

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Горбунова Алина

**Физико-химические аспекты изучения плазмонного инициирования
химических процессов: от кинетических закономерностей к дизайну
микрофлюидных систем**

1.4.4 Физическая химия
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Постников Павел Сергеевич

Томск – 2026

Содержание

Общая характеристика работы	4
Глава 1. Плазмон-инициируемые реакции: тренды и вызовы	8
1.1 Механизм плазмонного инициирования органических реакций.....	11
1.1.1 Азосочетание п-амино/п-нитротиофенолов	15
1.1.2 Альтернативные модельные реакции для изучения плазмон-инициируемых превращений	20
1.1.2.1 Плазмон-инициируемые реакции окисления	20
1.1.2.2 Плазмон-инициируемые реакции восстановления	22
1.1.2.3 Другие плазмон-инициируемые органические трансформации.....	24
1.1.3 Реакции гомолиза прекурсоров стабильных радикалов как перспективная модельная реакция	28
1.2 Проблемы и подходы к промышленной реализации плазмон-инициируемых реакций.....	33
1.2.1 Принципы дизайна катализаторов: от наноструктур благородных металлов к доступным гибридным системам	34
1.2.2 Проточные реактора как основа для масштабирования плазмон-инициируемых реакций.	37
Глава 2. Кинетические исследования плазмон-инициируемых реакций на примере азосочетания п-нитротиофенолов и гомолиза алкоксиаминов	40
Глава 2.1 Исследование реакции азосочетания.....	41
2.1.1 Синтез и исследование структурных свойств субстрата Au-NTP.....	42
2.1.2 Кинетические исследования реакции азосочетания методом СКР	46
2.1.3 Исследования закономерностей протекания реакции азосочетания методом РФЭС	49
2.1.4 Кинетические исследования реакции азосочетания методом РФЭС.....	51
2.1.5 Расчет кинетической модели по данным РФЭС	54
2.1.6 Предполагаемые механизмы процессов десорбции и окисления тиолов.....	63
Глава 2.2. Гомолиз алкоксиаминов как альтернативная реакция для кинетических исследований	67
Глава 3. Дизайн плазмон-активных элементов для интеграции в проточные реакторы	71
Глава 3.1. Плазмон-активный элемент проточного реактора на основе оптического волокна.....	72
Глава 3.2. Плазмон-активные микрофлюидные платформы на основе вторичного полиэтилентерефталата	79
3.2.1. Разработка метода лазер-опосредованного восстановления Au НЧ на поверхности модифицированного ПЭТ.....	81
3.2.2 Исследование структурных свойств плазмон-активного материала PET@Au.....	84
3.2.3 Плазмонная активность и стабильность PET@Au.....	87
3.2.4. Апробация концепции лазер-опосредованного восстановления Au НЧ и формирования каналов для микрофлюидных реакторов	89

Глава 4. Экспериментальная часть	90
4.1 Плазмон-инициируемые реакции азосочетания п-нитротииофенолов и гомолиз алкоксиаминов	92
4.2 Дизайн и оценка плазмонной активности оптического волокна с тонкой пленкой золота	98
4.3 Дизайн и оценка плазмонной активности PET@Au	99
Выводы	102
Список сокращений	103
Список использованных источников	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Пример альтернативной кинетической модели реакции азосочетания п- нитротииофенолов.....	115
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Исследование сенсорных свойств Au-модифицированного оптического волокна на определение ферментативной активности.	117
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности PET@Au и PET@C.	119

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-нитротииофенола, 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 Junais Habeeb Mokka (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. Фаткуллина М.И. (ИШХБМТ ТПУ) и Коголева Д.А. (ИШХБМТ ТПУ). Отдельная благодарность выражается всем соавторам публикаций, вошедших в диссертацию, д.х.н. Трусовой М.Е. и коллективу научной группы Постникова П.С. за поддержку, профессиональное сотрудничество и атмосферу, в которой хотелось работать и развиваться.

Глава 1. Плазмон-инициируемые реакции: тренды и вызовы

В рамках реализации целей устойчивого развития ООН [1] особую актуальность приобретают подходы, направленные на повышение энергоэффективности технологий и снижение экологического вреда для окружающей среды. Одним из ключевых решений данной задачи является переход к возобновляемым источникам энергии, среди которых очевидное внимание уделяется солнечному свету как формально неисчерпаемому, универсальному и экологичному ресурсу. Вовлечение энергии солнечного света открывает новые возможности для развития более энергоэффективных методов синтеза как в фундаментальных исследованиях, так и в промышленности. Собственно, данная идея и легла в основу разработки целой плеяды методов фото- или фоторедокс-инициируемых превращений [2–5]. Однако, подавляющее количество данных методов сопряжено с использованием света с длинами волн, лежащих в ближнем ультрафиолете, в то время как наиболее интенсивными являются области ИК-излучения и видимого света [6] (Рисунок 1.1А).

Одним из методов использования низкоэнергетических фотонов для активации превращений является применение поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в видимом диапазоне света, который составляет более 40% от солнечного [7]. Само явление ППР (Рисунок 1.1Б) возникает за счет коллективного колебания свободных электронов на поверхности наноструктур (НС) металлов (обычно золота, серебра, меди, алюминия) при воздействии электромагнитного поля света с длиной волны, соответствующей максимуму резонансного поглощения данных НС [8].

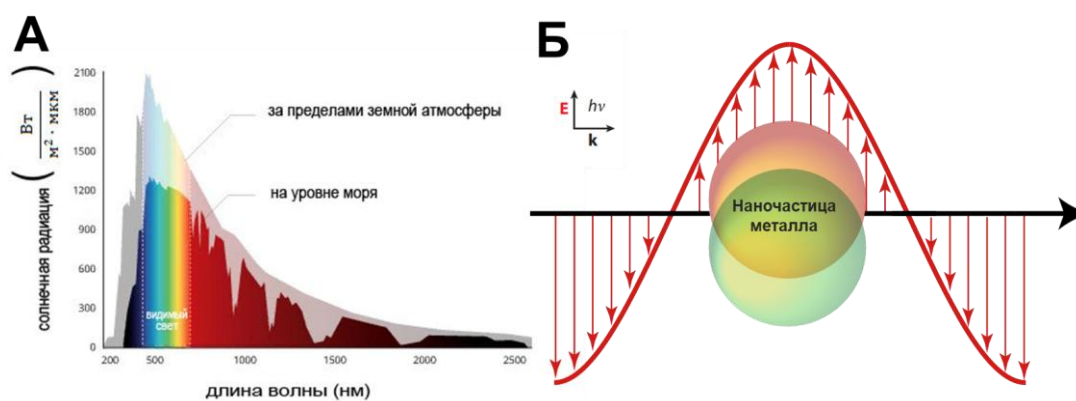


Рисунок 1.1 А) Спектр солнечного света. Перепечатано из [9]; Б) Поверхностный плазмонный резонанс.

Мягкие условия возбуждения ППР привели к созданию уникальных фотокаталитических систем, способных преодолевать ограничения классического катализа. Особенно примечательным является то, что плазмон-инициируемые (ПИ) реакции в лабораторной практике проводят при комнатной температуре, атмосферном давлении с использованием низкоэнергетичных источников света, таких как светодиоды [10–13]. Тем самым данное

направление обладает высоким потенциалом для проведения более селективных реакций с меньшими затратами энергии и ресурсов [14].

Каталитическая активность ППР в органических превращениях впервые была продемонстрирована в 2010 году на примере реакции азосочетания п-аминотиофенолов на поверхности наночастиц (НЧ) серебра под воздействием лазерного облучения [15–18]. С того момента активно ведутся исследования ПИ в органических реакциях [19], таких как полимеризация [20–25], гомолиз [26–29], кросс-сочетание [30–33], окисление [34,35], восстановление органических функциональных групп [36–38] и др. (Рисунок 1.2).

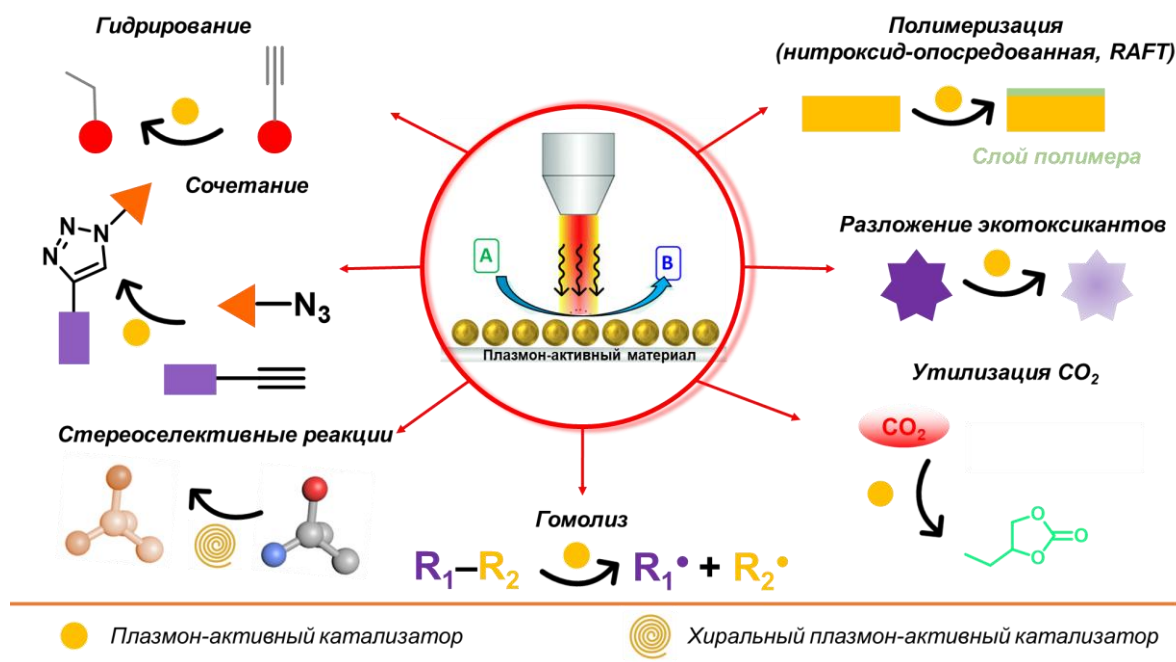


Рисунок 1.2 – Применение ПИ в органических превращениях.

Несмотря на впечатляющий прогресс за последние 15 лет [39,40], данное направление остается на стадии активного формирования и сталкивается с рядом барьеров, затрудняющих переход от фундаментальных исследований к промышленному применению. Среди факторов, сдерживающих практическое применение ППР, выделяют несколько ключевых проблем [41]: i) установление механизма иницирования реакций; ii) разработка экономически доступных и стабильных катализаторов; iii) адаптация экспериментальных установок при масштабировании; iv) расширение ряда синтетически ценных реакций. Эти направления, зачастую, во многом взаимосвязаны и развиваются параллельно. Например, понимание механизма напрямую влияет на стратегию дизайна катализатора и экспериментальных установок, что особенно важно для масштабирования. Наряду с фундаментальными исследованиями механизма, есть необходимость снижения стоимости таких процессов [42], поскольку классическими катализаторами ПИ реакций являются наночастицы (НЧ) благородных металлов. Они отличаются высокой стоимостью, склонны к агрегации и окислению [43], что снижает их эффективность при

длительном использовании и масштабировании. Дополнительные трудности связаны с особенностями установок для проведения ПИ реакций, где особенно важную роль играют положение источника света относительно реакционного сосуда, влияющее на воспроизводимость процессов.

Таким образом, все эти факты подчеркивают необходимость системного подхода к решению текущих вызовов в области ПИ реакций. В рамках данного литературного обзора нами приведен анализ наиболее важных проблем использования концепции плазмонного инициирования в современной химии, в частности фундаментальных исследований его механизма и необходимых шагов для перехода к практическому применению ППР в химической технологии с точки зрения фундаментальных задач физической химии.

1.1 Механизм плазмонного инициирования органических реакций

Очевидной задачей для физической химии является установление механизма сложных процессов, особенно в условиях гетерогенных реакций, протекающих под действием облучения [41]. Особенно справедливым это является для плазмонных процессов, где наблюдается сочетание физических процессов на поверхности и в объеме нанокатализатора и химических, протекающих с реагентом.

Основная сложность установления механизма в случае ПИ связана не столько с процессом возбуждения ППР, сколько с многофакторной природой передачи энергии при его распаде. Как показано на рисунке 1.3, с физической точки зрения [44,45] после возбуждения ППР распад может идти по неизлучающему пути (i) через внутризонное или межзонное возбуждение электронов с образованием высокоэнергетичных носителей заряда (здесь и далее «горячие» носители), или по излучающему пути (ii) с излучением резонансных фотонов не участвующих в инициировании реакций. «Горячие» носители после стадии (i), могут либо (iii) переноситься в окружающую среду, в т.ч. и взаимодействуя с молекулой, инициируя химические процессы, либо (iv) релаксировать с выделением энергии в виде локального нагрева. Помимо этого, интенсивное локальное электромагнитное поле, возникающее вблизи поверхности наночастиц металлов, способно напрямую воздействовать с молекулами или полупроводниками через (v) ближнепольное возбуждение или (vi) диполь-дипольный резонансный перенос энергии.

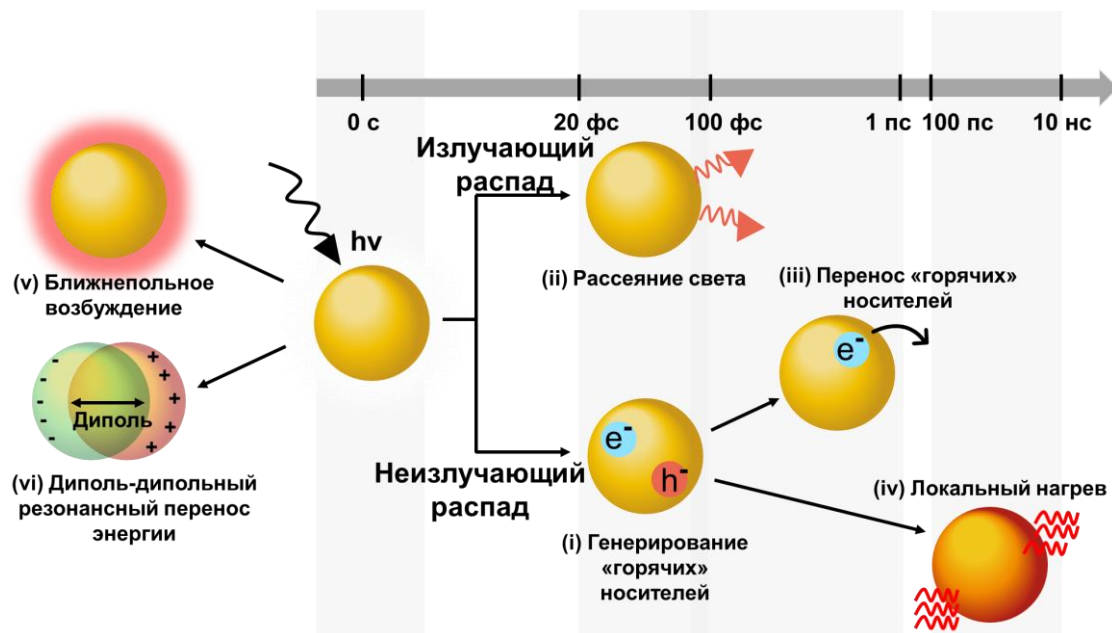


Рисунок 1.3 – Возможные пути передачи энергии при возбуждении ППР.

Каждый из этих физических процессов вносит вклад в одну или несколько существующих гипотез, описывающих механизм ПИ реакций. На сегодняшний день основными гипотезами, представленными на рисунке 1.4, являются [19,46,47]:

- 1) Инициирование химических процессов в результате локального нагрева;

- 2) Генерация высокоэнергетичных «горячих» носителей заряда (в частности, электронов, реже – дырок), способных взаимодействовать с молекулой-реактантом с образованием соответствующих реакционноспособных интермедиатов;
- 3) Прямой перенос энергии распада ППР на молекулу реактанта, сопровождающийся вертикальным возбуждением реагирующего соединения с последующей реакцией в возбужденном состоянии.

Так, локальный нагрев напрямую соотносится с процессом (iv), когда энергия «горячих» носителей переходит в тепло, повышая температуру в непосредственной близости от поверхности НС металла и ускоряя реакцию по аналогии с традиционными термическими процессами [48,49] (Рисунок 1.4А). Гипотеза, в основе которой лежат представления механизма фотокатализа [50,51], имеет в основе генерацию «горячих» носителей (Рисунок 1.4Б) и связана с процессами (i) и (iii), где высокоэнергетические электроны и/или дырки взаимодействуют с молекулой. В свою очередь внутримолекулярное возбуждение (Рисунок 1.4В) может реализоваться через (v) ближнепольное взаимодействие и (vi) диполь-дипольный резонансный перенос энергии. Так, при возбуждении ППР усиливается локальное электромагнитное поле вблизи НЧ. В результате происходит прямое возбуждение молекулы, сопровождающееся переносом энергии с верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) [48].

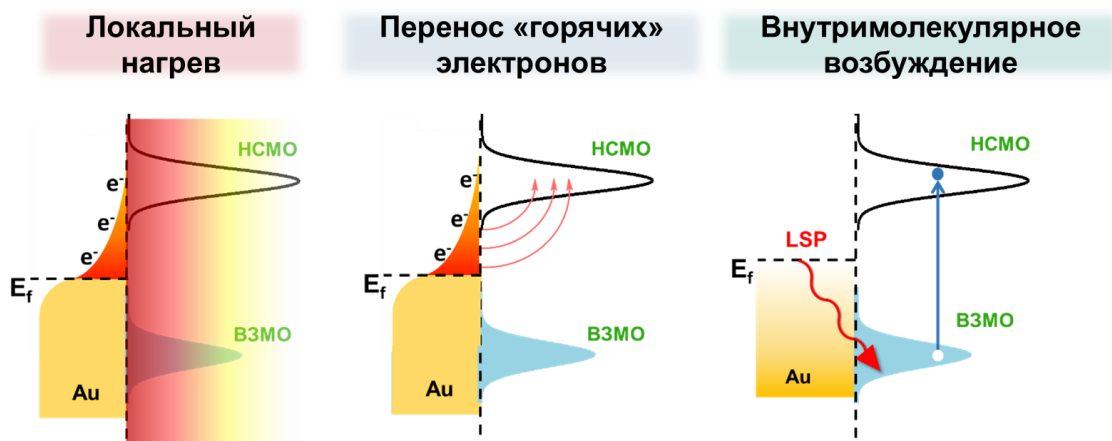


Рисунок 1.4 – Предполагаемые механизмы ПИ. Адаптировано из [26] с разрешения American Chemical Society, Copyright 2023.

Собственно, исследователи, поддерживающие ту или иную гипотезу, находят именно те экспериментальные данные, которые хорошо соотносятся с их представлениями, что особенно ярко проявляется в затяжных дебатах между научными группами проф. Halas и проф. Sivan [52–55]. В данном контексте ограничивающим фактором остается разрозненность подходов к выбору реакций и методологии их исследования [56,57]. В одних случаях одна и та же реакция (например, азосочетание *p*-аминотиофенолов) интерпретируется как подтверждение разных гипотез в

зависимости от используемых методов [56,58,59]. В других сравниваются результаты, полученные на системах, где плазмон-активные наночастицы комбинируются с фотокаталитическими полупроводниками (TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , C_3N_4 и др.), что вносит дополнительные пути переноса заряда и затрудняет прямое сопоставление данных [60,61]. В результате предметная область страдает от невозможности накопления сопоставимых данных и проведения метаанализа. При этом сама природа распада плазмона усложняет задачу, так как одновременное протекание нескольких процессов делает их экспериментальное разделение крайне трудным.

В более зрелых областях химии эта методологическая проблема была решена через введение модельных реакций. В электрохимии таковыми стали реакции выделения и восстановления водорода (HER, OER) [62–64]. Для этих систем были выработаны стандартизированные протоколы, ключевые метрики (активность, селективность, стабильность), а также подходы к исключению артефактов, как представлено в таблице № 1.1.

Таблица №1.1 – Избранные примеры модельных реакций

Область применения	Модельная реакция	Основные параметры и дескрипторы процесса	ссылка
Электрохимия	HER, OER	Электрохимическая площадь поверхности, Потенциал-зависимая плотность тока, TOF и выход по току	[62–64]
Фотокатализ	Фотоокисление ароматических спиртов	Квантовый выход Селективность по продуктам Стабильность катализатора	[2,65–67]
Наночастицы металлов	Восстановление ПНТФ	Константа скорости реакции TON и TOF Устойчивость катализатора	[68]
	Электрохимическое восстановление ферроцианидов	TOF	[69]
Исследования интенсивности и эффективности перемешивания в микрореакторах	Реакция Виллермо–Душмана	Скорость конкурирующих реакций Оценка интенсивности смешения	[70–73]

Экспериментальные данные подчеркивают [74], что для того, чтобы реакция могла считаться модельной, она должна быть хорошо изучена, воспроизводима, протекать без параллельных процессов, иметь простую кинетику и образовывать стабильные продукты, концентрации которых должны детектироваться с высокой точностью. Более того, модельные реакции должны позволять варьировать условия реализации процесса для установления зависимостей скорости от различных внешних факторов.

