия гликозидных групп поверхность AuGly обрабатывали β -глюкозидазой (Схема 4), инициирующей разрыв С-О связи с высвобождением сахарного фрагмента и образованием фенольной группы на поверхности.

Результаты РФЭС анализа (Рисунок 11) выявили высокую селективность процесса. В обзорном спектре и спектрах высокого разрешения в области C1s и F1s отсутствуют сигналы, соответствующие фтор-содержащим фрагментам GlyIS, что указывает на образование и прививку гликозид-содержащего радикала при плазмонной инициации.

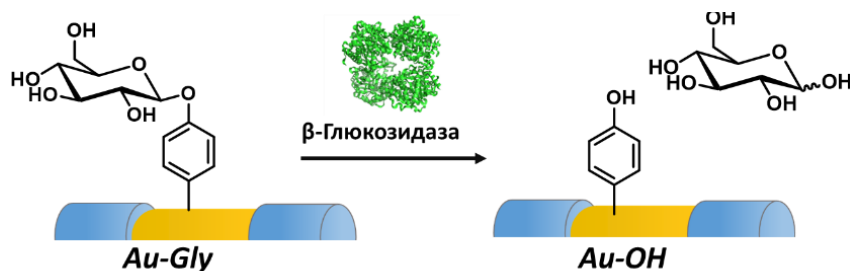


Схема 4. Расщепление гликозидной связи под действием β -глюкозидазы.

После ферментативного воздействия (25°C , 20 минут, $\text{pH}=6$) поверхностные изменения исследовали несколькими методами. Атомно-силовая микроскопия (Рисунок 12) позволила выявить, что исходная толщина слоя Au (20 нм) увеличивается до 40 нм после прививки гликозид-содержащего органического слоя. После воздействия фермента толщина уменьшается до 25 нм, что свидетельствует об удалении гликозидной группы и сохранения фенольной на поверхности материала. Изменения наблюдались и в ИК-спектрах: после обработки β -глюкозидазой большинство полос, относящихся к гликозидной группе, исчезают (Рисунок 13А). При этом сохраняются сигналы, характерные для фенольного фрагмента. Более того, сорбция фермента на поверхности Au не была зафиксирована.

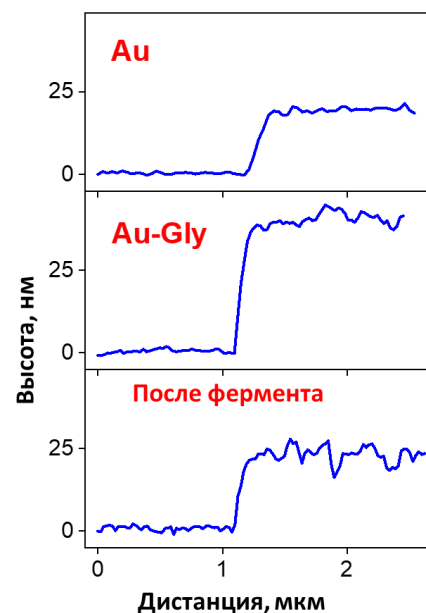


Рисунок 12. Изменение толщины слоя до и после воздействия фермента, определенное методом АСМ

Дополнительно на спектрах поглощения также наблюдается изменение положения ППР (Рисунок 13Б) в зависимости от времени воздействия фермента на Au-Gly, что указывает на чувствительность системы к изменению поверхностного слоя.

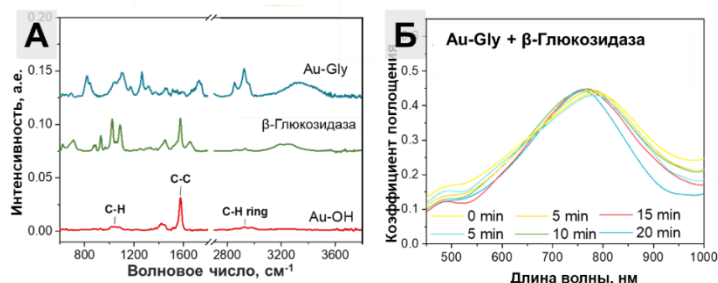


Рисунок 13. А) ИК-спектры Au-Gly, β -глюкозидазы и Au-OH; Б) Спектры поглощения Au-Gly при воздействии фермента.