В общем, исследование каталитической активности НЧ металлов является ярким примером, иллюстрирующим спорную ситуацию в методологии и стандартизации экспериментов на модельных реакциях на примере восстановления п-нитротифенола и ферроцианидов для классического и электрохимического катализа соответственно [69]. Как показано в работе [74], использование только константы скорости, несомненно являющейся важнейшим фундаментальным дескриптором для процесса, недостаточно для оценки таких реакций. Авторы подчеркивают необходимость анализа дополнительных метрик, таких как число (TON) и частота (TOF) оборотов. В частности, было предложено рассчитывать TOF при 95% конверсии, что позволяет корректно сопоставлять разные системы. Подобный сдвиг в сторону расширенных параметров оценки и унифицированных требований может оказаться ключевым и в области ПИ реакций. Таким образом, внедрение согласованных критериев является необходимым условием для выбора адекватной модельной реакции и последующего понимания механизма ПИ.

1.1.1 Азосочетание п-амино/п-нитротиофенолов

Исторически, первой реакцией, демонстрирующей каталитическую активность ППР, стало азосочетание п-аминотиофенолов (РАТР) с образованием 4,4'-димеркаптоазобензола (DMAВ), впервые реализованная в 2010 году [15]. Изначально РАТР рассматривался в качестве простого аналита в исследованиях методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [75]. Однако появление новых полос в спектрах указало на возможность протекания химической реакции. Позднее, с использованием десорбционной электрораспылительной масс-спектрометрии, было экспериментально подтверждено, что сорбированные на поверхности Ag НЧ молекулы РАТР действительно димеризуются при облучении лазером (Рисунок 1.5) [16]. Несколько позже подобная реакция была обнаружена и для п-нитротиофенола (PNТР) [17]. Данное открытие положило начало систематическим исследованиям механизма ПИ на её основе [76].

Популярность данной реакции обуславливается рядом факторов:

- (i) Формирование самособирающегося монослоя (ССМ) тиолов на поверхности металла происходит спонтанно и не требует сложной процедуры подготовки;
- (ii) Коммерческая доступность реактивов;
- (iii) Реакция протекает непосредственно под воздействием лазера, что позволяет контролировать реакцию *in situ* с использованием ГКР.

Стандартный экспериментальный протокол, схематически представленный на рисунке 1.5, включает следующие этапы: подготовка субстрата с сорбированным монослоем тиолов на поверхности подложки и реакция на поверхности в спектрометре КР.

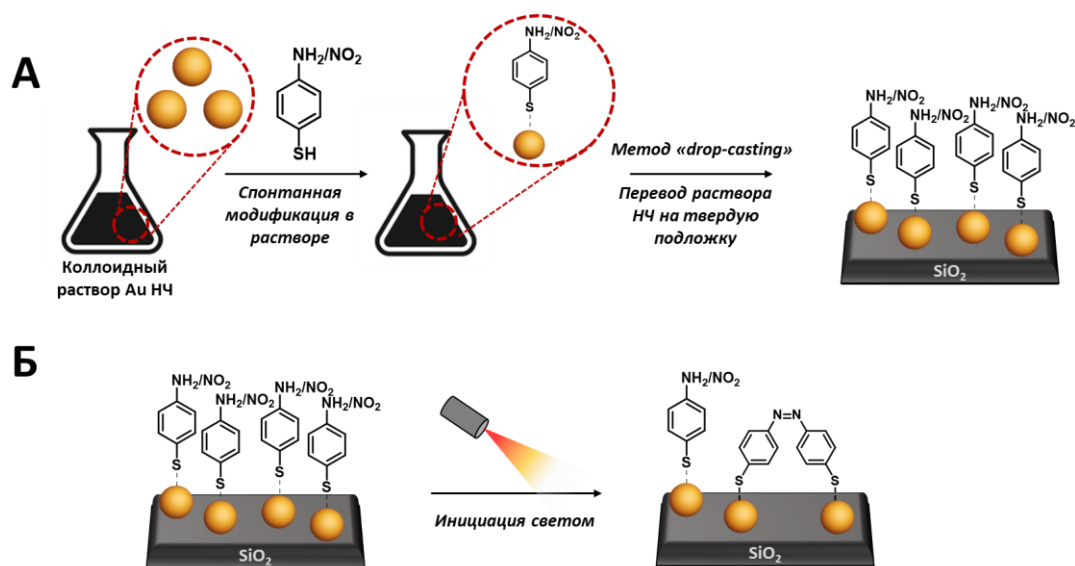


Рисунок 1.5 – Общая схема проведения реакции азосочетания РАТР/ПНТР:

А) Подготовка субстрата: образование монослоя тиолов на поверхности Au НЧ и осаждение модифицированных НЧ на поверхность твердой подложки; Б) Реакция азосочетания РАТР/ПНТР при инициации светом.

Обычно плазмон-активный субстрат модифицируют в растворе РАТР/РНТР, которые сорбируются на поверхность металла, после чего систему очищают и, в случае коллоидных растворов НЧ, осаждают на поверхность подложки (Si, стекло и т.д.). После чего модифицированный субстрат помещают в спектрометр КР для проведения реакции азосочетания. Оценка хода реакции осуществляется за счет появления характеристичных вибрационных мод продукта DMAВ [76], в частности C–N при 1135 см^{-1} , N=N при 1391 и 1430 см^{-1} . Следует отметить, что реакция проходит на твердой поверхности, то есть попадает только область воздействия лазера, площадь которой составляет не более 30 мкм^2 . По этой причине концентрацию продуктов практически невозможно определить количественно с использованием классических методов: электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) и др., поскольку продукты остаются связанными с плазмон-активным катализатором и не могут быть перенесены в раствор или газовую фазу для анализа. Однако в научном сообществе для оценки протекания реакции принято использовать изменение интенсивности КР-сигналов характеристичных колебаний связей NO_2 при 1330 см^{-1} и N=N при 1430 см^{-1} в РНТР и DMAВ, соответственно (Рисунок 1.6).

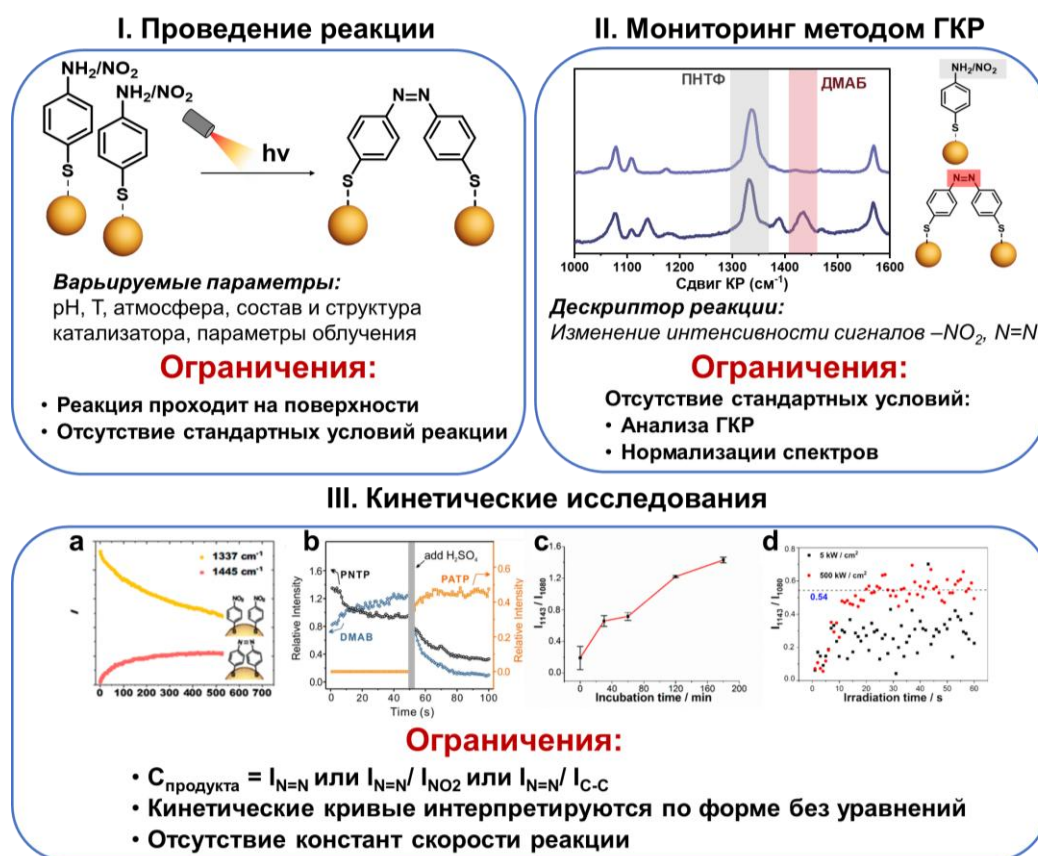


Рисунок 1.6 – Основные закономерности и ограничения реакции азосочетания РАТР/РНТР для изучения механизма ПИ. Кинетические кривые были перепечатаны с разрешения American Chemical Society из а) [77] Copyright 2019, б) [78] Copyright 2021, в) [79] Copyright 2018, г) [80] Copyright 2017.

Таким образом за последние 15 лет было проведено множество кинетических исследований данных процессов при варьировании таких параметров, как химическая среда (pH [81,82], атмосфера [83], температура [84]), свойства плазмон-активного субстрата (морфология и состав НС [85–88]), а также облучение лазером (интенсивность [89] и длина волны [90,91]), результаты которых суммированы в таблице №1.2.

Таблица № 1.2 – Основные закономерности, выявленные в результате механистических исследований ПИ с использованием реакции азосочетания ПНТФ/ПАТФ

Исходный субстрат	Длина волны облучения	Плазмон-активный материал	Варьируемый параметр	Основной вывод	Источник
РАТР	633 нм	Au, Ag, Cu НЧ	pH	Реакция протекает в нейтральной и кислой среде	[81]
РАТР/РНТР	532 нм	Ag НЧ	pH	Задетектировано образование интермедиата 4-нитрозотиофенола в растворе HCl	[82]
РАТР/РНТР	633 нм	Au, Ag, Cu, Al НЧ	Атмосфера (высокий вакуум, O ₂ , N ₂)	Возбуждение ППР участвует в диссоциации O ₂	[83]
РАТР/РНТР	488, 568, 633 нм	Ag НЧ	Температура	Повышение температуры увеличивает каталитическую активность	[84]
РАТР	633 нм	Сплав AgAu	Содержание Au и Ag в субстрате	Сплавы двух плазмон-активных металлов более эффективны по сравнению с отдельными НЧ	[86]

Данные исследования показали, что реакция чувствительна к множеству факторов, и часто изменение условий ведёт к разным интерпретациям механизма. Большинство работ и научных групп придерживаются гипотезы о генерировании «горячих» носителей на стадии инициирования [59,92–95]. В экспериментах с использованием ультрабыстрой СКР (в фемто- и пикосекундном разрешении) наблюдаются ассиметричные Фано-подобные линии при колебаниях как исходного РНТР, так и продукта DMAВ. Данные сигналы возникают из-за интерференции дискретных вибрационных мод с электронным континуумом плазмона (фотолюминесценция или электронное КР), что подтверждается аппроксимацией по профилю Фано и временной динамикой сигнала. Основным ключевым наблюдением, который подтверждает перенос заряда «горячими» носителями, является то, что бóльшая доля DMAВ была обнаружена локально в местах наибольшей активности ППР на границе между наночастицами, где и проявляются Фано-линии [94]. Термический вклад в данной реакции также

был подтвержден контрольными экспериментами: при повышении температуры скорость реакции возрастает [96,97], а при увеличении мощности константа скорости переходит от линейной к сверхлинейной зависимости интенсивности усиленного поля после распада ППР $|E|^4$, что указывает на доминирование фототермического процесса при высоких интенсивностях облучения [98]. Дополнительным методом подтверждения локального нагрева является термометрия КР, где регистрируются Стокс и Анти-Стокс области и по распределению Больцмана рассчитывается эффективная температура системы во время облучения [99,100]. Так, термометрия КР в сочетании с теоретическими расчетами локальной температуры системы [97] применяются среди сторонников гипотезы локального нагрева.

Ярким примером противоречивости результатов являются исследования роли кислорода в механизме ПИ. Так, были опубликованы работы, где присутствие реактивных форм кислорода (РФК) является обязательным для протекания реакции [98]. В то время, как группой проф. Sun [95] была показана возможность проведения реакции и в анаэробных условиях.

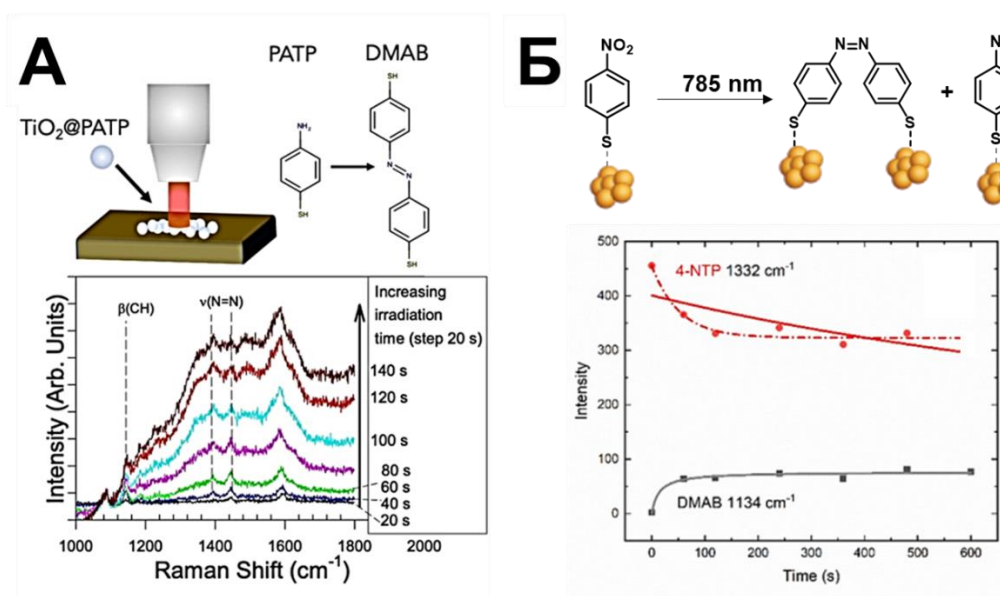


Рисунок 1.7 – А) Реакция азосочетания ПАТР в отсутствии ППР. Перепечатано из [101] с разрешения Wiley, Copyright 2022. Б) Образование целевого продукта ДМАВ и побочного ПАТР при ПИ. Адаптировано из [102] с разрешения Elsevier, Copyright 2025.

Таким образом, анализ результатов исследований механизма с использованием реакции азосочетания поднимает вопрос о методологии оценки механистических факторов и выводов, сделанных при различных условиях. Несмотря на значительный объем данных, в литературе всё больше исследований указывают на ограничения применимости реакции азосочетания как универсальной модельной. Так, проф. Alessandri продемонстрировал, что плазмонное инициирование не обязательно для образования продукта реакции ДМАВ, если реакция происходит на поверхности плазмон-неактивных полупроводников (TiO_2 , ZnO и SiO_2) [101]

(Рисунок 1.7А). Более того, группа проф. Brancato обнаружила, что кинетические кривые, построенные по сигналам КР, отражают не только процессы азосочетания, но и альтернативные трансформации PNTP, в частности восстановление нитро-группы до amino [102] (Рисунок 1.7Б).

Методологические проблемы исследований данной реакции включают отсутствие унифицированных протоколов нормализации спектров [78,98,103], вариабельность выбора порядка реакции (от псевдо-первого до второго) [77,103] и попытки интерпретации необработанных кинетических кривых [56] (Рисунок 1.6). Поскольку реакция протекает на твердой поверхности и оценивается по интенсивности КР-сигналов в области воздействия лазера, определение концентрации продуктов недоступно, а результаты напрямую зависят от условий съемки спектров, в том числе и времени накопления.

Физико-химические ограничения также связаны со стабильностью ССМ, так как возможность разрыва связи Au-S в условиях возбуждения ППР является предметом активной дискуссии [104]. При этом известным фактом остается способность тиолов десорбироваться с поверхности металлов под воздействием повышенных температур [105–107], изменении pH [108], УФ-облучении [109] и даже при возбуждении ППР фемтосекундными импульсами [110,111] (Рисунок 1.8). Несмотря на то, что проф. Mahmoud теоретически предположил возможность десорбции тиолов при ПИ реакции азосочетания [112], её до сих пор активно используют в механистических исследованиях.

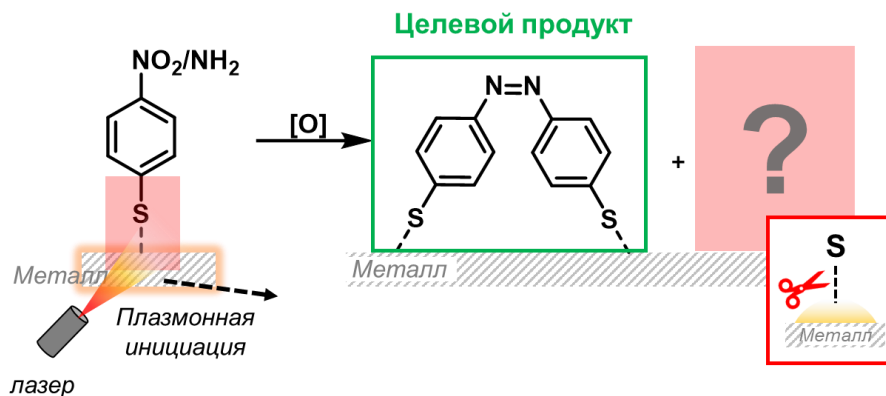


Рисунок 1.8 – Возможные побочные процессы при разрыве связи Au-S во время возбуждения ППР.

Таким образом, хотя реакция азосочетания PATP/PNTP сыграла ключевую роль в становлении области и позволила выявить ряд фундаментальных эффектов возбуждения плазмонного резонанса и его влияния на молекулы, её применимость в качестве модельной остается ограниченной. Тем самым необходимость в поиске альтернативных модельных реакций становится еще более очевидной.

1.1.2 Альтернативные модельные реакции для изучения плазмон-иницируемых превращений

Исследования механизма ПИ поставили задачу расширить ряд альтернативных реакций в качестве модельных систем. Несмотря на определенные успехи в области, данные превращения не устранили все методологические ограничения, описанные ранее в главе 1.1.1. На сегодняшний день представлены исчерпывающие обзоры ПИ реакций для изучения механизма [40,56]. Тем не менее, для понимания применимости тех или иных реакций в качестве модельных, важно рассмотреть их преимущества и ограничения в контексте механистических исследований.

В данной главе акцент сделан на трех основных типах реакций: окисление (деградация органических красителей, окисление CO, эпоксидирование), восстановление (гидрирование ацетиленов и CO) и других органических трансформаций. Выбор именно этих реакций обусловлен не только их распространенностью в литературе, но и их высокой прикладной ценностью. Однако в то же время именно эти реакции демонстрируют, что простая «полезность» процесса не всегда совпадает с его методологической адекватностью с точки зрения исследований механизма.

1.1.2.1 Плазмон-иницируемые реакции окисления

В ПИ реакциях окисления ключевой стадией является активация кислорода с образованием его РФК [113] таких как, синглетный кислород $^1\text{O}_2$, супероксид-анион $\text{O}_2^{\bullet-}$, гидроксил-радикал $\text{HO}^\bullet$ и др. Примечательно, что появление РФК связывают с участием «горячих» носителей [114], генерируемых при распаде ППР. Так, образование РФК при ПИ было подтверждено методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием спиновых ловушек [115], в частности 5,5-диметилпирролин-N-оксид (DMPO) для $\text{HO}^\bullet$ и $\text{O}_2^{\bullet-}$ и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (TEMPO) для $^1\text{O}_2$ (Рисунок 1.9).

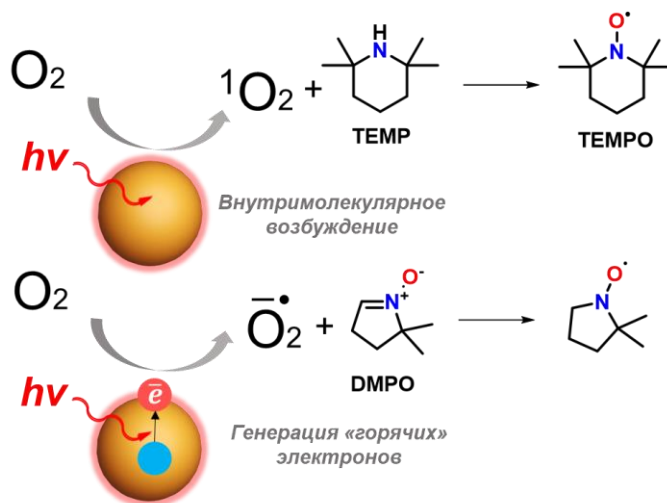
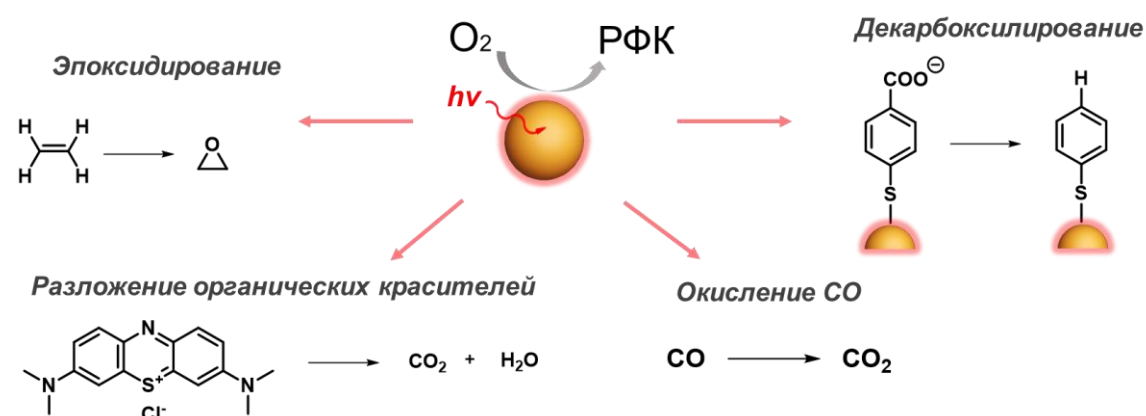


Рисунок 1.9 – Образование активных форм кислорода $^1\text{O}_2$ и $\text{O}_2^{\bullet-}$ при ПИ.

Наблюдаемое появление характерных ЭПР сигналов от образованных нитроксид-радикалов исключительно во время возбуждения ППР служит прямым доказательством образования РФК, а также косвенно подтверждает роль «горячих» носителей в ПИ. Более детальные исследования [115] выявили, что активация кислорода напрямую зависит от длины волны возбуждения ППР и протекает по разным механизмам ПИ. Образование синглетной формы кислорода $^1\text{O}_2$ происходит по механизму внутримолекулярного переноса энергии от возбужденного состояния плазмон-активной НС к молекуле O_2 . При этом образование супероксид-аниона $\text{O}_2^{\bullet-}$ требует прямого переноса «горячего» электрона от НС к O_2 . Последующее образование вторичных РФК, таких как $\text{OH}^\bullet$, также опосредовано «горячими» носителями в системе. Таким образом, результаты ЭПР-спектроскопии однозначно доказывают образование РФК и их центральную роль в ПИ окисления. Однако механизм ПИ активации молекулы кислорода остается до конца не раскрытым.

Наиболее изученными ПИ реакциями окисления являются фотодеградация органических красителей [116,117], селективное эпоксилирование алкенов [118,119], окислительное декарбоксилирование [115,120] и окисление CO [121], представленные на схеме 1.1. В отличие от азосочетания ПАТФ/ПНТФ данные реакции проводятся в жидкой или газовой фазе, что позволяет использовать такие количественные методы, как УФ-Вид спектроскопия [122] и ГХ в сочетании с другими аналитическими методами [123]. Благодаря этому деградация органических красителей и эпоксилирование алкенов представляют интерес в качестве удобных экспрессных реакций для оценки каталитической активности плазмон-активных материалов [124].



В то же время существует ряд фундаментальных ограничений такого типа реакций. Во-первых, эффективность целевой реакции определяется не активностью катализатора, а преимущественно количеством образующихся РФК. Во-вторых, источник кислорода остается неопределенным, так как он может находиться, как в воздухе, так и в растворителе, что затрудняет строгий контроль условий реакции. Наконец, если лимитирующей стадией является именно

активация кислорода «горячими» носителями, то использование подобных реакций не позволяет различить вклад альтернативных механизмов ПИ. Таким образом, реакции окисления сложно рассматривать как универсальные модельные системы для изучения механизмов ПИ.

1.1.2.2 Плазмон-инициируемые реакции восстановления

Реакции ПИ восстановления, в общем смысле, реализуются по сходному с окислением пути: во многих случаях лимитирующей стадией выступает инициация расщепления воды с образованием молекулярного водорода, который затем вовлекается в последующие превращения (Схема 1.2). Таким образом, участие ППР в этих реакциях сводится к образованию соответствующих интермедиатов.

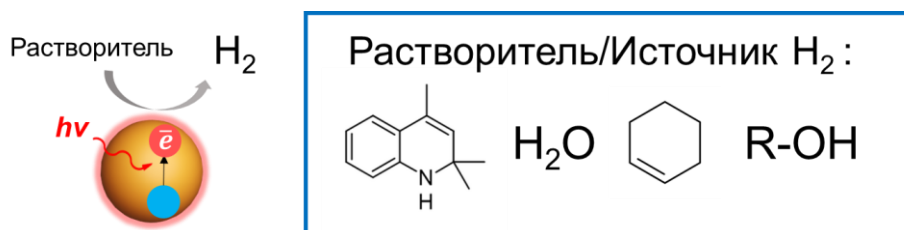


Схема 1.2 – ПИ образование водорода.

В исследовании ПИ гидрирования этилена (Схема 1.3) было показано, что существенный вклад в реакцию вносит локальный нагрев [125], однако полностью исключить участие «горячих» носителей остается также невозможно, что связано с используемой каталитической системой. Так как реакция гидрирования протекает в газовой форме, в качестве плазмон-активного катализатора используют композиционные системы, в частности НЧ благородных металлов, нанесенных на инертный носитель. В данном случае, ключевой методологический вопрос возникает при выборе материала-носителя. Оксид алюминия традиционно считается инертным субстратом, что делает его популярным выбором для создания плазмонных каталитических систем. Однако контрольные эксперименты показали, что чистый Al_2O_3 , в отсутствие Ag НЧ, проявляет собственную каталитическую активность в реакции гидрирования этилена при нагреве (Рисунок 1.10).

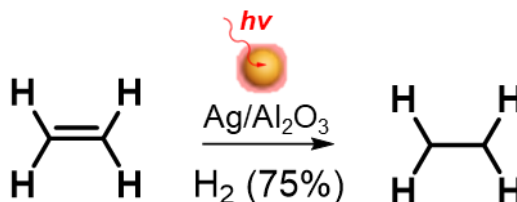


Схема 1.3 – ПИ гидрирование этилена с использованием системы $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$

Это наблюдение ставит под сомнение корректность прямого сравнения кинетических данных, полученных для гетерогенной системы $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ с данными чистого носителя. Наблюдаемое увеличение активности катализатора под действием света может быть частично или полностью обусловлено синергией между плазмон-активными Ag НЧ и собственной

каталитической активностью носителя Al_2O_3 , а не исключительно эффектами ППР. Таким образом, данная работа служит примером, где классический подход к разделению механизмов требует дополнительной валидации и учета возможности каталитической роли всех компонентов ПИ реакции.

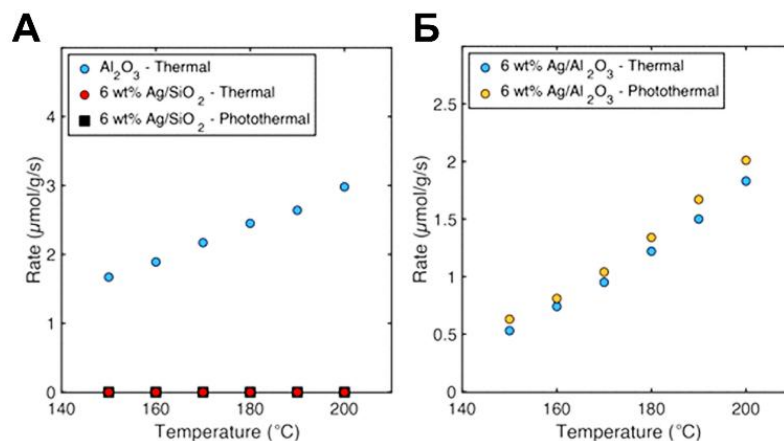


Рисунок 1.10 – А) Зависимость константы скорости реакции гидрирования этилена от температуры с носителем Al_2O_3 и Б) с каталитической системой $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$. Перепечатано из [125] с разрешения American Chemical Society, Copyright 2024.

В исследовании гидрирования CO_2 группой проф. Liu был введен новый количественный критерий – общая световая эффективность [126] для оценки вклада тепловых и нетепловых эффектов в ПИ. Данный критерий включает в себя необходимость проведения контрольных экспериментов, где оценивается каталитическая активность не только при воздействии света, но и в темноте. Следует отметить, что используемая каталитическая система является гибридной, которая сочетает плазмон-активный Rh и классический фотокатализатор TiO_2 . Несмотря на то, что в данной работе была изучена возможность дифференциации термических и нетермических эффектов в ПИ реакции, механизм ПИ остается не до конца изученным.

Альтернативным подходом является использование реакции восстановления п-нитрофенола до п-аминофенола в присутствии NaBH_4 , представленная на схеме 1.4. Простота эксперимента, возможность количественного анализа методом ЭСП делают её одной из перспективных модельных реакций для изучения механизма ПИ [127].

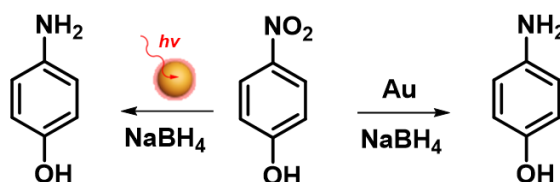


Схема 1.4 – Восстановление п-нитрофенола в присутствии NaBH_4 .

Хотя эта система удобна для изучения влияния физических параметров на кинетику, её потенциал для детального исследования механизма ПИ ограничен. Это связано с тем, что многие

НЧ благородных металлов могут катализировать восстановление ПНТФ и в отсутствие возбуждения ППР.

Вопросы интерпретации механизма ПИ возникают даже к простой реакции расщепления воды. Согласно литературным данным [128], инициирование реакции под действием ППР может происходить по нескольким конкурирующим путям: за счет локального нагрева, переноса «горячих» носителей, внутримолекулярного возбуждения. Дополнительно обсуждается вклад и других факторов [128], включая Фёрстеровский перенос энергии, прямое каталитическое действие металла и возможную фотокоррозию поверхности.

Для уточнения механизма ПИ расщепления воды целесообразно привлечение продвинутых физико-химических методов анализа, таких как рентгеновская спектроскопия поглощения и методы сверхбыстрой спектроскопии. Они позволяют оценить структурные изменения катализатора в процессе облучения и время жизни «горячих» носителей в системе. В этом контексте реакция расщепления воды может рассматриваться в качестве перспективной модельной системы для изучения каталитической активности плазмонных материалов. Поскольку она позволяет минимизировать вариативность внешних параметров процесса и сфокусироваться на структуры и состава самого катализатора. При сохранении неизменных условий облучения и реакционной среды изменение свойств материала (морфология, состав и др.) даёт возможность более корректно сопоставлять наблюдаемые эффекты с его плазмонными свойствами.

Возвращаясь к ПИ реакциям восстановления в целом, следует отметить, что сами по себе они обладают высокой прикладной ценностью, поскольку лежат в основе процессов утилизации CO_2 , селективного гидрирования органических соединений, получения аммиака. Однако их применение в качестве модельных систем для механистических исследований существенно затруднено. Восстановительные процессы, как правило, протекают многостадийно с участием конкурентных путей превращения, что усложняет разделение вкладов локального нагрева, «горячих» носителей и внутримолекулярного возбуждения, а также корректную интерпретацию наблюдаемой каталитической активности.

1.1.2.3 Другие плазмон-инициируемые органические трансформации

В отличие от окислительно-восстановительных процессов, где ППР обычно участвует на стадии генерации РФК или водорода, C-C и C-X трансформации позволяют проследить прямую активацию связей в субстрате. Несмотря на меньшее число таких исследований и необходимость расширения знаний о влиянии химических факторов, в том числе электронных и стерических эффектов заместителей [129], именно данный класс реакций представляется перспективным с точки зрения модельных.

Однако и здесь ППР может лишь ускорять процесс. Так для реакций циклизации алкилфенолов [130] и сочетания Сузуки [131] было показано ускорение процесса при возбуждении ППР (Схема 1.5). Следует отметить, что в реакциях циклизации [130] лимитирующей стадией является фотоинициирование вымывания Au в присутствии FeCl_3 , а не образование продукта. В свою очередь, в реакции Сузуки основной каталитический цикл осуществляется за счет Pd, а вклад ППР носит дополнительный характер, ускоряя отдельные этапы [132,133]. Поэтому использование данных систем в качестве модельных для изучения фундаментального механизма ПИ ограничено.

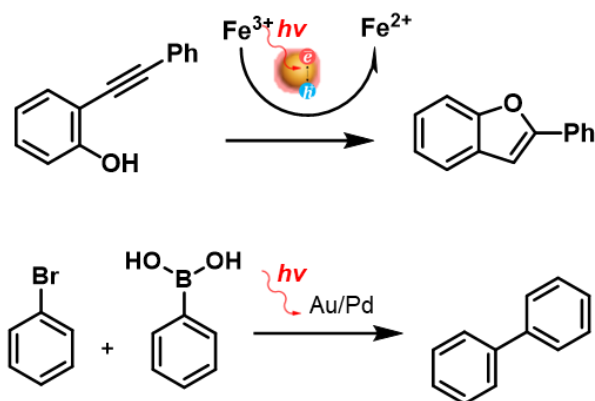


Схема 1.5 – ПИ реакции циклизации алкилфенолов и Сузуки.

В исследованиях механизма ПИ на примере изомеризации транс-1,2-Бис(4-пиридил)этилена было показано, что инициация происходит при генерировании «горячих» носителей [134]. (Схема 1.6) Преимуществом данной реакции является возможность варьирования структуры субстрата и мониторинга кинетики методами УФ-Вид спектроскопии наравне с СКР [135]. Однако известно, что НЧ металлов катализируют цис-транс изомеризацию и без возбуждения ППР [136], что следует учитывать при механистических исследованиях и проводить дополнительные контрольные эксперименты. Собственно, это и снижает ценность данной реакции в качестве модельной.

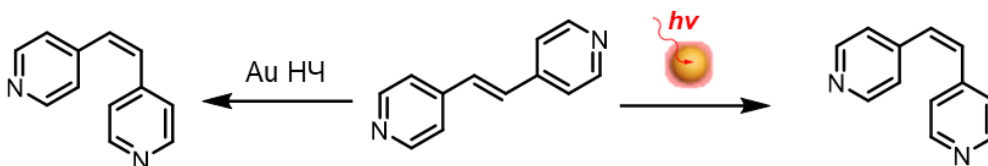


Схема 1.6 – ПИ изомеризация транс-1,2-Бис(4-пиридил)этилена.

Наибольший интерес представляют реакции гомолитического разрыва связей C-X ($\text{X}=\text{N}$, Br, I, F), где ППР участвует непосредственно на стадии активации. Такие процессы, как правило, протекают по первому или псевдо-первому порядку, что делает их удобными для кинетического анализа. Тем не менее существующая методология исследований имеет ряд ограничений, которые необходимо преодолеть, чтобы рассматривать данные реакции в качестве модельных.

Так, группой проф. Cortes [137] было показано, что дегалогенирование иодтиофенола инициируется «горячими» электронами, однако кинетика оценивалась методом СКР, где концентрацию рассчитывали по интенсивности сигнала C-I, что затрудняет корректный анализ кинетики (Рисунок 1.11).

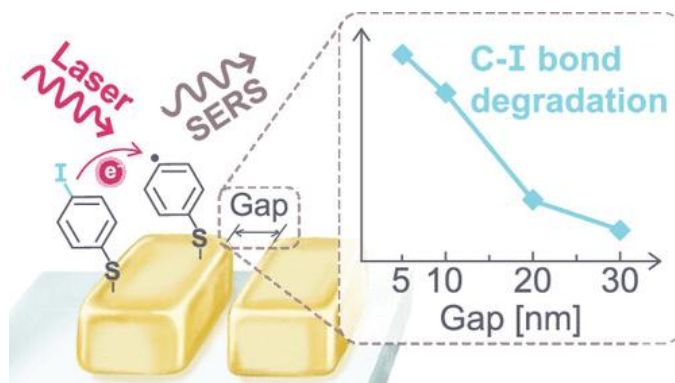


Рисунок 1.11 – ПИ дегалогенирование иодтиофенола. Перепечатано из [137] с разрешения American Chemical Society, Copyright 2023.

Аналогичная методология применялась и для диссоциации C-N [138] во вторичных амидах (Рисунок 1.12). Главным недостатком подобных систем остается использование тиолов, сорбированных на поверхности металла, так как теоретически они склонны к десорбции и побочным процессам при возбуждении ППР, не учитываемых в используемых кинетических уравнениях.

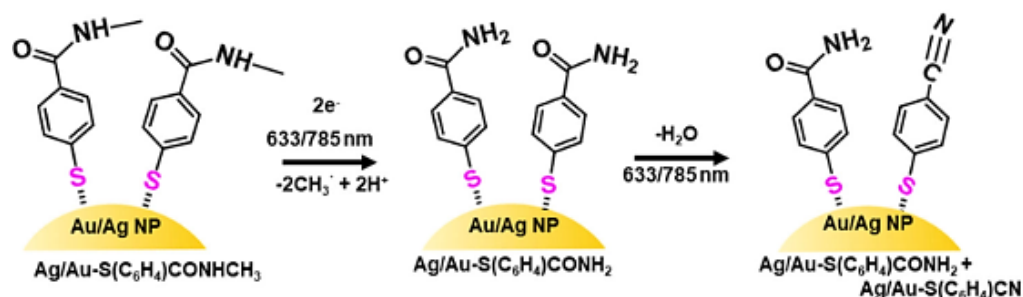


Рисунок 1.12 – Диссоциация C-N связи во вторичных амидах. Перепечатано из [138] с разрешения Springer Nature, Copyright 2024.

С использованием СКР была также исследована диссоциация связи C-Br [139] в бромгуанине (Схема 1.7), что позволило исключить побочные реакции, однако локализация процесса на поверхности осложняет количественное определение концентрации продуктов и субстрата.

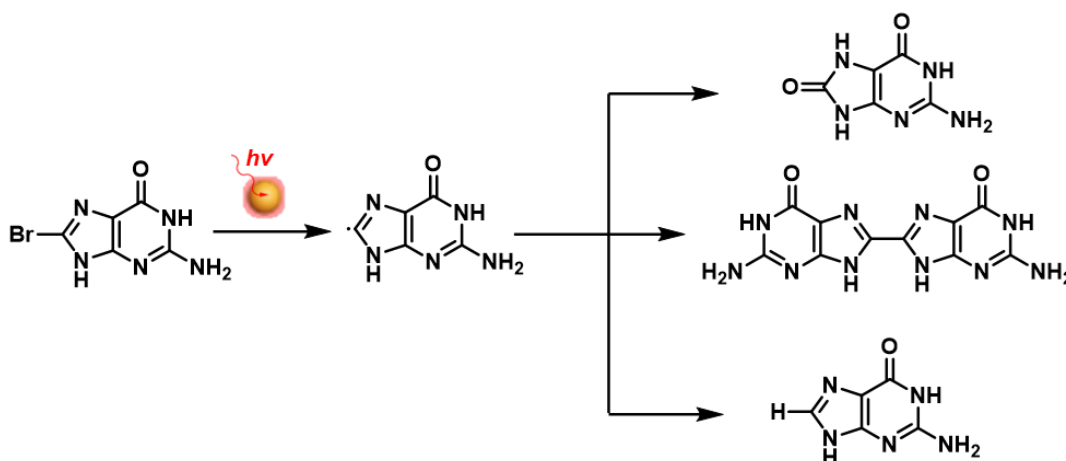


Схема 1.7 – ПИ диссоциация связи C-Br в 8-бромгуанине.