Таким образом, модифицированное оптическое волокно демонстрирует не только плазмонную активность, но и сенсорные свойства, что позволяет регистрировать ферментативную активность по оптическому отклику.

Во втором разделе главы представлен метод получения плазмон-активных микрофлюидных платформ на основе вторичного полиэтилентерефталата. В качестве подложки мы использовали полиэтилентерефталат (PET), функционализированный металл-органическим каркасом (МОК) на основе Zr и терефталевой кислоты (UiO-66). Схема получения предлагаемого плазмон-активного элемента включает в себя следующие стадии (Рисунок 14):

- (i) Синтез исходной подложки PET@UiO-66 по ранее опубликованной методике;
- (ii) Внедрение прекурсора HAuCl_4 в поры UiO-66 (PET@UiO-66@Au³⁺);
- (iii) Восстановление Au НЧ на поверхности подложки при лазерной обработке с образованием плазмон-активного гибридного материала PET@Au.



Рисунок 14. Схема метода лазер-опосредованного восстановления Au НЧ на поверхности PET@UiO-66

Оптимальные условия лазерной обработки были найдены с использованием метода Нелдера-Мида (Рисунок 15Б), где в качестве дескриптора была выбрана интегральная площадь пика ППР при 550 нм в спектрах поглощения (Рисунок 15А).

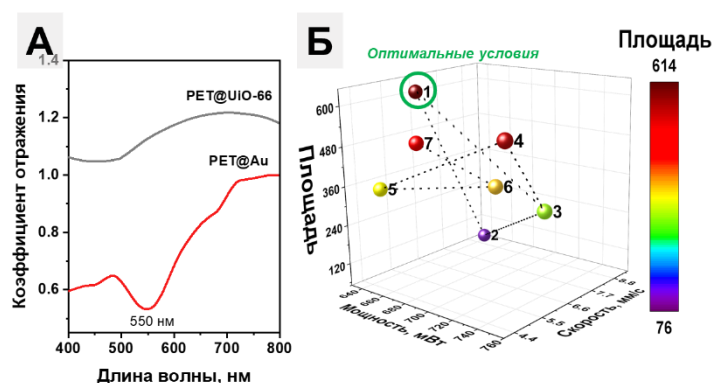


Рисунок 15. А) Спектры поглощения PET@UiO-66 и PET@Au; Б) Зависимость интегральной площади сигнала плазмонного резонанса от параметров лазерной обработки, представленная в виде трехмерной поверхности согласно методу Нелдера-Мида.

В результате максимально эффективное восстановление Au НЧ на поверхности PET (2×2 см²) было достигнуто при использовании следующих параметров лазера: мощность 645 мВт и скорость 6.2 мм/с (Рисунок 16).

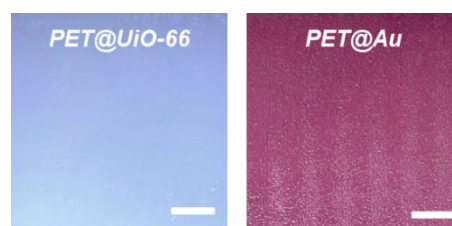


Рисунок 16. Оптические изображения PET@UiO-66 и PET@Au. Шкала – 2 мм.

Гомогенное распределение Au и Zr по поверхности полимера было подтверждено методом СЭМ-ЭДС (Рисунок 17А-Б). Анализ поперечного сечения методом СЭМ выявил, что Au НЧ и Zr-содержащие компоненты расположены внутри полимерной матрицы на глубине 11.6 ± 0.1 мкм (Рисунок 17В).