Особое внимание привлекает активация прочных связей C(sp³)-F. В работе проф. Halas [54] было показано, что при возбуждении ППР в системе Al/Pd атом фтора во фторметане может быть замещен на дейтерий. Примечательно, что реакция проводилась в газовой фазе с возможностью количественного анализа методом масс-спектрометрии. Более того, исследовалась не только кинетика реакции (определение скорости реакции), но вычислялись значения квантового выхода, который может рассматриваться в качестве универсального дескриптора фотокаталитических процессов. Лимитирующей стадией в данном случае является разрыв связи C-F. Несмотря на то, что работа с газовой фазой и фторсодержащими субстратами сопряжена с технологическими трудностями, данный пример демонстрирует возможность преодоления ряда методологических ограничений, присущих реакциям на поверхности.

Таким образом, реакции гомолитического или гетеролитического разрыва связей C-X представляют собой наиболее перспективный тип модельных систем для изучения механизма ПИ. Их достоинством является то, что они протекают по первому или псевдо-первому порядку, разрыв связи выступает лимитирующей стадией, а прикладная значимость в органическом синтезе очевидна [39]. Однако для дальнейшего развития и уточнения механизма ПИ необходим поиск новых систем, удовлетворяющих следующим критериям: (i) хорошая изученность в классической химии, (ii) отсутствие побочных процессов (например, отсутствие десорбции тиолов), (iii) возможность проведения реакции не только на поверхности, но и в растворе, (iv) образование стабильных продуктов, доступных для количественного анализа методами ГХ-МС, ЭСП, ЯМР или ЭПР-спектроскопии. Такие реакции позволят перейти от экспериментов на поверхности к более универсальным модельным системам и обеспечат более глубокое понимание механизма ПИ.

1.1.3 Реакции гомолиза прекурсоров стабильных радикалов как перспективная модельная реакция

Разработки нашей научной группы в области ПИ органических трансформаций, привели к обнаружению реакций гомолиза классических прекурсоров стабильных органических радикалов – алкоксиаминов (АА) [20]. Так, данное превращение было открыто при проведении ПИ нитроксид-опосредованной полимеризации на поверхности плазмон-активных решеток золота [20], представленная на рисунке 1.13А. Скорость-определяющей стадией процесса полимеризации является гомолиз АА с образованием стабильного нитроксида (Рисунок 1.13Б). Именно это открытие послужило началом систематического исследования гомолиза АА в качестве перспективной модельной реакции для изучения механизма ПИ.

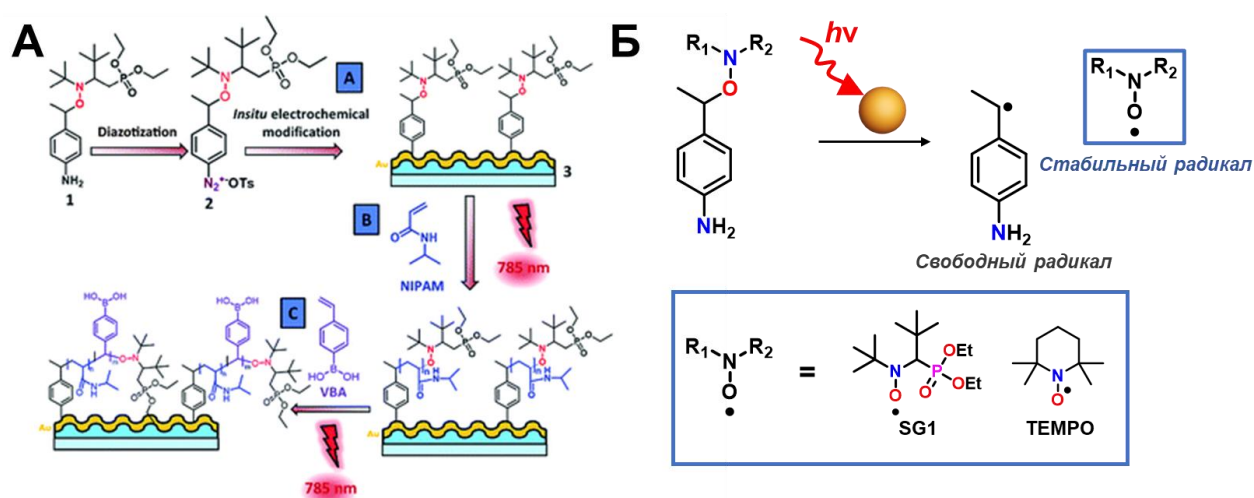


Рисунок 1.13 – А) Плазмон-иницируемая нитроксид-опосредованная полимеризация. Перепечатано из [20] с разрешения Royal Society of Chemistry, Copyright 2019. Б) Гомолиз АА

Собственно, реакция гомолиза АА при активации ППР стала удобным инструментом для изучения кинетических закономерностей данных процессов. Образующиеся при разрыве C-ON связи стабильные нитроксидные радикалы (R₁R₂NO•) легко детектируются методом ЭПР спектроскопии с высокой точностью (Рисунок 1.14).

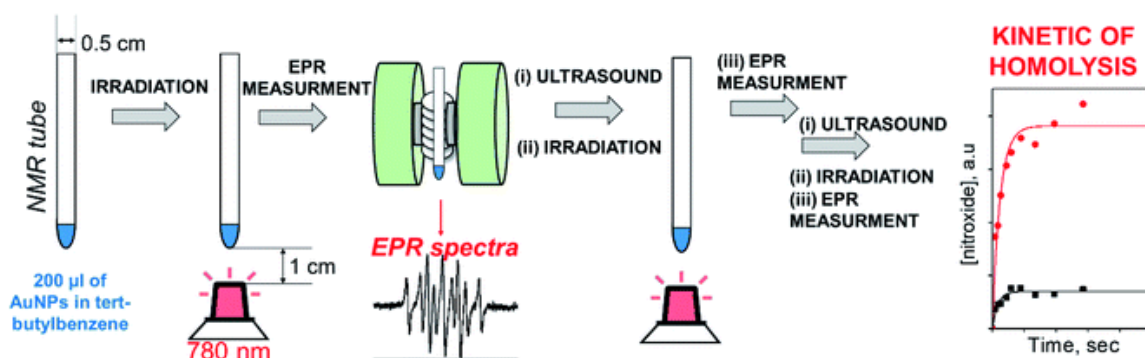


Рисунок 1.14 – Метод исследования гомолиза АА с использованием ЭПР спектроскопии. Перепечатано из [28] с разрешения Royal Society of Chemistry, Copyright 2021.

В отличие от азосочетания ПАТФ/ПНТФ, данная реакция имеет первый порядок, что существенно упрощает интерпретацию результатов. Более того, благодаря хорошо изученной природе гомолиза АА и влияющих на него факторов, делает эту реакцию перспективной модельной системой для изучения механизма ПИ и оценки вкладов плазмонных эффектов.

Первым этапом исследований стало применение АА в качестве термических зондов для дифференциации вклада локального нагрева и нетермических (электронных) процессов в механизме [28]. АА были привиты на поверхность Au НЧ с использованием диазониевых солей (Рисунок 1.15А). Арендиазониевая соль при взаимодействии с Au НЧ разлагается с выделением N_2 и образует арильный радикал, формирующий прочную ковалентную связь Au-C. Такой подход позволяет получать более стабильный органический слой субстрата по сравнению с широко используемыми тиолами, что было подтверждено методами СКР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для оценки роли химической структуры субстрата были использованы два типа АА с различными нитроксидными радикалами (TEMPO и SG1), а также их комбинации: смесь НЧ (Au-SG1+Au-TEMPO), модифицированных разными АА, и НЧ с одновременной прививкой обоих типов АА (Au-SG1-TEMPO), показанные на Рисунке 1.15Б.

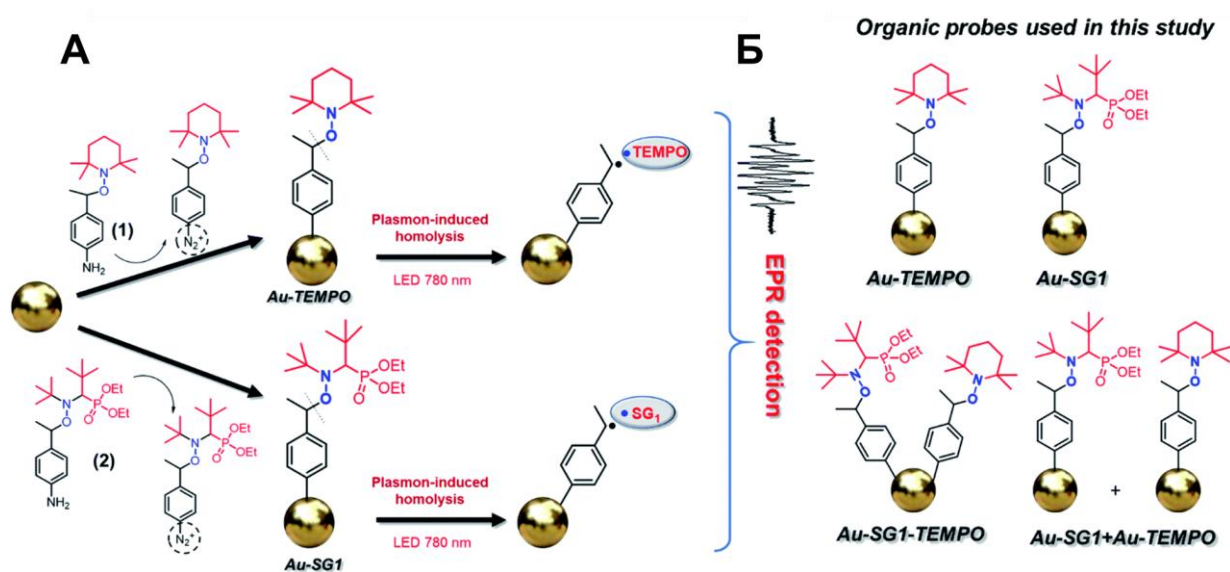


Рисунок 1.15 – А) Модификация поверхности Au НЧ алкоксиаминами через диазотирование и образование ковалентной связи Au-C. Б) Исследуемые пробы АА, привитых к поверхности Au НЧ, Au-TEMPO, Au-SG1, Au-SG1-TEMPO, и Au-SG1 + Au-TEMPO. Перепечатано из [28] с разрешения Royal Society of Chemistry, Copyright 2021.

Гомолиз АА проводили при возбуждении ППР облучением длиной волны 785 нм при комнатной температуре и при нагреве в качестве эталонного эксперимента. Более того были проведены контрольные эксперименты в темноте, где образование нитроксида фиксировалось лишь в следовых количествах, что однозначно подтверждало плазмонную природу инициирования реакции.

Кинетический анализ включал расчет константы скорости k_d , энергии активации E_a и кажущейся температуры T_p – температура, которая соответствовала бы наблюдаемой скорости гомолиза, если бы процесс носил исключительно термический характер. Несмотря на одинаковое количество энергии облучения, рассчитанные значения T_p существенно различались для SG1 (96 °C) и TEMPO (118 °C). Даже для НЧ, модифицированных обоими типами АА, сохранялась разница в 22°, что указывает на зависимость от структуры субстрата и наличие нетермического компонента в механизме ПИ. Для исключения локального нагрева были проведены дополнительные контрольные расчеты и эксперименты. Теоретические расчёты показали, что локальное повышение температуры у поверхности Au НЧ не превышает 10^{-3} °C, а макроскопические измерения температуры суспензии термпарой зарегистрировали её рост не более чем на 1.5 °C за 30 минут облучения. Поскольку для инициации термического гомолиз с такими значениями констант скоростей требуется более 60 °C, вклад нагрева однозначно был исключен как основной фактор из механизма ПИ.

На следующем этапе исследований [26] был расширен ряд структур АА, в частности TEMPO-St-NH₂, SG1-St-NH₂, TEMPO-St-COOEtNH₂, NH₂-TEMPO-St, TEMPO-Pyr. Задача состояла в проверке трех основных гипотез механизма ПИ: локальный нагрев, генерирование «горячих» носителей с переносом на НСМО, внутримолекулярное возбуждение. В отличие от первой работы, АА не были привиты к поверхности, а реакция проводилась в растворе (Рисунок 1.16).

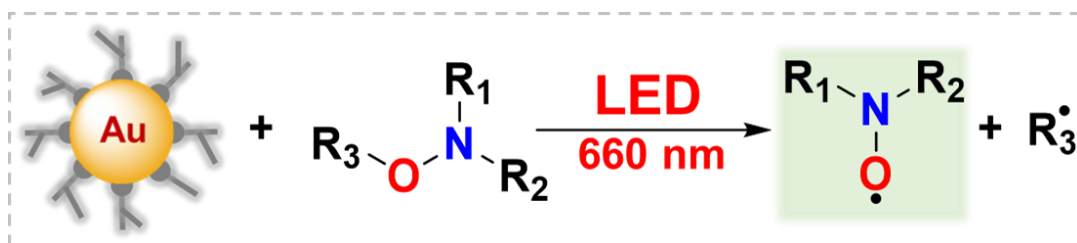


Рисунок 1.16 – Гомолиз АА не привитых к поверхности Au НЧ. Перепечатано из [26] с разрешения American Chemical Society, Copyright 2023.

Кинетические данные показали отсутствие корреляции между константами скорости ПИ-гомолиза и термолиза, что исключает локальный нагрев как доминирующий процесс. Механизм, связанный с переходом «горячих» электронов, также был опровергнут, так как константы скорости не зависели от энергии НСМО, а продукты, характерные для анион-радикалов и мезолиза, не были обнаружены. Вместо этого была установлена линейная зависимость между константами скорости гомолиза и энергией ВЗМО молекулы, что согласуется с гипотезой внутримолекулярного возбуждения. Расчеты по теории функционала плотности и спектроскопические данные подтвердили гибридизацию АА с поверхностью Au, приводящую к

снижению энергетического зазора. Таким образом, был сделан вывод, что ключевым механизмом ПИ-гомолиза АА является внутримолекулярное возбуждение (Рисунок 1.17).

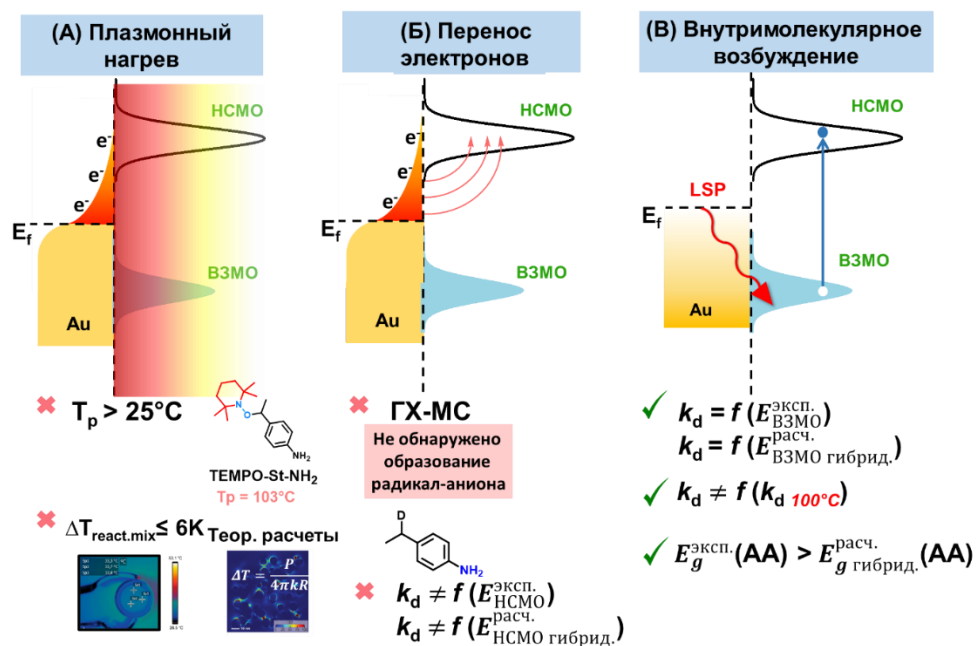


Рисунок 1.17 – Результаты исследования гомолиза АА и сравнение механизмов ПИ на их основе. Перепечатано из [26] с разрешения American Chemical Society, Copyright 2023.

В последующих исследованиях реакция гомолиза (Рисунок 1.18А) была использована для анализа влияния размера наночастиц и хиральности плазмонных наноструктур. Было показано, что эффективность реакции зависит от способа нормализации расчета TOF (Рисунок 1.18Б), что поднимает вопрос об истинной природе каталитических центров [140]. Кроме того, отмечена зависимость скорости от сочетания хиральности света, наночастиц и оптической активности АА [27], представленная на рисунке 1.18В.

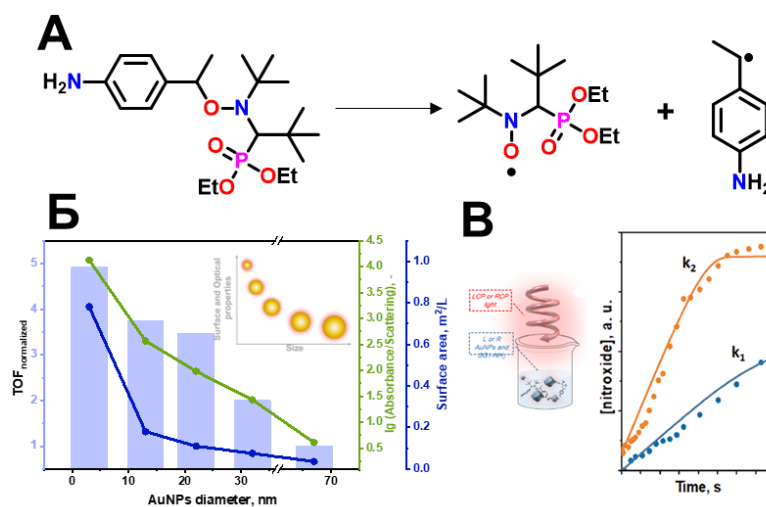


Рисунок 1.18 – Механистические исследования с использованием гомолиза АА. А) Гомолиз АА с нитроксид-радикалом SG1; Б) Исследование влияния размера Au НЧ. Адаптировано из [140] с разрешения Royal Society of Chemistry, Copyright 2024. В) Исследование влияния хиральности. Адаптировано из [27] с разрешения American Chemical Society, Copyright 2023.

Таким образом, гомолиз АА соответствует ключевым критериям «идеальной» модельной реакции: (i) протекает по первому порядку, (ii) образует стабильный и легко детектируемый продукт методом ЭПР спектроскопии, (iii) позволяет варьировать структуру субстрата для анализа электронных и стерических эффектов. В отличие от многих других систем, разрыв связи С-ОН инициируется при возбуждении ППР, что делает гомолиз АА универсальным инструментом для фундаментальных исследований механизма ПИ.

1.2 Проблемы и подходы к промышленной реализации плазмон-инициируемых реакций

Наравне с фундаментальными исследованиями механизма плазмонной инициации второй основной задачей остается поиск путей внедрения плазмон-инициированных реакций в промышленное производство [141,142]. Особое внимание здесь уделяется двум взаимодополняющим подходам: (i) разработке новых плазмон-активных материалов с пониженной себестоимостью и (ii) переходу к проточным реакторам в качестве более технологичной формы реализации ПИ реакций. Эти направления созависимы, так как снижение стоимости катализатора почти всегда сопровождается потерей активности или стабильности, что требует поиска компромиссных инженерных решений.

1.2.1 Принципы дизайна катализаторов: от наноструктур благородных металлов к доступным гибридным системам

Синтез плазмон-активных материалов является одной из наиболее изученных областей, включающая широкий спектр методов получения НС на основе благородных металлов (Au, Ag, Pd) [143,144]. Однако их широкомасштабное применение ограничено высокой стоимостью, склонностью к агломерации и окислению, а также чувствительностью к составу реакционной среды. В связи с этим ключевой задачей становится разработка дешевых и одновременно стабильных плазмон-активных материалов [145]. Подробный обзор стратегий их синтеза приведен в нашем обзоре [146], тогда как в данном разделе мы сосредоточимся на подходах, наиболее перспективных с точки зрения практической реализации и снижения себестоимости катализаторов. Существующие стратегии, представленные на рисунке 1.19, в дизайне альтернативных плазмон-активных каталитических систем можно условно разделить на три категории [145]: (i) использование наноструктур неблагородных металлов, обладающих ППР, (ii) минимизация количества благородных металлов за счет формирования НЧ на носителях, (iii) создание неметаллических плазмон-активных материалов.



Рисунок 1.19 – Классификация плазмон-активных катализаторов.

Одним из наиболее активно исследуемых направлений является использование неблагородных металлов, обладающих ППР, таких как алюминий и медь. Их ключевым преимуществом является низкая стоимость и широкая распространенность так, например, Al в $2.5 \cdot 10^4$ и 290 раз дешевле золота и серебра соответственно [147]. В ряде работ было показано, что наноструктуры Al при ПИ способны участвовать в реакции диссоциации H_2 [148], а Cu НЧ в селективном эпоксидировании пропилена [123]. Тем не менее их применение ограничивается низкой химической стабильностью, в частности в окислительных средах, что приводит к быстрой деактивации катализатора. Дополнительной проблемой является диапазон возбуждения и интенсивность ППР. Так, у Al ППР наблюдается в УФ-области света, что требует больших затрат энергии, увеличивает стоимость аппаратуры, а также делает практически невозможным

эффективное использование солнечного света [149]. В случае наночастиц Cu диапазон возбуждения остается в видимой области света [150], однако интенсивность ППР существенно ниже по сравнению с классическими Au и Ag. Таким образом, применение Al и Cu остается ограниченным, а основное внимание уделяется созданию гибридных систем на их основе [147].

Иммобилизованные на носителях плазмон-активные НЧ являются одними из наиболее перспективных систем для реализации превращений в жидкофазных и газофазных химических процессах [151]. Такие системы позволяют добиться высокой дисперсии, повышают стабильность, предотвращают агрегацию НЧ в условиях реакции и упрощают процессы рекуперации. Важным преимуществом является также взаимодействие между металлом и подложкой, которое позволяет реализовать дополнительные механизмы инициирования, в ряде случаев определяющие селективность и направление протекания реакций [152–154].

В качестве носителей широкое распространение получили полупроводники [155] (TiO_2 , CeO_2 , WO_3 , ZnO , p-NiO), металл-органические каркасы [156], а также инертные материалы, такие как SiO_2 и Al_2O_3 . В каталитических системах на основе полупроводников чаще всего реализуются механизмы переноса «горячих» носителей и усиления электромагнитного поля [50]. Плазмон-активный металл снижает барьер Шоттки и обеспечивает эффективный перенос возбужденных электронов в зону проводимости полупроводника, что ускоряет процесс инициации реакций и позволяет управлять их селективностью. Например, в системе Au/ TiO_2 [157] было показано влияние на селективность окисления ПАТФ [158], а в случае Au/ ZnO межфазные эффекты способствуют ускорению электрохимического расщепления H_2O [159]. Система Al/ TiO_2 демонстрирует более чем десятикратное ускорение деградации красителей по сравнению с TiO_2 [160], подтверждая значимость для ПИ снижение барьера Шоттки. В свою очередь МОК открывают новые возможности для стабилизации и функционализации плазмон-активных НЧ за счет их высокой площади поверхности и регулируемой пористой структуры. Так, системы Cu/ UiO-66 [161] и Cu/ ZIF-8 [162] использовались в реакциях окисления бензилового спирта и восстановления CO_2 до метанола. Кроме того, МОК могут выступать в качестве прекурсоров: контролируемый пиролиз HKUST-1 позволил получить НЧ меди, инкапсулированные в углеродные оболочки ($\text{Cu}@C$) [163], что предотвращает их окисление и одновременно способствует переносу заряда. Инертные носители также активно применяются в качестве защитных и стабилизирующих подложек. Например, Al_2O_3 используется в системах антенна-реактор [164], а SiO_2 как носитель для многокомпонентных НЧ ($\text{Au}@AgPt$) или для стабилизации НЧ [165]. Таким образом, использование носителей позволяет решить задачу стабилизации НЧ, а также открывает возможности тонкого регулирования каталитической активности и селективности за счет межфазных взаимодействий и синергетических эффектов подложки.

Наряду с этим активно исследуются материалы, способные возбуждать ППР без участия благородных металлов [147], в том числе 2D-структуры: халькогениды (MoS_2 , WS), нитриды и оксиды переходных металлов (WO_{3-x} , MoO_{3-x} , TiN), а также углеродные материалы, включая графен и восстановленный оксид графена [166,167]. Их плазмон-активные свойства обусловлены высокой концентрацией свободных электронов. Оксиды вольфрама (WO_{3-x}) и молибдена (MoO_{3-x}) с кислородными вакансиями имеют ППР в видимом и ближнем ИК-диапазонах [168], а плотность свободных электронов в WO_{3-x} может достигать $4.1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что сопоставимо с плазмон-активными металлами [169]. Такой тип материалов имеет низкую себестоимость и потенциальную возможность интеграции в промышленные процессы. Однако, их стабильность, воспроизводимость синтеза и эффективность пока уступают каталитическим системам на основе благородных металлов.

Таким образом, несмотря на то, что на сегодняшний день предложен широкий спектр альтернативных плазмон-активных катализаторов [166], технологические вопросы баланса между стоимостью и эффективностью остаются крайне актуальными. Снижение затрат почти всегда сопровождается частичной потерей активности или стабильности, что особенно критично при попытке масштабирования процессов. Поэтому переход к промышленному применению ограничен не столько отсутствием способов синтеза альтернативных катализаторов, сколько необходимостью поиска новых стратегий проведения плазмон-инициируемых реакций, позволяющих компенсировать недостатки используемых катализаторов за счет оптимизации режимов.

1.2.2 Проточные реактора как основа для масштабирования плазмон-инициируемых реакций

В отличие от традиционного катализа, эффективность ПИ процессов определяются не только природой катализатора, но и параметрами освещения, такими как интенсивность, равномерность распределения фотонов и геометрия облучаемой зоны. Поэтому конструкция реактора должна обеспечивать контроль фотоно-, массо- и теплообмена при сохранении стабильности катализатора и воспроизводимости реакции [170]. Без реализации данных условий эффективные плазмон-активные катализаторы не могут быть переведены в промышленный масштаб.

Несмотря на различие механизмов инициации, фотокаталитические и ПИ реакции имеют общую основу: в обоих случаях энергия света используется для активации химических превращений [171]. Поэтому опыт, накопленный в области гетерогенного фотокатализа может быть использован и для химии ПИ реакций. Переход в фотокаталитических процессах от периодических систем к непрерывным проточным реакторам стал ключом к их масштабированию. Главная причина заключается в ограниченной глубине проникновения света в реакционную массу (Рисунок 1.20), обычно не превышающей, несколько сотен микрометров (менее 1 мм) [172]. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, интенсивность света экспоненциально уменьшается с увеличением толщины слоя фотокатализатора и реакционной массы, и большая часть материала остается неактивной [173]. Проточные системы устраняют данные ограничения благодаря минимизации оптического пути и повышению отношения облучаемой поверхности к объему [174].

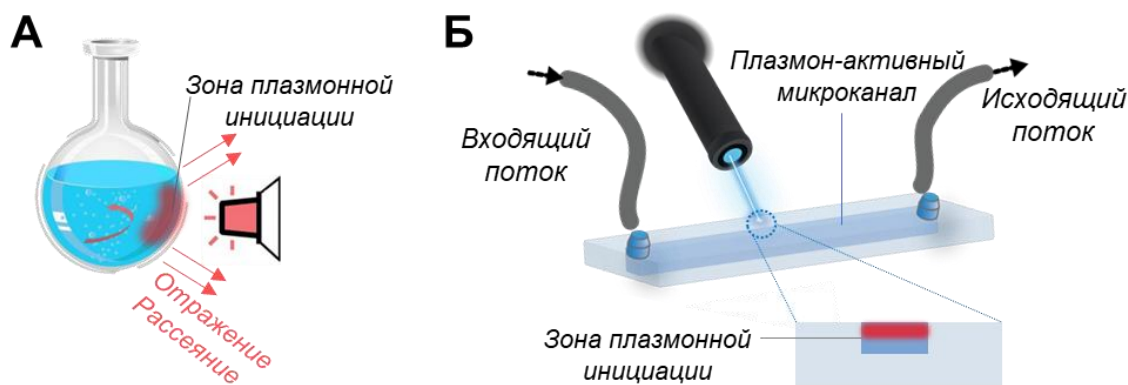


Рисунок 1.20 – Распространение фотонов при облучении реакционной массы в А) колбе и Б) проточном микрофлюидном реакторе.\

Классификация таких систем обычно основывается на способе размещения катализатора. Так, выделяют три основные конфигурации [171]: (i) иммобилизованные катализаторы в неподвижном или фиксированном слое, (ii) катализаторы, нанесенные в виде тонкой пленки на стенки каналов или оптоволоконе, и (iii) суспензионные системы с прозрачными каналами.

Каждая из данных систем направлена на обеспечение максимальной фотонной эффективности и стабильного массопереноса. Неподвижные слои упрощают эксплуатацию и повышают стабильность катализатора, но ограничены по глубине облучения и равномерности размещения по сравнению с другими конфигурациями [175]. Реакторы с покрытием [176] формируют тонкий активный слой и способствуют эффективному использованию света, однако требуют высокую адгезию катализатора к подложке. Тогда как суспензионные системы характеризуются высокой степенью перемешивания и универсальностью, но подвержены быстрой деактивации катализатора, его прилипанию к стенкам реактора и требуют дополнительной фильтрации продуктов после реакции.

Дополнительно фотокаталитические реакторы классифицируют по типу освещения: концентрирующие и неконцентрирующие свет, что определяет способ аккумуляции и распределения солнечного излучения. Таким образом, разнообразие конфигураций проточных фотореакторов обеспечивает широкий диапазон инженерных решений и делает их базовой моделью для дальнейшего развития ПИР.

Иммобилизация плазмон-активных НЧ на различных подложках делает переход к проточным реакторам естественным шагом. Примером служат плазмон-активные мембранные реакторы на основе тонких пленок Au на оксиде алюминия [177], демонстрирующие высокую квантовую эффективность в селективном окислении фенилэтилового спирта до ацетофенона при времени пребывания около двух миллисекунд с конверсией 42%. Для газофазных ПИР, таких как восстановление CO₂, применяются реакторы с фиксированным каталитическим слоем на основе Au/TiO₂, достигающие скоростей конверсии до 2.7 ммоль на грамм катализатора в минуту при высокой селективности [178]. Данные примеры показывают, что ПИ реакции проявляют максимальную эффективность именно в непрерывных режимах с контролируемым освещением и временем контакта.

Не менее важным элементом перехода к масштабируемым технологиям являются микрофлюидные реакторы [179], которые представляют собой технологическое звено между лабораторными установками, в т.ч. колбами, и промышленными проточными реакторами. Их конструкция основана на наличие микроканалов с диаметром порядка 10-100 микрометров, что обеспечивает экстремально высокое отношение поверхности к объему и, как следствие, эффективный тепло- и массообмен. Такие системы позволяют проводить ускоренные эксперименты по изучению кинетики, селективности и стабильности катализаторов при точно контролируемых параметрах потока и освещения [174,180]. В частности, были разработаны ПИ микрореакторы, где наночастицы Au формируются *in situ* на стенках каналов, что увеличивает стабильность катализатора и предотвращает агломерацию и осаждение, характерные для коллоидных систем. Кроме того, микрофлюидные технологии весьма перспективны в так

называемом модульном масштабировании (увеличение производительности за счет параллельного соединения идентичных микрореакторов) [179]. Данный подход позволяет перейти от лабораторных исследований к пилотным установкам без потери контролируемости процесса и является перспективным направлением для ПИ реакций (Рисунок 1.21).

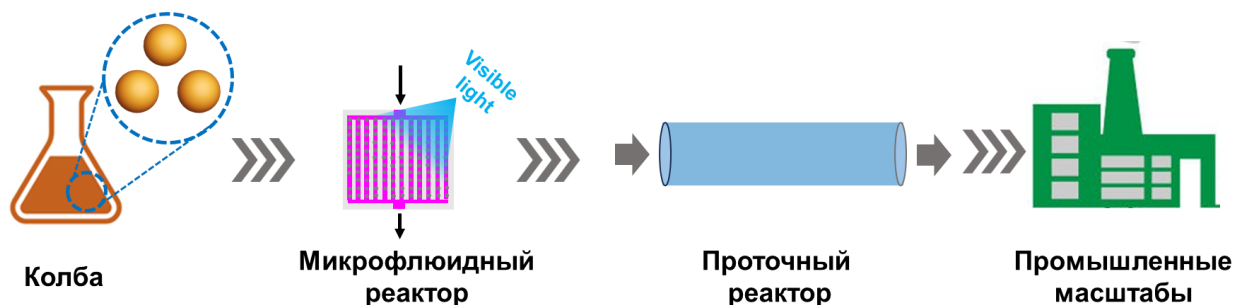


Рисунок 1.21 – Стратегия масштабирования ПИР: от колб до проточных реакторов.

На сегодняшний день уже известны примеры реализации данных принципов. Компания Syzygy Plasmonics (Техас, США) [181] показала возможность замены традиционного катализа на ПИ термический режим в проточных LED-реакторах для процессов парового риформинга. Более того, уже были проведены теоретические исследования по моделированию процесса масштабирования ПИ эпексидирования этилена [182] с использованием солнечного света и системы на основе Ag НЧ, иммобилизированных на Al_2O_3 . Анализ показал, что при оптимальной конфигурации реактора с использованием устройства, концентрирующего солнечный свет в 3 раза интенсивнее, возможно круглогодичное производство этиленоксида, а необходимая освещаемая площадь катализатора сравнима с крупными промышленными установками. Данные прецеденты демонстрируют принципиальную возможность перехода от лабораторных установок к технологиям промышленного масштаба с использованием солнечного света при условии точного инженерного проектирования.

Таким образом, развитие проточных и микрофлюидных реакторов открывает путь к масштабированию ПИ реакций [41], обеспечивая эффективный контроль тепловых, оптических и массообменных процессов. Совмещение дизайна реактора с управлением плазмонными эффектами представляет собой стратегию, способную преобразовать ПИ из фундаментальной области исследований в технологии химического синтеза и энергетики.

Глава 2. Кинетические исследования плазмон-инициируемых реакций на примере азосочетания п-нитрогидроксибензола и гомолиза алкоксиаминов

Как следует из литературного обзора, расхождения в интерпретации механизма ПИ во многом обусловлены выбором модельной реакции, который, в свою очередь, не позволяет в деталях изучить механизм процесса. Именно на основании исследований модельных систем формируются ключевые представления о роли локального нагрева, «горячих» носителей и внутримолекулярного возбуждения. Следовательно, корректность выводов о механизме ПИ напрямую зависят от корректности выбранной модели.

Несмотря на широкое распространение реакции азосочетания ПАТФ/ПНТФ в качестве стандартной модельной системы, её использование сопровождается рядом методологических ограничений. В литературе представлены данные о различных порядках реакции, отсутствует единый подход к кинетическим исследованиям, а также редко учитывается возможность протекания побочных процессов. При этом на основе именно реакции азосочетания были сформулированы ключевые многие обобщающие выводы о природе плазмонной активации.

В данной главе нами приводится критический анализ реакции азосочетания как модельной системы и рассматривается альтернативная хорошо изученная реакция гомолиза АА, позволяющая более однозначно интерпретировать механизм ПИ.

Глава 2.1 Исследование реакции азосочетания

На сегодняшний день реакция азосочетания закрепились в качестве «общепринятой» и самой популярной модельной ПИ реакции. Однако среди научного сообщества возникает все больше сомнений о правомерности её использования из-за неопределенного порядка реакции, теоретической возможности протекания побочных процессов и спорных выводах о механизме ПИ. Очевидно, что современные исследования (Глава 1) практически не ставят под сомнение вопросы механизма протекания данного превращения, его кинетических закономерностей и наличия побочных реакций. Собственно, доказательство правомерности использования данного превращения требует тщательного анализа различных экспериментальных данных, полученных, желательно, с использованием различных спектральных техник. Таким образом, нами была поставлена задача провести комплексное изучение эволюции поверхностных функциональных групп при возбуждении плазмона. Эмпирический анализ данных процессов, в том числе литературы [104–107], позволяет полагать что связь Au-S вряд ли может быть стабильна в условиях возбуждения ППР (Рисунок 2.1). Так, согласно литературным данным энергия данной связи не превышает 253.6 ± 14.6 кДж/моль, а для десорбции тиольных групп достаточно 200 кДж/моль [104,183].

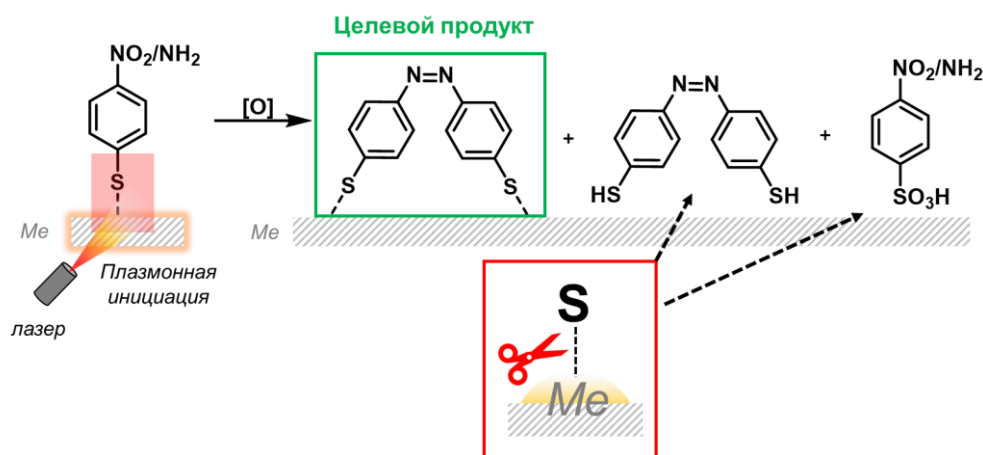


Рисунок 2.1 – Возможные побочные процессы, происходящие при ПИ азосочетании.

По этим причинам, важнейшей задачей данного исследования является установление закономерностей поведения тиольных групп на поверхности золота в условиях возбуждения ППР, а также влияния данных процессов на кинетические параметры процесса.

2.1.1 Синтез и исследование структурных свойств субстрата Au-NTP

Для проведения кинетических исследований и анализа возможных побочных процессов был использован стандартный модельный субстрат, широко распространенный в литературе [98]. В качестве плазмон-активного субстрата в реакции азосочетания были выбраны сферические Au НЧ с диаметром 10–20 нм, что связано с их стабильностью, простотой синтеза и плазмонной активностью, а также наличием большого количества литературных данных о протекании реакции азосочетания [77,184,185]. П-нитротиофенол (PNTP) был выбран в качестве субстрата, благодаря высокому спектральному разрешению между колебательными модами субстрата (NO_2) и продукта ($\text{N}=\text{N}$) в спектрах СКР, а также энергиями связи в спектрах РФЭС. Важным фактом также являлась то, что реакция преимущественно проводится на поверхности, а не в растворе, поэтому модифицированные НЧ осаждались на подложку Si. Таким образом, использование стандартной модельной системы в реакции азосочетания для выявления побочных процессов и анализа кинетических характеристик представляет возможность критически оценить правомерность и корректность ее применения в качестве модельной в изучении механизма ПИ.

На первом этапе исследования нами был получен модельный субстрат на основе Au НЧ, модифицированных монослоем PNTP и иммобилизированных на подложке Si (далее Au-NTP) в стандартизованных условиях, опубликованных ранее [186,187]. Схема синтеза Au-NTP представлена на Рисунке 2.2 и включает три стадии: (i) синтез коллоидных Au НЧ, (ii) формирование монослоя PNTP с последующим удалением несвязанных тиолов из раствора и (iii) осаждение Au-NTP на подложку Si.

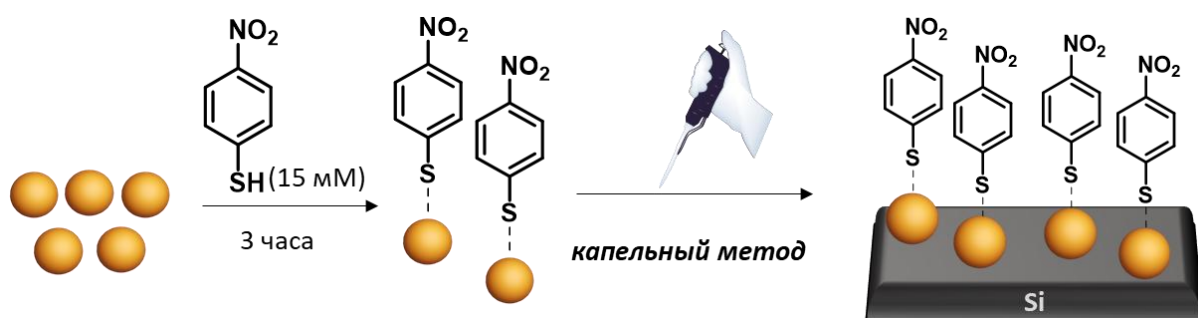


Рисунок 2.2 – Схема синтеза модельного субстрата Au-NTP.

Сферические Au НЧ размером 20 ± 3 нм были синтезированы по методу Туркевича [188], основанному на восстановлении HAuCl_4 цитратом натрия. Их морфология и размер были подтверждены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), результаты которого представлены на рисунке 2.3. Положение максимума ППР у синтезированных НЧ находится в области 520 нм согласно спектру поглощения, представленного на рисунке 2.4А.