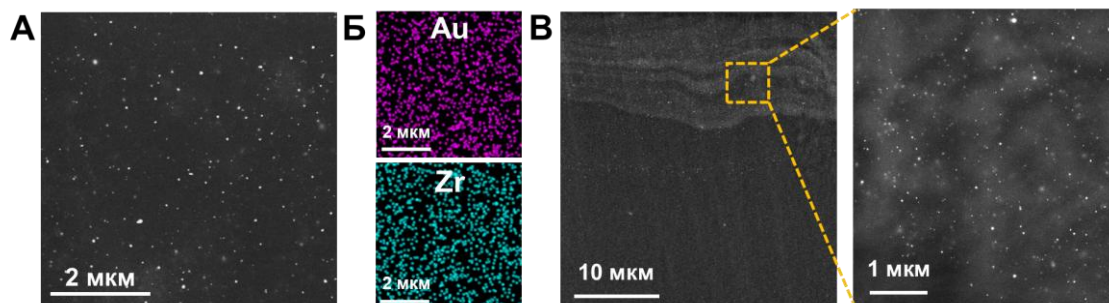


Рисунок 17. А) СЭМ изображение поверхности $PET@Au$; Б) Карты распределения элементов Au и Zr, полученные методом ЭДС; В) СЭМ изображения поперечного сечения $PET@Au$

Данные результаты могут быть объяснены фототермическими эффектами лазерного облучения, что вызывает частичное плавление ПЭТ. В то время, как ионы $AuCl_4^-$ восстанавливаются до Au^0 и перераспределяются внутри расплавленного полимера за счет термической конвекции (Рисунок 18).

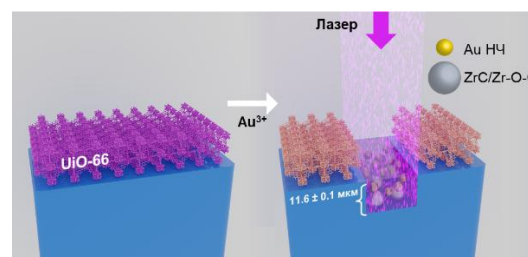


Рисунок 18. Иллюстрация лазер-опосредованного восстановления Au НЧ на поверхности $PET@UiO-66$

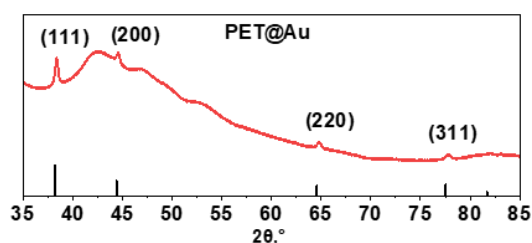


Рисунок 19. Дифрактограмма $PET@Au$

Так, после лазерной обработки $PET@UiO-66$ с прекурсором $HAuCl_4$ наблюдается появление дифракционных пиков при 38.3° , 44.5° , 64.7° и 77.7° , соответствующие плоскостям (111), (200), (220), и (311) гранецентрированной кубической фазы металлического золота (Рисунок 19).

С целью оценки изменений химического состояния элементов в ходе лазер-индуцированного восстановления $AuCl_4^-$ до Au^0 использовали метод РФЭС (Рисунок 20) для исходного $PET@UiO-66$, плазмон-активного композита $PET@Au$, а также $PET@UiO-66$ после лазерной обработки в отсутствии прекурсора Au ($PET@C$), используемого в качестве контрольного образца. Согласно обзорному спектру $PET@Au$ (Рисунок 20А) на исследованной глубине присутствуют все ожидаемые элементы, в частности O1s (533 эВ), C1s (285 эВ), Zr3d (183 эВ) и Au4f (84 эВ), что подтверждает присутствие Au НЧ и МОК. На спектре высокого разрешения $PET@Au$ в области Au4f наблюдается дублет с энергиями

связи при 84 эВ ($\text{Au}4f_{7/2}$) и 87.5 эВ ($\text{Au}4f_{5/2}$), что соответствует состоянию Au^0 , подтверждая образование НЧ при лазерной обработке (Рисунок 20Б).

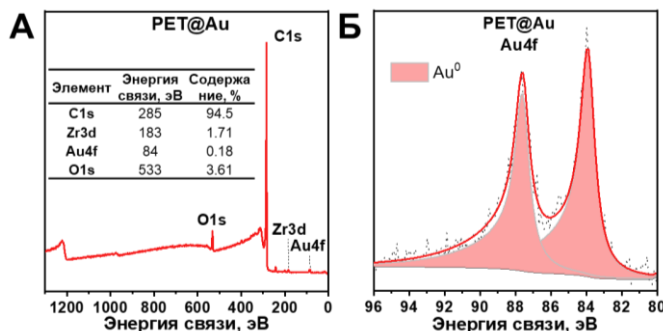


Рисунок 20. А) Обзорный спектр и элементный состав поверхности PET@Au , полученный методом РФЭС; Б) Спектр высокого разрешения в области $\text{Au}4f$ поверхности PET@Au ;

В свою очередь, анализ области $\text{Zr}3d$ позволил определить трансформации, происходящие с UiO-66 во время лазерной обработки, как в присутствии, так и отсутствии прекурсора Au . В частности, на спектре PET@UiO-66 до лазерной обработки (Рисунок 21А) присутствует один дублет при 182.5 (184.8) эВ, соответствующий состоянию Zr в МОК (Zr-O-C). После лазерной обработки (Рисунки 21 Б, В) наблюдалось появление второго дублета при 180.8 (182.8) эВ, характерного образованию суб-оксида и/или карбида циркония (Zr-C) при карбонизации UiO-66 . Сравнение с контрольным образцом PET@C (Рисунок 21В) показало, что присутствие Au ингибирует процесс карбонизации МОК, что проявляется в снижении интенсивности данного дублета. Примечательно, что во время лазерной обработки взаимодействия между Au и Zr не обнаружено.

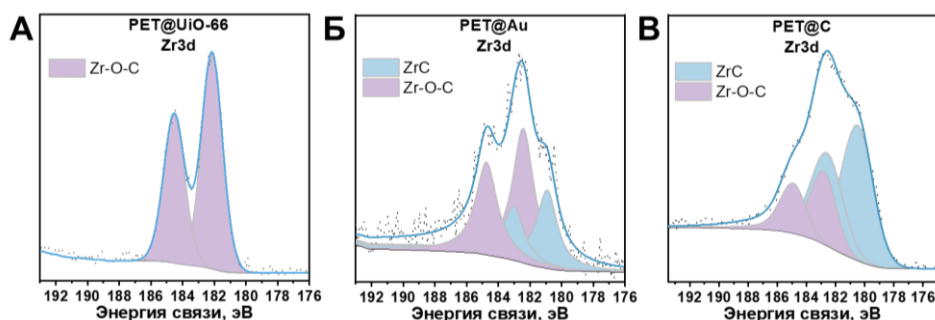


Рисунок 21. Спектры высокого разрешения в области $\text{Zr}3d$ для А) PET@UiO-66 ; Б) PET@Au ; В) PET@C ;

Количественный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой установил низкое содержание золота в PET@Au равное 0.6 нг/мм^2 . Для оценки плазмонной активности полученного материала PET@Au в качестве модельной реакции была выбрана деградация органического красителя – метиленового синего (МС). Данный процесс широко используется при тестировании фотокаталитических и плазмон-активных систем, что позволяет корректно сопоставлять ключевые параметры эффективности, такие как число (TON) и частота (TOF) оборотов, а также кажущейся квантовый выход (AQY) с литературными данными.