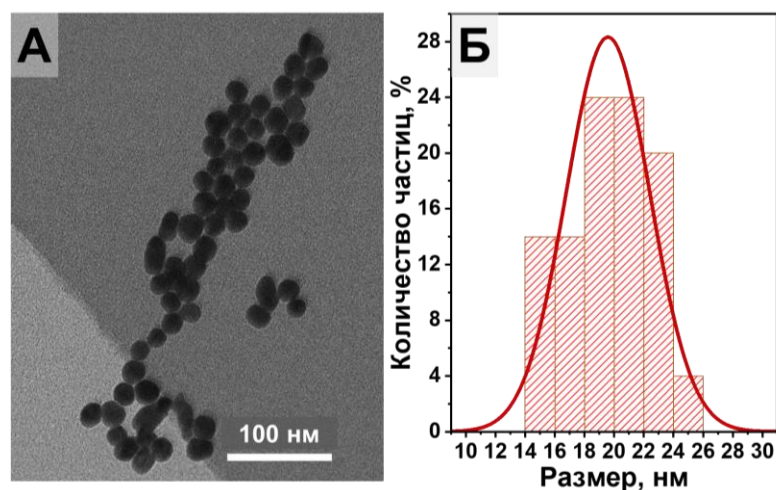


Рисунок 2.3 – Морфология и размер Au НЧ. А) ПЭМ-изображение сферических Au НЧ, Б) Гистограмма распределения размера НЧ на основе изображений ПЭМ.

Для формирования монослоя тиолов к 40 мл раствора Au НЧ был добавлен PNTP (15 mM, 5 мл) с последующим перемешиванием в течение 3 часов. После модификации раствор Au-NTP очищали от цитрата натрия и несвязанных молекул PNTP многократной промывкой этанолом и осаждали на подложку Si. Успешное формирование монослоя PNTP на поверхности Au НЧ подтверждали методами ЭСП, СКР и РФЭС. Согласно спектрам поглощения Au-NTP на рисунке 2.4А наблюдается сдвиг максимума поглощения в область 600 нм, что связано с модификацией поверхности и изменением диэлектрического окружения Au НЧ. На спектре КР (Рисунок 2.4Б) присутствуют характерные для Au-NTP колебания Au-S (330 см^{-1}), C-S (720 см^{-1}), C-N (1074 см^{-1}) и -NO₂ (1330 см^{-1}), согласующиеся с литературными данными [186,187].

Элементный состав и химическое состояние поверхности Au-NTP были изучены методом РФЭС. Следует отметить, что РФЭС-анализ данных субстратов ранее не проводился. Поэтому нами были проведены дополнительные исследования методом РФЭС для (i) создания базы экспериментальных и литературных данных по положениям энергии связи привитых молекул в областях N1s и S2p для корректной деконволюции спектров и (ii) подбора оптимальных условий анализа поверхности без разрушения монослоя при воздействии рентгеновского излучения. Результаты исследования подробно описаны в главе 4.1 и были учтены в дальнейшем анализе данных РФЭС.

На обзорном спектре Au-NTP (Рисунок 2.4В) присутствуют сигналы элементов N, S, C, O, Au, что подтверждает успешную модификацию Au НЧ молекулами PNTP. Поверхностная концентрация функциональных групп, определенная по изменению интенсивности сигнала Au4f до и после модификации, составила 9.5 моль/нм^2 . На спектре высокого разрешения в области N1s (Рисунок 2.4Д) наблюдаются два сигнала при 406 и 401 эВ, которые относятся к нитрогруппе NO₂

и сорбированному азоту N_2 , соответственно. Причиной появления сигнала 401 эВ является наличие азота в воздухе и газовых линиях спектрометра (Глава 4.1).

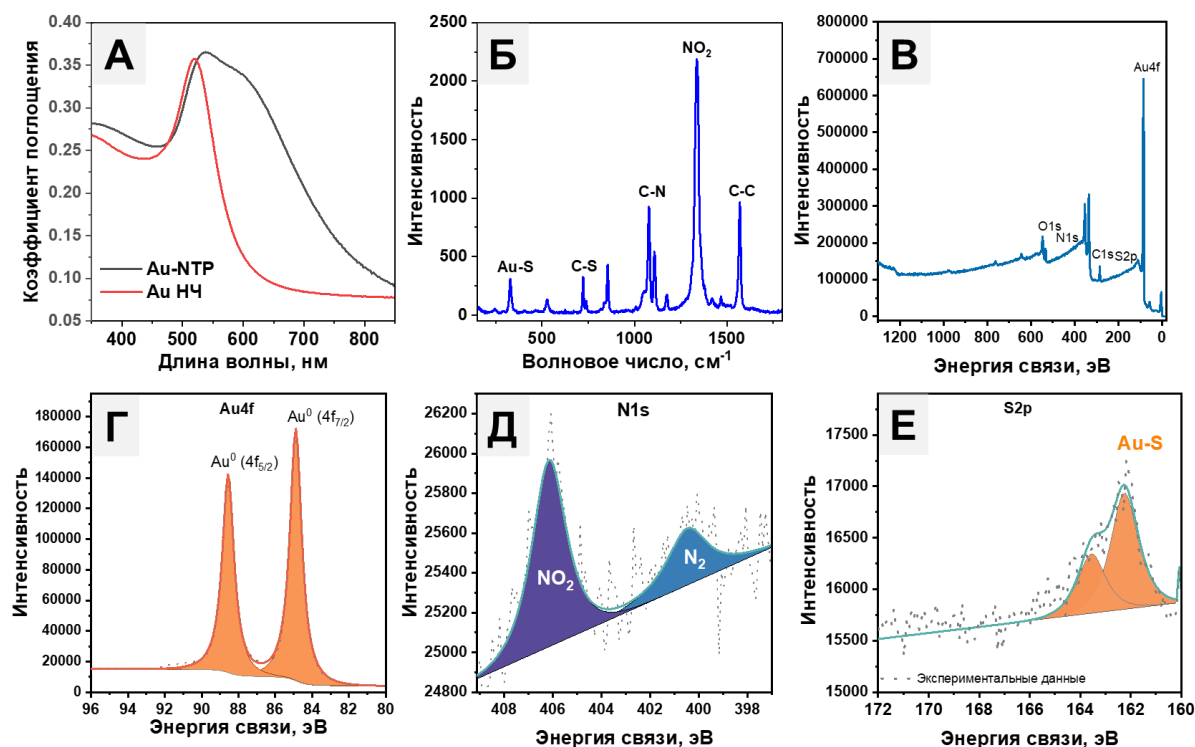


Рисунок 2.4 – Исследование Au-NTP спектроскопическими методами: А) Спектры поглощения Au НЧ и Au-NTP; Б) Спектр КР; В) Обзорный спектр РФЭС; Г) Спектр высокого разрешения в области Au4f; Д) Спектр высокого разрешения в области N1s; Е) Спектр высокого разрешения в области S2p.

В области S2p (Рисунок 2.4Е) наблюдается характерный дублет, соответствующий химическому состоянию серы связанной с золотом Au-S при 162 эВ, что однозначно указывает на формирование монослоя тиолов на поверхности Au НЧ. Важно отметить, что на поверхности Au-NTP отсутствуют примеси, в частности цитрат натрия и несвязанные с Au молекулы PNTP. Так, в обзорном спектре отсутствует сигнал Na1s (1072 эВ), а в области S2p не наблюдается дублет, соответствующий свободным тиольным группам R-SH, при 164 эВ.

На рисунке 2.5А представлено СЭМ-ЭДС изображение субстрата Au-NTP, демонстрирующее распределение НЧ в микроскопическом масштабе. Однако для детального исследования свойств функциональных групп спектроскопическими методами требуется дополнительная оценка гомогенности распределения модифицированных тиолами НЧ, поскольку она может влиять на абсолютную интенсивность сигналов и, как следствие, кинетический анализ. Для оценки гомогенного распределения модифицированных НЧ были проведены исследования двумя независимыми методами СКР и РФЭС в продвинутом режиме картирования (регистрация спектров в заданной области поверхности).

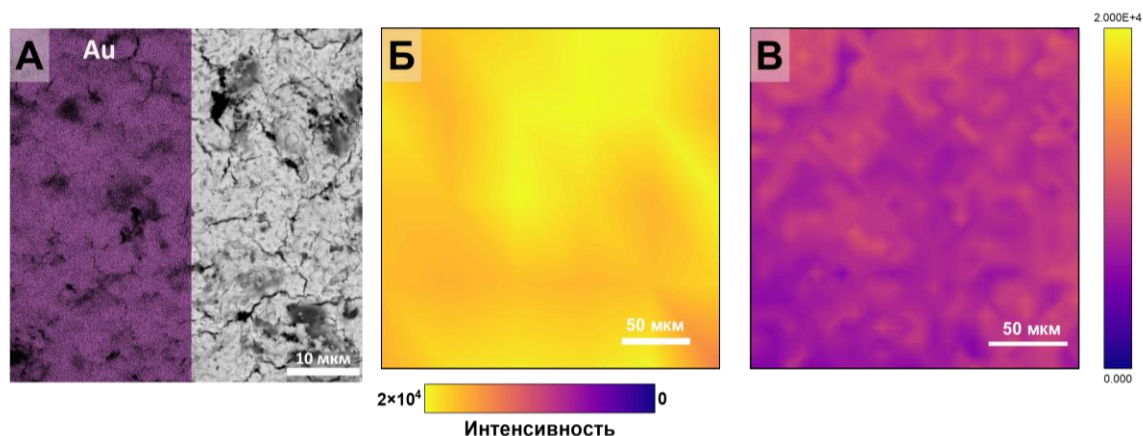


Рисунок 2.5 – Исследования гомогенности распределения Au-NTP на поверхности Si.
 А) Изображение СЭМ, совмещенное с ЭДС-картой распределения Au; Б) СКР-карта интенсивности сигнала NO_2 при 1330 см^{-1} и В) РФЭС-карта интенсивности сигнала NO_2 при 406 эВ.

В качестве дескриптора гомогенного распределения Au-NTP использовали интенсивность сигнала NO_2 при 1330 см^{-1} (СКР) и 406 эВ (РФЭС). СКР-карта площадью $250 \times 250 \text{ мкм}^2$ подтверждает гомогенное распределение Au-NTP на поверхности Si с относительным стандартным отклонением в 14 % (Рисунок 2.5Б). РФЭС картирование на области $1000 \times 1000 \text{ мкм}^2$ даёт еще более низкое значение в 8% (Рисунок 2.5В), что указывает на высокую однородность покрытия подложки модифицированными НЧ.

2.1.2 Кинетические исследования реакции азосочетания методом СКР

Реакцию азосочетания проводили в спектрометре 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*. В данном случае СКР в зависимости от мощности облучения выполняет две функции: (i) активация реакции (10–80 кВт/см²) и (ii) регистрация спектров (3 кВт/см²). Диапазон мощностей был выбран исходя из ранее опубликованных исследований, в которых изучали влияние pH (64 кВт/см²) [81], температуры (127 кВт/см²) [100], атмосферы (160 кВт/см²) [83] и морфологии плазмон-активного катализатора (0.8-17 кВт/см²) [86].

После облучения Au-NTP на спектрах КР (Рисунок 2.6) 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, в то время как интенсивности сигналов NO₂ (1075 и 1330 см⁻¹), соответствующие субстрату Au-NTP, снижаются [76,186,187].

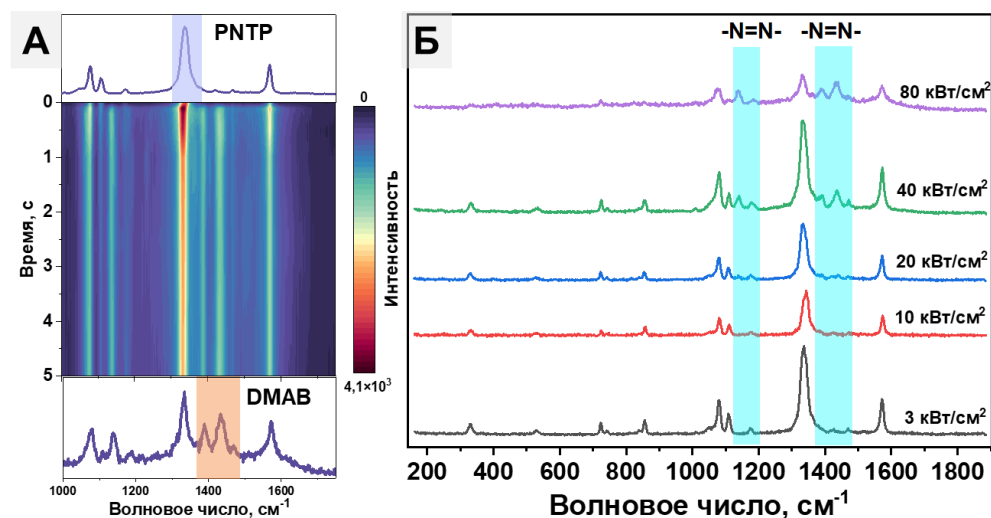


Рисунок 2.6 – А) Изменение интенсивности сигналов КР при облучении лазером 80 кВт/см² в течение 5 секунд; Б) Спектры КР исходного Au-NTP до реакции (3 кВт/см²) и после 5 секунд облучения при 10, 20, 40 и 80 кВт/см².

Для построения кинетических кривых, отражающих скорость образования продукта реакции, использовали отношение интенсивностей сигналов ($I_{\text{DMAB}}/I_{\text{PNTp}}$) продукта DMAB (N=N при 1430 см⁻¹) к исходному PNTp (NO_2 при 1330 см⁻¹). Анализ экспериментальных данных показал, что кинетические кривые (Рисунок 2.7А) не описываются стандартными уравнениями нулевого, первого, псевдо-первого и второго порядков ($R^2 < 0.2$). Ранее в литературе кинетические исследования проводили с использованием уравнений различных порядков, начиная с псевдо-первого [77] и заканчивая вторым порядком [103]. Однако для исследуемой системы такой подход оказался не приемлемым, в связи с чем нами были рассчитаны начальные скорости из линейного диапазона без идентификации порядка реакции (Рисунок 2.7). При этом наблюдалось увеличение

скорости с ростом мощности лазера, что совпадает с тенденциями, зафиксированными ранее в опубликованных исследованиях [77,78,98,184].



Рисунок 2.7 – Реакция азосочетания при плотностях мощности 0, 10, 20, 40, 80 кВт/см². А) Кинетические кривые; Б) Начальные скорости реакции.

Тем не менее, несоответствие экспериментальных данных классическим кинетическим моделям может служить косвенным подтверждением протекания побочных процессов и многостадийного характера реакции. В частности, это может быть связано с ограничениями используемого аналитического метода. При СКР из-за низкой поляризуемости связей серы [189,190], таких как S-H, C-S, S-O и Au-S, невозможно получить однозначную информацию об изменениях химического состояния серы в ССМ.

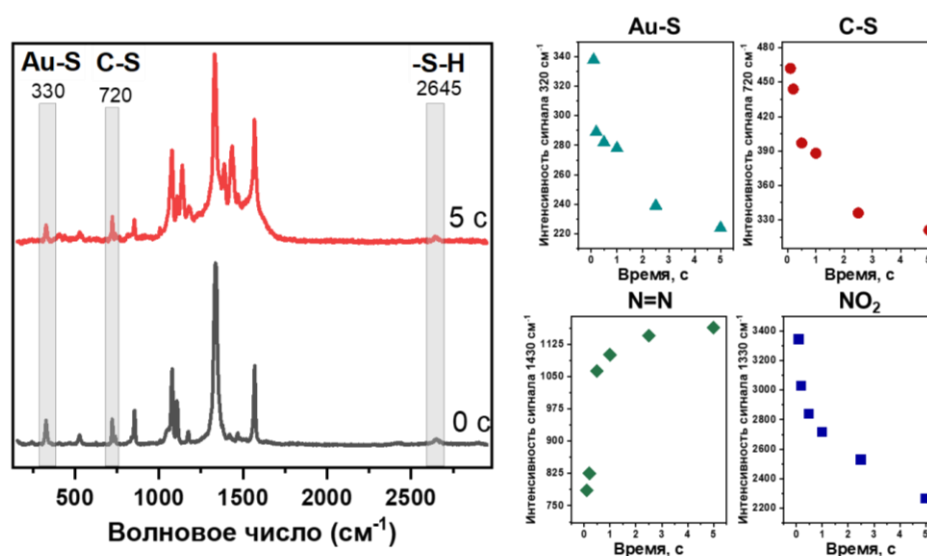


Рисунок 2.8 – Изменение интенсивностей сигналов КР 1430 см⁻¹ (N=N), 1330 см⁻¹ (NO₂), 320 см⁻¹ (Au-S), 720 см⁻¹ (C-S) со временем облучения лазером при 80 кВт/см² в течение 5 секунд

В ходе эксперимента мы наблюдаем тенденцию снижения интенсивности сигналов Au-S и C-S (Рисунок 2.8) со временем проведения реакции азосочетания, что может косвенно указывать на химические превращения монослоя тиолов на поверхности во время ПИ. Однако данный диапазон сигналов обычно не учитывается в исследованиях [189,190], и несмотря на

наблюдаемую тенденцию, снижение интенсивности сигналов само по себе не является достаточным доказательством наличия побочных процессов, включая десорбцию тиолов с поверхности Au НЧ. Следовательно, для получения достоверной информации о химическом состоянии серы необходимо дополнительное исследование реакции методом РФЭС.

2.1.3 Исследования закономерностей протекания реакции азосочетания методом РФЭС

РФЭС является чувствительным методом, позволяющим оценить изменение химического состояния поверхности на глубине 5-15 нм, то есть на уровне монослоев, где реализуется реакция азосочетания [183,191,192]. Ключевое отличие от СКР заключается в возможности оценить стабильность связи Au-S после возбуждения ППР на поверхности Au-NTP, что принципиально важно для выявления побочных процессов ПИ азосочетания. Следовательно, привлечение РФЭС является необходимым этапом для корректной интерпретации кинетических данных реакции.

Экспериментальная стратегия была разработана с учетом различий площадей анализируемых областей в методах СКР и РФЭС. Реакция азосочетания инициируется исключительно в зоне лазерного облучения, размер пятна которого составляет 5.6 мкм^2 в спектрометре КР, тогда как для регистрации спектров РФЭС с достаточным соотношением сигнала к шуму требуется минимальная область анализа $200 \times 100 \text{ мкм}^2$ (Nexsa G2 Surface Analysis System). Несоответствие площадей анализа может привести к получению данных РФЭС преимущественно от неизменённой поверхности субстрата и, как следствие, некорректной интерпретации данных. Для обеспечения сопоставимости методов образец Au-NTP подвергали облучению лазером в режиме картирования поверхности площадью $250 \times 250 \text{ мкм}^2$ (2500 точек). Каждая точка облучалась в течение 5 секунд при заданной плотности мощности лазера (10, 20, 40, 80 кВт/см²). Такой подход позволил сформировать однородную модифицированную область, полностью перекрывающую минимальную зону анализа РФЭС, для корректного количественного анализа изменения химического состояния поверхности после ПИ. Принципиальная схема эксперимента представлена на рисунке 2.9.

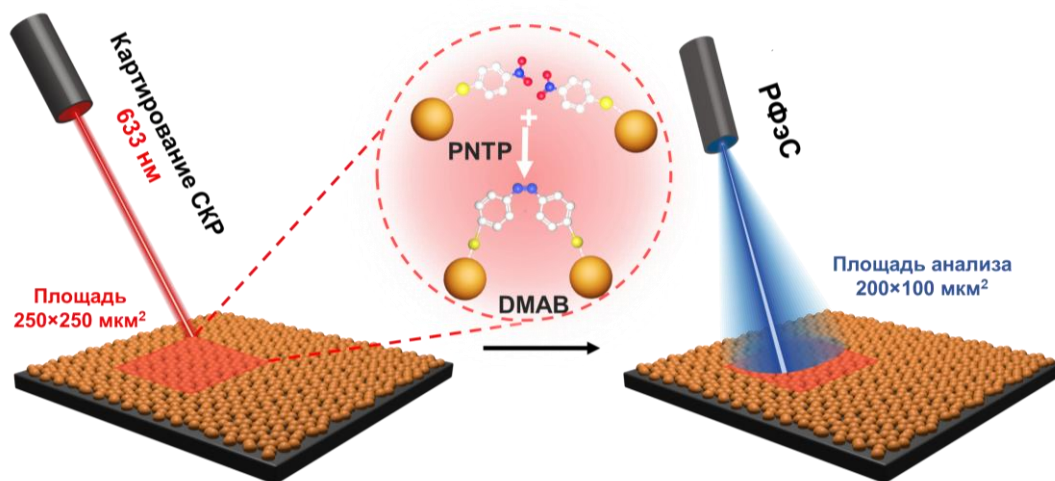


Рисунок 2.9 – Схема проведения эксперимента для кинетического исследования реакции азосочетания методом РФЭС

В соответствие с поставленной задачей нами был проведен анализ областей N1s и S2p поверхности Au-NTP до и после реакции. После облучения лазером в области N1s (Рисунок 2.10А) наблюдается уменьшение интенсивности компоненты NO₂ исходного субстрата

PNTP (406 эВ) и появление новой компоненты при 400 эВ, соответствующей диазо-группе N=N продукта DMAВ. Выявленный ранее сигнал сорбированного N₂ (см. глава 4.1) не оказывал влияние на протекание реакции, так как его площадь оставалась постоянной и учитывалась при деконволюции. Сопоставление результатов двух методов демонстрирует расхождение в абсолютных значениях при сохранении общей тенденции роста степени превращения с увеличением плотности мощности облучения. Таким образом, данные результаты подтверждают применимость РФЭС для изучения реакции азосочетания.