Реакцию проводили при облучении светом с длиной волны 530 нм, близкой к максимуму ППР материала PET@Au (550 нм). Как отмечалось выше, концентрация золота в PET@Au составляет 0.6 нг/мм². В связи с этим в материале с облучаемой площадью 1×2 см² в реакции участвует всего 30.5 нг Au НЧ, то есть $5 \cdot 10^{-11}$ моль. После 60 минут облучения в присутствии PET@Au размером 1×2 см² наблюдалось снижение концентрации МС на 33% (Рисунок 22А).

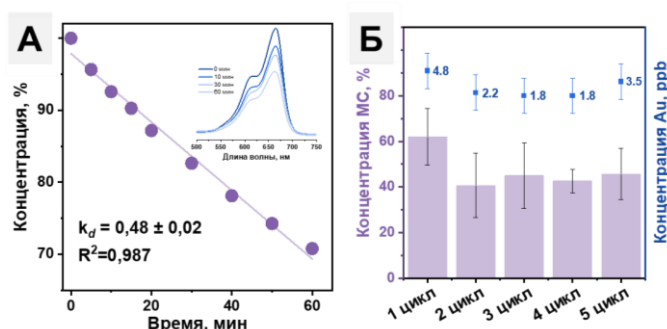


Рисунок 22. А) Кинетическая кривая реакции деградации красителя МС в присутствии PET@Au, совмещенная со спектрами МС после 0, 10, 30, 60 минут облучения; Б) Результаты исследования повторного использования катализатора, демонстрирующие концентрацию МС после каждого цикла и концентрацию Au в растворе после проведения реакции.

Рассчитанные параметры для оценки активности PET@Au, а именно число (TON=132) и частота оборотов (TOF=0.04 с⁻¹) значительно превышают значения ранее опубликованных фото- и плазмон-активных материалов, включая TiO₂, ZnO, Au и Ag НЧ. Таким образом, даже при ультранизком содержании золота PET@Au демонстрирует высокую эффективность использования активных центров. AQY составил $1.56 \cdot 10^{-5}$ %, что также превосходит значения, опубликованных для сопоставимых систем, и свидетельствует о высокой эффективности использования фотонов. Отдельно была оценена стабильность полученного материала в пяти последовательных циклах деградации МС не наблюдалось снижение активности (Рисунок 22Б). Анализ растворов МС после реакции методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой не выявил значимого вымывания Au НЧ в реакционный объем.

Следующим этапом исследования стала апробация разработанного нами метода для *in situ* лазер-опосредованного восстановления Au НЧ с одновременным формированием микрофлюидных каналов на поверхности подложки (Рисунок 23А). Лазерная обработка позволила структурировать каналы различной геометрии любой сложности на поверхности полимера (Рисунки 23Г). Исследование методом СЭМ (Рисунок 23Б-В) показало, что полученные каналы имеют ширину 160 ± 13 мкм и достигают глубину до 6 мкм.

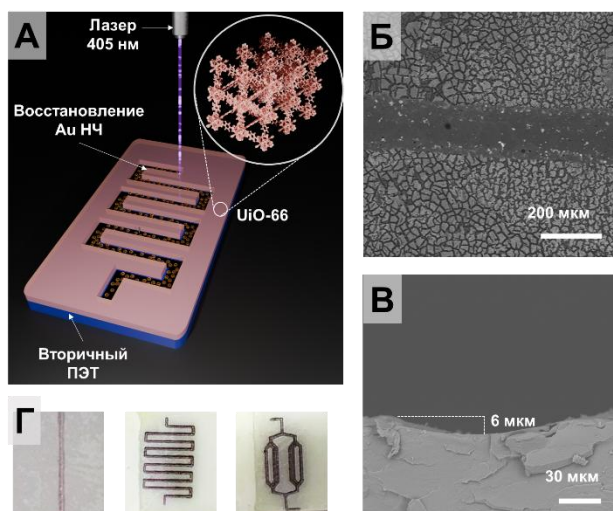


Рисунок 23. Апробация концепции *in situ* лазер-опосредованного восстановления Au НЧ и формирования каналов для микрофлюидных реакторов. А) Иллюстрация лазер-опосредованного формирования плазмон-активных микрофлюидных каналов; Б) СЭМ изображение поверхности полученного канала; В) СЭМ изображение поперечного сечения канала; Г) Изображение и (i-iii) фотографии полученных структур