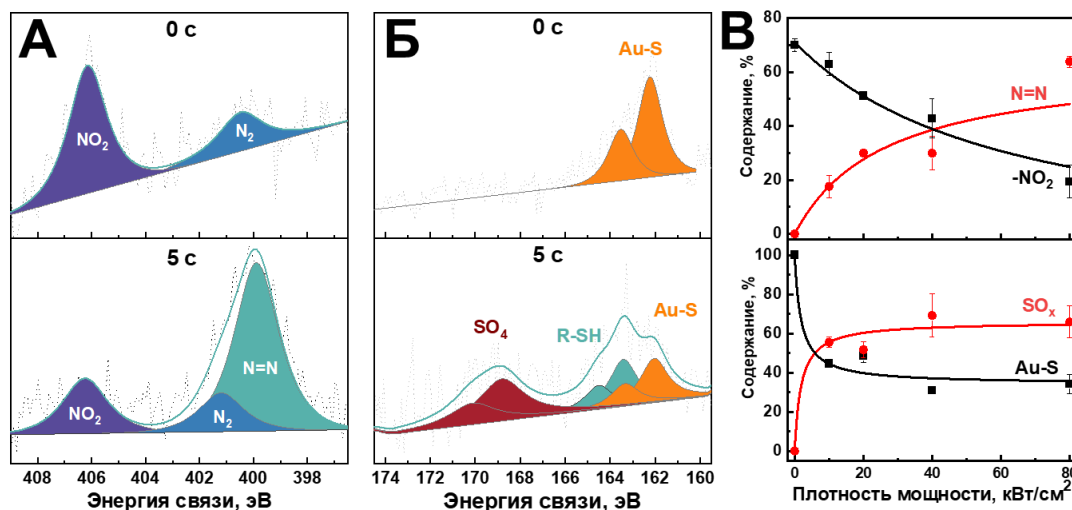


Рисунок 2.10 – РФЭС-анализ поверхности Au-NTP во время азосочетания при разных плотностях мощности. А) Спектры высокого разрешения в области N1s до и после 5 секунд облучения при 80 кВт/см². Б) Спектры высокого разрешения в области S2p до и после 5 секунд облучения при 80 кВт/см². В) Зависимость содержания NO₂, N=N, S_{ox}, Au-S от плотности мощности облучения (0, 10, 20, 40, 80 кВт/см²) в течение 5 секунд облучения.

В то же время анализ спектров высокого разрешения в области S2p свидетельствуют о существенном изменении химического состояния серы (Рисунок 2.10Б). До реакции на спектре наблюдается один дублет при 162 эВ, который соответствует химическому состоянию серы связанной с золотом Au-S. После реакции мы наблюдали уменьшение интенсивности дублета Au-S при 162 эВ, а также появление двух новых дублетов при 164.4 эВ и 168.7 эВ, которые соответствуют несвязанному тиолу -SH и окисленной сере S_{ox}, соответственно [193]. Появление новых химических состояний серы (Рисунок 2.10В) предполагает, что побочные процессы происходили одновременно с реакцией азосочетания, в частности десорбция и окисление монослоя тиолов.

Таким образом, полученные результаты обосновывают необходимость разработки кинетической модели реакции азосочетания с учетом параллельных процессов, выявленных методом РФЭС.

2.1.4 Кинетические исследования реакции азосочетания методом РФЭС

Для изучения кинетики ПИ азосочетания методом РФЭС реакцию проводили при облучении лазером с длиной волны 633 нм в двух режимах: кратковременном (80 кВт/см^2 , 5 с) и пролонгированном (22 кВт/см^2 , 60 с). Выбор данных режимов обусловлен необходимостью сопоставления результатов кинетических исследований процессов, происходящих, как при высоких мощностях, так и при более мягком, но длительном воздействии облучения. Конверсию субстрата PNTP оценивали по отношению площадей пиков $\text{NO}_2/(\text{NO}_2+\text{N}_2+\text{N}=\text{N})$. Как видно из рисунка 2.11А интенсивность сигнала нитрогруппы при 406 эВ постепенно уменьшалась по мере увеличения пика $\text{N}=\text{N}$ при 400 эВ, что однозначно свидетельствует о протекании целевой реакции. При этом спектры высокого разрешения в области S2p (Рисунок 2.11Б) наблюдалась тенденция снижения интенсивности сигнала Au-S ($\text{S}2\text{p}_{3/2}=162.2 \text{ эВ}$; $\text{S}2\text{p}_{1/2}=163.5 \text{ эВ}$), сопровождающееся появлением новых состояний серы, в частности десорбированной R-SH ($\text{S}2\text{p}_{3/2}=164.4 \text{ эВ}$; $\text{S}2\text{p}_{1/2}=165.5 \text{ эВ}$) и окисленной S_{ox} ($\text{S}2\text{p}_{3/2}=168.7 \text{ эВ}$; $\text{S}2\text{p}_{1/2}=170.2 \text{ эВ}$). Изменения в областях N1s и S2p проходили синхронно, что указывает на тесную взаимосвязь между процессами азосочетания и побочных процессов в монослое тиолов (десорбции и окисления).

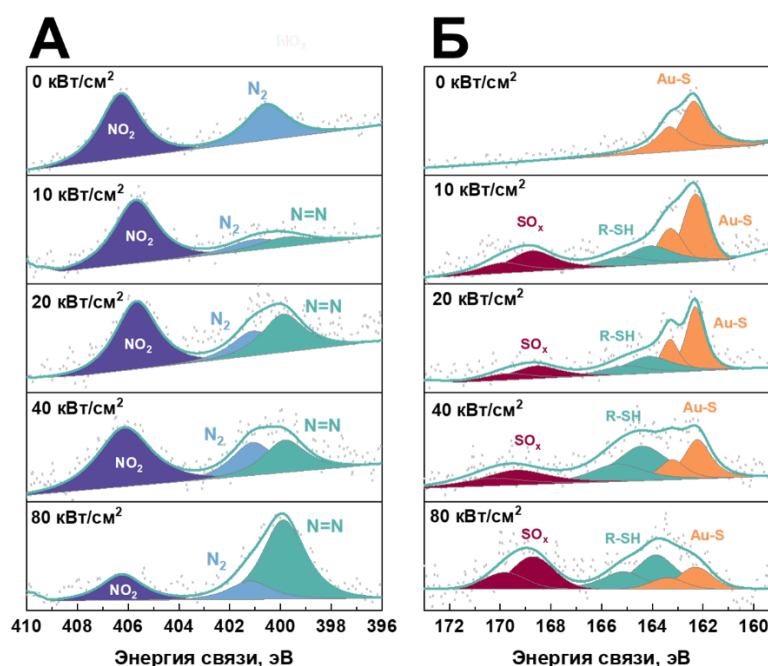


Рисунок 2.11 – РФЭС спектры реакции азосочетания при облучении лазером с мощностью 80 кВт/см^2 в течение 5 секунд.

А) Область N1s; Б) Область S2p.

Характерной особенностью всех кинетических кривых было достижение плато через 0.5 и 15 секунд облучения при мощностях 80 и 22 кВт/см^2 , соответственно, причем это наблюдалось как для превращения нитрогруппы, так и для процессов, связанных с серой. Такое поведение можно объяснить стерическими ограничениями, возникающими по мере протекания реакции: образовавшиеся молекулы DMAV создают пространственные препятствия для дальнейшего

взаимодействия оставшихся молекул PNTP. В результате даже при продолжительном облучении степень конверсии редко превышает 70%, что согласуется с литературными данными [83,194]. Примечательно, что качественная картина спектральных изменений практически не зависела от мощности лазерного излучения (22 или 80 кВт/см²) и продолжительности облучения. Различия наблюдались лишь в скорости достижения максимальной конверсии: при большей мощности плато достигалось быстрее, но конечная степень превращения оставалась сопоставимой. Этот факт свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса являются именно стерические факторы, а не параметры облучения лазером.

В первую очередь, полученные кинетические данные (Рисунок 2.12А, Б) были проанализированы на наличие общего порядка реакции методом дробного времени реакции [195].

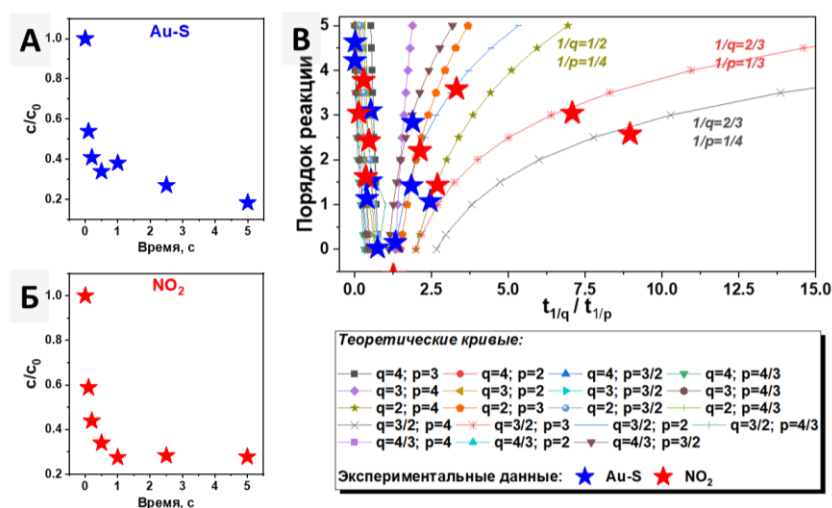


Рисунок 2.12 – Определение общего порядка реакции методом дробного времени реакции. А) Экспериментальные кривые превращения для Au–S Б) Экспериментальные кривые превращения для NO₂. В) Зависимость порядка реакции от отношения дробного времени реакции с наложением экспериментальных данных (синие звёзды - Au–S, красные звёзды - NO₂);

Заданное дробное время реакции (например, время полураспада) определяется для нескольких различных концентраций, чувствительных к порядку реакции (если $n \neq 1$) по уравнению:

$$\frac{t_{1/q}}{t_{1/p}} = \frac{(1 - \frac{1}{q})^{1-n} - 1}{(1 - \frac{1}{p})^{1-n} - 1} \quad (1)$$

где n – порядок реакции; q и p – степени превращения, определяемые как C_{n1}/C_0 и C_{n2}/C_0 ; $t_{1/q}$, $t_{1/p}$ – соответствующие дробные времена реакции при данных значениях превращения.

В случае реакции первого порядка ($n = 1$) уравнение принимает вид:

$$\frac{t_{1/q}}{t_{1/p}} = \frac{\ln(1 - \frac{1}{q})}{\ln(1 - \frac{1}{p})} \quad (2)$$

На основе уравнений (1) и (2) были построены теоретические кривые зависимости отношения дробных времён реакции $\frac{t_{1/q}}{t_{1/p}}$ от порядка реакции (Рисунок 2.12В). Далее, согласно экспериментальным данным, были рассчитаны значения $\frac{t_{1/q}}{t_{1/p}}$ для сочетаний $1/q = 1/3, 1/4, 1/2, 2/3, 3/4$ и $1/p = 1/3, 1/4, 1/2, 2/3, 3/4$. Эти значения отображены на Рисунке 2.12В в виде звёзд (синие для Au–S, красные для NO₂).

В случае, если реакция подчиняется одному общему порядку, все экспериментальные точки должны попадать на одну и ту же теоретическую кривую при различных соотношениях времён. Однако для полученных нами экспериментальных данных такого соответствия не наблюдалось, что указывает на отсутствие единого общего порядка реакции. Таким образом, перед нами возникла необходимость в разработке кинетической модели реакции азосочетания с учетом многостадийного характера превращений, основанных на данных РФЭС.

2.1.5 Расчет кинетической модели по данным РФЭС

Невозможность определить общий порядок реакции по кинетическим данным, полученным методом РФЭС, подтверждает сложность и многоступенчатость данной реакции. Таким образом, мы предположили следующую схему превращений, происходящих во время ПИ реакции азосочетания PNTP (Схема 2.1), учитывая данные, полученные методом РФЭС.

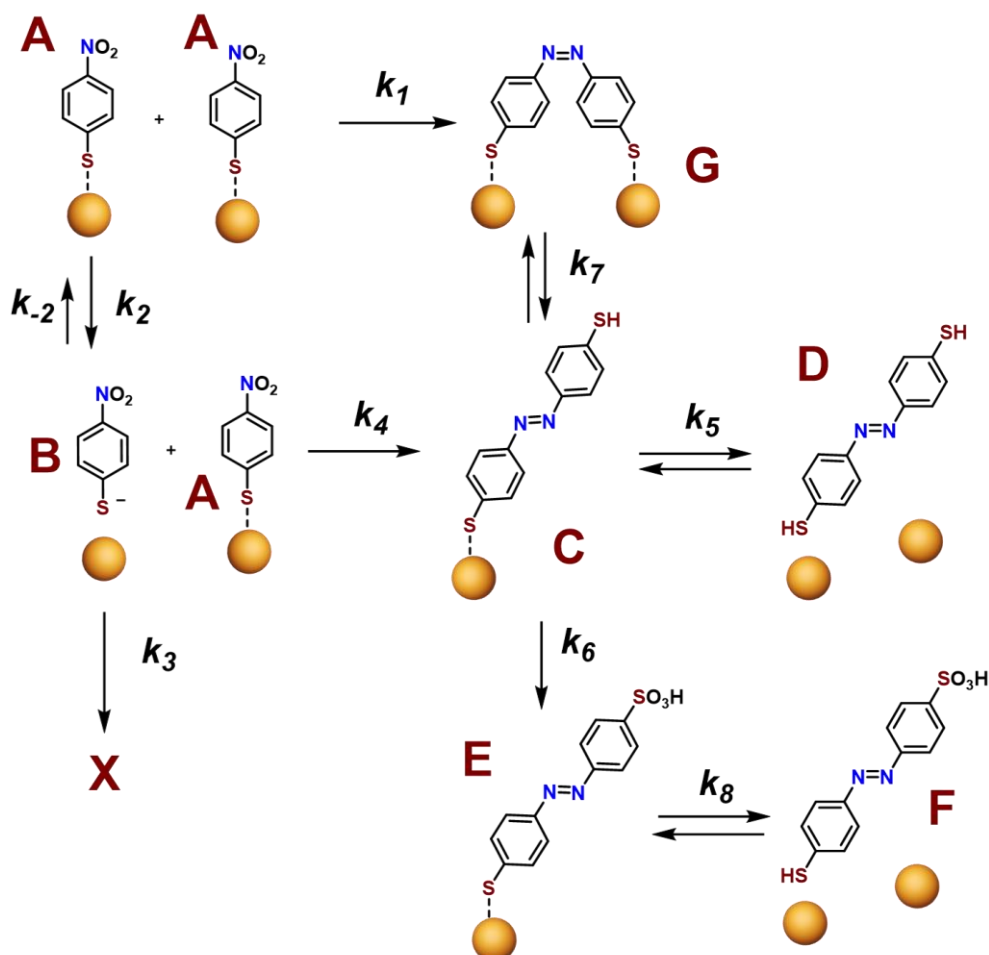


Схема 2.1 – Предполагаемая схема реакции азосочетания п-нитротииофенолов

Согласно схеме 2.1 исходный п-нитротииофенол А может образовывать целевой продукт транс-4,4'-димеркаптоазобензол Г с константой скорости k_1 . Одновременно А может десорбироваться с поверхности Au НЧ, образуя анион В с константой скорости k_2 , что сопровождается рядом дальнейших преобразований k_3 , продукты которых не детектируются методом РФЭС. При этом В находится в равновесии с А (с константой скорости k_{-2}) [183]. Десорбированный п-нитротииофенол В, находясь в равновесии с А, может образовывать дис-4,4'-димеркаптоазобензол С с константой скорости k_4 , где только одна тиольная группа сорбирована на поверхности Au НЧ. С может полностью десорбироваться с поверхности золота в виде дис-

4,4'-димеркаптоазобензола **D** с константой скорости k_5 . Также свободные SH-группы в продукте **C** могут окисляться до продукта **E** с константой скорости k_6 . Сорбированный тиол на поверхности Au НЧ **E** 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 .

Данная кинетическая модель состоит по крайней мере из 12 элементарных реакций, для каждой из которых необходимо проверить порядок (минимум 3 порядка: 0, 1, 2), что соответствует потенциально возможным 3^{12} (≈ 531000) вариантам кинетических моделей. Дополнительную сложность вносит многоступенчатый характер превращений **A**→**G**, **B**→**C** и **C**→**E**. Поскольку изменения химических состояний, наблюдаемых методом РФЭС, не всегда соответствуют одной молекуле (например, N=N соответствует **C**, **D**, **G**, **E**, **F**), кинетическая модель была рассчитана с учетом множества предполагаемых молекул, которые являются одним сигналом согласно РФЭС, а именно NO₂ (в соединении **A**), N=N (**G**, **C**, **D**, **E**), связи Au-S (**A**, **G**, **C**, **E**) и сульфо-группы (**E**).

Для уменьшения количества возможных кинетических моделей нами были введены следующие допущения:

Во-первых, предполагается, что разрыв связи Au-S является обратимым процессом. Таким образом, в кинетическую схему должны быть включены обратимые реакции **A**→**B**, **G**→**C**, **C**→**D** и **E**→**F**. Исключение составляет обратная реакция **C**→**G**, поскольку **C**, по всей вероятности, представляет собой транс-изомер, тогда как обратное превращение в цис-изомер термодинамически менее выгодно. Кроме того, реакции **D**→**C** и **F**→**E** (включая возможное образование окисленного PNTP в виде свободной S_{ox}) также исключаются из рассмотрения из-за стерических затруднений, связанных с громоздкостью молекул (приблизительно в два раза больше по размеру, чем **A**). В то же время, обратная реакция **B**→**A** включена в модель, поскольку она ведёт к регенерации основного активного компонента **A**. Для неё предполагается либо нулевой, либо первый порядок. Следовательно, реакции **A**→**B**, **G**→**C**, **C**→**D** и **E**→**F**, относящиеся к разрыву связи Au-S, будут описаны одинаковым порядком – нулевым или первым. Для реакции **B**→**X** предполагается только необратимый путь, и для простоты анализа рассматривается исключительно первый порядок.

Во-вторых, для реакции **B**→**A** не предполагается второй порядок, поскольку площадь поверхности значительно превышает размеры молекулы **B**, и более вероятна реакция нулевого или псевдо-первого порядка. Очевидно, что реакции **B**→**C**, **A**→**G** и **C**→**E** являются реакциями второго порядка. Однако ожидается, что реагент **A** находится в значительном избытке по сравнению с компонентом **B** ($[A] \gg [B]$), что приводит к переходу реакции второго порядка в

режим псевдо-первого или даже нулевого порядка. В реакции $C \rightarrow E$ также предполагается избыток кислорода (O_2), что обосновывает выбор псевдо-первого порядка вместо второго.

В-третьих, поскольку реакция $A \rightarrow G$ является многостадийной, она будет описана в рамках простых порядков: нулевого, первого и второго. Аналогично, для реакции $C \rightarrow E$ принимаются нулевой и псевдо-первый порядки. В отношении реакции $B \rightarrow X$ предполагаются только необратимые процессы первого порядка без явного моделирования стадий окисления, поскольку любые окисленные формы **B** либо быстро десорбируются как **A**, либо вовлекаются в дальнейшие реакции с образованием промежуточных продуктов **C**, **D** и **E**.

Таким образом, в рамках предложенной модели реакции, включающие компонент **B**, рассматриваются как реакции первого порядка. Данные допущения приводят к 8 реакциям ($A \rightarrow G, A \rightarrow B, B \rightarrow X, B \rightarrow C, C \rightarrow D, C \rightarrow E, G \rightarrow C, E \rightarrow F$), 4 из которых остаются первого порядка ($A \rightarrow B, B \rightarrow X, G \rightarrow C, E \rightarrow F$). При этом для оставшихся 4 реакций остается вариативность порядков, в частности, $A \rightarrow G$ (нулевой, первый и второй порядки), а также реакции $B \rightarrow A, B \rightarrow C$ и $C \rightarrow E$, которые могут протекать по нулевому и первому порядку. Таким образом, множество возможных кинетических моделей с учетом допущений представлено в Таблице №2.1.