Сочетание низкого расхода Au, использование вторичного полимерного субстрата и одностадийной лазерной технологии формирует экономически эффективную и масштабируемую платформу для создания плазмон-активных реакторов.

Выводы

1. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено протекание побочных процессов на поверхности плазмон-активных наночастиц золота, включая десорбцию исходных и промежуточных соединений, а также их окислительную трансформацию, оказывающих влияние на наблюдаемую кинетику.
2. Сформулирована кинетическая модель плазмон-инициируемого азосочетания, учитывающая комплексный характер протекающих процессов.
3. Разработан дизайн плазмон-активного элемента проточного реактора на основе оптического волокна с тонким слоем золота толщиной 20 нм и показано его применение для селективных превращений лабильных субстратов.
4. Предложен метод получения плазмон-активных микрофлюидных структур на основе вторичного полиэтилентерефталата, включающий одновременное лазерно-индуцированное восстановление наночастиц золота и формирование микроканалов с контролируемой геометрией, позволяющих добиться лидирующих показателей по эффективности деградации метиленового синего, в частности $\text{TON}=132$, $\text{TOF}=0.04 \text{ с}^{-1}$.
5. Разработан оптический сенсор на основе эффекта поверхностного плазмонного резонанса для экспрессного определения активности β -глюкозидазы на поверхности оптического волокна с тонким слоем золота, модифицированного гликозид-содержащими функциональными группами.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Guselnikova O. A., Lim H., Kim H., Kim S., **Gorbunova A.**, Eguchi M., Postnikov P. S., Nakanishi T., Asahi T., Na J., Yamauchi Y. New Trends in Nanoarchitected SERS Substrates: Nanospaces, 2D Materials, and Organic Heterostructures, *Small*, 2022, 18 (25), 2107182. (IF = 12.1)
2. Guselnikova O. A., Semyonov O. V., Sviridova E. V., Gulyaev R. O., **Gorbunova A.**, Kogolev D. A., Trelin A., Yamauchi Y., Boukherroub R., Postnikov P. S. "Functional upcycling" of polymer waste towards the design of new materials, *Chemical Society Reviews*, 2023, 52, 14, 4755-4832. (IF= 39.3)
3. **Gorbunova A.**, Votkina D. E., Семёнов О., Kogolev D. A., Joly J., Marque S. R., Mokka J., Gahlawat S., Valtiner M., Chevalier O., Postnikov P. S., Guselnikova O. A. Revising Model Reactions in Plasmonic Chemistry: From Nitrothiophenol Coupling to Alkoxyamine Homolysis, *ACS Catalysis*, 2025,15, 11163-11176. (IF=13.1)
4. Miliutina E., Stepanova E. V., **Gorbunova A.**, Viktosenko Y., Vasilev D., Mares D., Skvortsova A., Burtsev V., Kolska Z., Svorcik V., Postnikov P. S., Lyutakov O. Local and express probing of enzymatic activity using functional plasmon active optical fiber, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 448, 138872. (IF=7.7)
5. **Gorbunova A.**, Sarkar S., Kogolev D., Ferraz do Valle W., Ostermann M., Schachinger T., Klaudia H., Ivanov A., Valtiner M., Postnikov P., Guselnikova O. Laser Writing of Plasmonic Catalytic Microchannels on UiO-66 layer, *Nanoscale*, 2026. (IF=5.1) (Принято к публикации) DOI: 10.1039/D5NR05068E