Таблица № 2.1– Обзор возможных кинетических схем реакции азосочетания после принятых допущений.

Реакция	Константа	Потенциально возможный порядок реакции																			
$A \rightarrow G$	k_1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	1	1	1	0	1	1	2	2	2	2
$B \rightarrow A$	k_{-2}	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	1	1	0	0	0	1	0
$B \rightarrow C$	k_4	0	0	1	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	0	1	0
$C \rightarrow E$	k_6	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	1	0	1	0	1

*- Окрашенные колонки соответствуют вариантам кинетических схем, не противоречащим физическому смыслу и принятым допущениям.

После тщательного анализа возможных комбинаций порядков реакций $A \rightarrow G, B \rightarrow A, B \rightarrow C, C \rightarrow E$, показанных в таблице № 2.1 были отобраны варианты, потенциально пригодные для построения кинетической модели. Как видно из таблицы №2.1, только комбинации, выделенные цветом, согласуются с физическим смыслом превращений, представленных на схеме 2.1. Следует отметить, что не все из этих вариантов, на основе которых рассчитывалась кинетическая модель, позволяли провести корректную аппроксимацию экспериментальных данных. В приложении А приведен пример одной из моделей, выделенной серым цветом, для которой была достигнута высокая формальная сходимость ($R^2=0.96$), однако полученные значения констант скорости не соответствовали физическому смыслу процессов.

Наиболее корректной оказалась комбинация порядков реакций, отмеченная зеленым цветом и подробно представленная в таблице №2.2.

Таблица № 2.2. Выбранные порядки элементарных реакций для расчета кинетической модели азосочетания.

Реакция	1	2	3	4	5	6	7	8
	$A \rightarrow G$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow X$	$B \rightarrow C$	$C \rightarrow D$	$C \rightarrow E$	$G \rightarrow C$	$E \rightarrow F$
Порядок	0	1	1	1	1	0	1	1

В дальнейшем исследования сводились к следующему решению системы дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dA}{dt} = k_2[A] - k_{-2} + k_4[B] + k_1 = k_2[A] - k_{-2} + k_4\alpha_1[A] - k_4\alpha_2 + k_1 \quad (3)$$

$$-\frac{dA}{dt} = (k_2 + k_4\alpha_1)[A] + (k_1 - k_{-2} - k_4\alpha_2) = \alpha_3[A] + \alpha_4 \quad (4)$$

$$\text{где } \alpha_3 = k_2 + k_4\alpha_1 \quad (5) \quad \text{и} \quad \alpha_4 = k_1 - k_{-2} - k_4\alpha_2 \quad (6)$$

$$-\frac{dA}{dt} - \alpha_3[A] = \alpha_4 \quad (7)$$

$$\frac{dA}{dt} + \alpha_3[A] = -\alpha_4 \quad (8)$$

$$\int_0^t [A] e^{\alpha_3 t} = -\frac{\alpha_4}{\alpha_3} \int_0^t e^{\alpha_3 t} \quad (9)$$

$$[A] e^{\alpha_3 t} - [A]_0 = -\frac{\alpha_4}{\alpha_3} (e^{\alpha_3 t} - 1) \quad (10)$$

$$[A] = \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \right) e^{\alpha_3 t} - \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \quad (11)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_2[A] - k_{-2} - k_3[B] - k_4[B] = 0 \quad (12)$$

$$[B] = \frac{k_2}{k_3 + k_4} [A] - \frac{k_{-2}}{k_3 + k_4} = \alpha_1[A] - \alpha_2 \quad (13)$$

$$\text{где } \alpha_1 = \frac{k_2}{k_3 + k_4} \quad (14), \quad \alpha_2 = \frac{k_{-2}}{k_3 + k_4} \quad (15);$$

$$\text{когда } t \rightarrow \infty, \quad [A]_\infty = -\frac{\alpha_4}{\alpha_3} > 0 \quad (16)$$

$$\alpha_3 = k_2 + k_4\alpha_1 = k_2 + \frac{k_4 k_2}{k_3 + k_4} > 0 \quad (17)$$

$$\alpha_4 = k_1 - k_{-2} - k_4\alpha_2 = k_1 - k_{-2} - \frac{k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4} < 0 \quad (18)$$

$$k_1 < k_2 \left(\frac{2k_4 + k_3}{k_3 + k_4} \right) \quad (19)$$

$$-\frac{d[G]}{dt} = k_7[G] - k_1 \quad (20)$$

$$[G] = \frac{k_1}{k_7} (1 - e^{-k_7 t}) = \alpha_5 (1 - e^{-k_7 t}) \quad (21)$$

$$\text{где } \alpha_5 = \frac{k_1}{k_7} \quad (22);$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_6 - k_8[E] \quad (23)$$

$$[E] = \frac{k_6}{k_8} (1 - e^{-k_8 t}) = \alpha_6 (1 - e^{-k_8 t}) \quad (24)$$

$$\text{где } \alpha_6 = \frac{k_6}{k_8} \quad (25);$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4[B] + k_7[G] - k_5[C] - k_6 = k_4\alpha_1[A] - k_4\alpha_2 + k_7[G] - k_5[C] - k_6 \quad (26)$$

$$\frac{d[C]}{dt} + k_5[C] = k_4\alpha_1 \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \right) e^{-\alpha_3 t} - k_4 \frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3} - k_4\alpha_2 + k_7\alpha_5 - k_7\alpha_5 e^{-k_7 t} - k_6 \quad (27)$$

$$\frac{d[C]}{dt} + k_5[C] = \alpha_7 e^{-\alpha_3 t} - k_7\alpha_5 e^{-k_7 t} + \alpha_8 \quad (28)$$

$$\text{где } \alpha_7 = k_4\alpha_1 \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \right) \quad (29), \quad \alpha_8 = k_7\alpha_5 - k_4 \frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3} - k_4\alpha_2 - k_6 \quad (30)$$

$$[C]e^{k_5 t} = \frac{\alpha_7}{k_5 - \alpha_3} (e^{(k_5 - \alpha_3)t} - 1) - \frac{k_7\alpha_5}{k_5 - k_7} (e^{(k_5 - k_7)t} - 1) + \frac{\alpha_8}{k_5} \quad (31)$$

$$\text{где } \alpha_9 = \frac{\alpha_7}{k_5 - \alpha_3} \quad (32), \quad \alpha_{10} = \frac{k_7\alpha_5}{k_5 - k_7} \quad (33), \quad \alpha_{11} = \frac{\alpha_8}{k_5} \quad (34)$$

$$[C] = \alpha_9 (e^{-\alpha_3 t} - e^{-k_5 t}) - \alpha_{10} (e^{-k_7 t} - e^{-k_5 t}) + \alpha_{11} (1 - e^{-k_5 t}) \quad (35)$$

$$[C] = (\alpha_{10} - \alpha_9 - \alpha_{11}) e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{10} e^{-k_7 t} + \alpha_{11} \quad (36)$$

$$\text{где } \alpha_{11} \geq 0, k_6 \leq k_1(k_3 + k_4), k_6 \leq k_{-2}$$

$$[C] = \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{10} e^{-k_7 t} + \alpha_{11} \quad (37)$$

$$\text{где } \alpha_{12} = \alpha_{10} - \alpha_9 - \alpha_{11} \quad (38);$$

$$[N = N] = [G] + [C] + [E] \quad (39)$$

$$\frac{d[N=N]}{dt} = \frac{d[G]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} + \frac{d[E]}{dt} = V_1 - V_7 + V_4 - V_7 - V_5 - V_6 + V_6 - V_8 = V_1 + V_4 - V_5 - V_8 \quad (40)$$

$$\begin{aligned} [N = N] &= [G] + [C] + [E] = \alpha_5 - \alpha_5 e^{-k_7 t} + \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{10} e^{-k_7 t} + \alpha_{11} + \alpha_6 - \\ &\alpha_6 e^{-k_8 t} = \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - (\alpha_5 + \alpha_{10}) e^{-k_7 t} - \alpha_6 e^{-k_8 t} + \alpha_5 + \alpha_{11} + \alpha_6 = \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \\ &\alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{13} e^{-k_7 t} - \alpha_6 e^{-k_8 t} + \alpha_{14} \end{aligned} \quad (41)$$

$$\text{где } \alpha_{13} = \alpha_5 + \alpha_{10} \quad (42) \quad \alpha_{14} = \alpha_5 + \alpha_{11} + \alpha_6 \quad (43)$$

$$t \rightarrow \infty \Rightarrow [N = N]_{\infty} = \alpha_{14} > 0$$

$$\text{где } \alpha_{11} = \frac{\alpha_8}{k_5} = \frac{k_7 \alpha_5}{k_5} - \frac{k_6}{k_5} - \frac{k_4 \alpha_2}{k_5} - \frac{k_4 \alpha_1 \alpha_4}{k_5 \alpha_3} \quad (45) \quad \text{и} \quad \alpha_{14} = \alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_{11} = \frac{k_1}{k_7} + \frac{k_6}{k_8} + \frac{k_1}{k_5} - \frac{k_6}{k_5} - \frac{k_4 k_{-2}}{k_5(k_3+k_4)} - \frac{k_4 k_1}{k_5(k_3+2k_4)} + \frac{k_4 k_{-2}}{k_5(k_3+k_4)} = \frac{k_1}{k_5 k_7} (k_5 + k_7) + \frac{k_6}{k_5 k_8} (k_5 - k_8) - \frac{k_4 k_1}{k_5(k_3+2k_4)} > 0 \quad (46)$$

$$\Rightarrow k_1 > \frac{k_6 k_7 (k_3+2k_4)(k_8-k_5)}{k_8(k_5(k_3+2k_4)+k_7(k_3+k_4))} \quad (47)$$

$$\text{где } \alpha_3 = k_2 + k_4 \alpha_1 \quad (13), \quad \alpha_3 = \frac{k_2 k_3 + 2k_4 k_2}{k_3 + k_4} \quad (48)$$

$$\alpha_4 = k_1 - k_{-2} - k_4 \alpha_2 = k_1 - k_{-2} - \frac{k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4} = \frac{(k_1 - k_{-2})(k_3 + k_4) - k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4} = \frac{k_1(k_3 + k_4) - k_{-2} k_3 - 2k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4} \quad \frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \frac{k_1(k_3 + k_4) - k_{-2} k_3 - 2k_4 k_{-2}}{k_2 k_3 + 2k_2 k_4} \quad (49)$$

$$\frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \frac{k_1(k_3 + k_4) - k_{-2}(k_3 + 2k_4)}{k_2(k_3 + 2k_4)} \quad (50)$$

$$\frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3} = \frac{k_2}{k_3 + k_4} \left(\frac{k_1(k_3 + k_4) - k_{-2}(k_3 + 2k_4)}{k_2(k_3 + 2k_4)} \right) \quad (51)$$

$$\frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3} = \frac{k_1(k_3 + k_4) - k_{-2}(k_3 + 2k_4)}{(k_3 + k_4)(k_3 + 2k_4)} \quad (52)$$

$$\frac{\alpha_4}{\alpha_3} < 0 \Rightarrow \alpha_4 < 0 \Rightarrow k_1(k_3 + k_4) - k_{-2} k_3 - 2k_4 k_{-2} < 0 \quad (53)$$

$$k_1 < \frac{k_{-2}(k_3 + 2k_4)}{k_3 + k_4} \quad (54)$$

$$\alpha_{11} = k_7 \alpha_5 - k_6 - k_4 \alpha_2 - k_4 \frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3} \geq 0 \quad (55)$$

$$k_1 \geq k_6 + \frac{k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4} + k_4 \left[\frac{k_1(k_3 + k_4) - k_{-2}(k_3 + 2k_4)}{(k_3 + k_4)(k_3 + 2k_4)} \right] \quad (56)$$

$$k_1(k_3 + k_4) \geq k_6(k_3 + 2k_4) \Rightarrow k_6 \leq \frac{k_1(k_3 + k_4)}{k_3 + 2k_4} \quad (57)$$

Если $k_1 < \frac{k_{-2}(k_3 + 2k_4)}{k_3 + k_4}$, то $k_6 \leq k_{-2}$

$$[Au - S] = [A] + [G] + [C] + [E] \quad (58)$$

$$[Au - S] = \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \right) e^{-\alpha_3 t} - \frac{\alpha_4}{\alpha_3} + \alpha_5 - \alpha_5 e^{-k_7 t} + \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{10} e^{-k_7 t} + \alpha_{11} + \alpha_6 - \alpha_6 e^{-k_8 t} = \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} + \alpha_9 \right) e^{-\alpha_3 t} - (\alpha_5 + \alpha_{10}) e^{-k_7 t} + \alpha_{12} e^{-k_5 t} - \alpha_6 e^{-k_8 t} + \alpha_6 + \alpha_{11} + \alpha_5 - \frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \alpha_{15} e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{16} e^{-k_7 t} + \alpha_{12} e^{-k_5 t} - \alpha_6 e^{-k_8 t} + \alpha_6 + \alpha_{11} + \alpha_5 - \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \quad (59)$$

$$\alpha_{15} = \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} + \alpha_9 \right) e^{-\alpha_3 t} \quad (60) \quad \alpha_{16} = \alpha_5 + \alpha_{10} \quad (61)$$

$$t \rightarrow \infty, [Au - S]_{\infty} = \alpha_{11} + \alpha_6 + \alpha_5 - \frac{\alpha_4}{\alpha_3} > 0 \quad (62)$$

$$[Au - S]_{\infty} = \frac{k_1}{k_7} + \frac{k_6}{k_8} + \frac{k_1}{k_5} - \frac{k_6}{k_5} - \frac{k_4 k_{-2}}{k_5(k_3+k_4)} - \frac{k_4 k_1}{k_5(k_3+2k_4)} + \frac{k_4 k_{-2}}{k_5(k_3+k_4)} - \frac{k_1(k_3+k_4)}{k_2(k_3+2k_4)} + \frac{k_{-2}}{k_2} = \frac{k_1}{k_5} \left[\frac{(k_5+k_7)(k_3+2k_4) - k_4 k_2 k_7 - k_5 k_7(k_3+k_4)}{k_2 k_7(k_3+2k_4)} \right] > \frac{k_2 k_6(k_8-k_5) - k_5 k_{-2} k_8}{k_2 k_5 k_8} \quad (63)$$

$$k_1 > \frac{[k_2 k_6 (k_8 - k_5) - k_5 k_{-2} k_8] (k_3 + 2k_4) k_7}{(k_5 + k_7) (k_3 + 2k_4) - k_4 k_2 k_7 - k_5 k_7 (k_3 + k_4)} \quad (64)$$

Таким образом, рассчитанные дифференциальные и интегральные системы кинетических уравнений суммированы в таблице № 2.3.

Таблица № 2.3 – Дифференциальные и интегральные формы системы кинетических уравнений.

Дифференциальная форма	Интегральная форма
$-\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_2[A] - k_{-2} - k_3[B] - k_4[B] \quad (12)$	$[B] = \frac{k_2}{k_3 + k_4} [A] - \frac{k_{-2}}{k_3 + k_4} = \alpha_1[A] - \alpha_2 \quad (13)$
$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A] - k_{-2} + k_4[B] + k_1 \quad (3)$	$[A] = \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \right) e^{-\alpha_3 t} - \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \quad (11)^{[a]}$
$-\frac{d[G]}{dt} = k_7[G] - k_1 \quad (20)$	$[G] = \frac{k_1}{k_7} (1 - e^{-k_7 t}) = \alpha_5 (1 - e^{-k_7 t}) \quad (21)$
$\frac{d[E]}{dt} = k_6 - k_8[E] \quad (23)$	$[E] = \frac{k_6}{k_8} (1 - e^{-k_8 t}) = \alpha_6 (1 - e^{-k_8 t}) \quad (24)$
$\frac{d[C]}{dt} = k_4[B] + k_7[G] - k_5[C] - k_6 \quad (26)$	
Интегрирование уравнения (26) $[C] = \alpha_9 (e^{-\alpha_3 t} - e^{-k_5 t}) - \alpha_{10} (e^{-k_7 t} - e^{-k_5 t}) + \alpha_{11} (1 - e^{-k_5 t}) = \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{10} e^{-k_7 t} + \alpha_{11} \quad (37)^{[6]}$	
^[a] где $\alpha_3 = k_2 + k_4 \alpha_1 = k_2 + \frac{k_4 k_2}{k_3 + k_4} > 0$ (48); $\alpha_4 = k_1 - k_{-2} - k_4 \alpha_2 = k_1 - k_{-2} - \frac{k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4} < 0$ (49) и $k_1 < k_{-2} \left(\frac{2k_4 + k_3}{k_3 + k_4} \right)$ (19).	
^[6] где $\alpha_3 = \frac{k_2 k_3 + 2k_4 k_2}{k_3 + k_4}$ и $\alpha_4 = \frac{k_1 (k_3 + k_4) - k_{-2} k_3 - 2k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4}$ следует, что $\frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \frac{k_1 (k_3 + k_4) - k_{-2} (k_3 + 2k_4)}{k_2 (k_3 + 2k_4)} \frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3} = \frac{k_2}{k_3 + k_4} \left(\frac{k_1 (k_3 + k_4) - k_{-2} (k_3 + 2k_4)}{k_2 (k_3 + 2k_4)} \right)$	
Исходя из (62) следует, что $t \rightarrow \infty$, $[C]_{\infty} = \alpha_{11} \geq 0$, включая $k_6 \leq \frac{k_1 (k_3 + k_4)}{k_3 + 2k_4}$ (57) и при подстановке (19) в (63) получается, что $k_6 \leq k_{-2}$	

Суммируя все вычисления кинетических уравнений, кинетическая модель реакции может быть представлена в виде:

$$[NO_2] = [A] = \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \right) e^{\alpha_3 t} - \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \quad (11)$$

$$[SH] = [C] = \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{10} e^{-k_7 t} + \alpha_{11} \quad (37)$$

$$[SO_2] = [E] = \frac{k_6}{k_8} (1 - e^{-k_8 t}) \quad (24)$$

$$[N = N] = [G] + [C] + [E] = \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_9 e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{13} e^{-k_7 t} - \alpha_6 e^{-k_8 t} + \alpha_{14} \quad (41)$$

$$[Au - S] = [A] + [G] + [C] + [E] = \alpha_{15}t + \alpha_6 e^{-k_8 t} + \alpha_{14} e^{-k_7 t} - \alpha_{13} e^{-\alpha_3 t} - \alpha_{12} e^{-k_5 t} + \alpha_{16} \quad (59)$$

где значения α_i выражаются через константы скорости, уравнения которых представлены в Таблице № 2.4.

Таблица № 2.4. Уравнения α_i , используемые в кинетической модели

$\alpha_1 = \frac{k_2}{k_3 + k_4} \quad (14)$	$\alpha_2 = \frac{k_{-2}}{k_3 + k_4} \quad (15)$	$\alpha_3 = k_2 + \frac{k_4 k_2}{k_3 + k_4} \quad (48)$	$\alpha_4 = k_1 - k_{-2} - \frac{k_4 k_{-2}}{k_3 + k_4} \quad (49)$
$\alpha_5 = \frac{k_1}{k_7} \quad (22)$	$\alpha_6 = \frac{k_6}{k_8} \quad (25)$	$\alpha_7 = k_4 \alpha_1 \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \right) \quad (29)$	$\alpha_8 = k_7 \alpha_5 - k_4 \frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_3} - k_4 \alpha_2 - k_6 \quad (30)$
$\alpha_9 = \frac{\alpha_7}{k_5 - \alpha_3} \quad (32)$	$\alpha_{10} = \frac{k_7 \alpha_5}{k_5 - k_7} \quad (33)$	$\alpha_{11} = \frac{\alpha_8}{k_5} = \frac{k_7 \alpha_5}{k_5} - \frac{k_6}{k_5} - \frac{k_4 \alpha_2}{k_5} - \frac{k_4 \alpha_1 \alpha_4}{k_5 \alpha_3} \quad (45)$	$\alpha_{12} = \alpha_{10} - \alpha_9 - \alpha_{11} \quad (38)$
$\alpha_{13} = \alpha_5 + \alpha_{10} \quad (42)$	$\alpha_{14} = \alpha_5 + \alpha_{11} + \alpha_6 \quad (43)$	$\alpha_{15} = \left([A]_0 + \frac{\alpha_4}{\alpha_3} + \alpha_9 \right) e^{-\alpha_3 t} \quad (60)$	$\alpha_{16} = \alpha_5 + \alpha_{10} \quad (61)$

Уравнения (11) и (24) описали экспериментальные данные (Рисунок 2.13) для обоих случаев кинетического исследования: 80 кВт/см², 5 секунд – $R^2 > 0.94$ и 22 кВт/см², 60 секунд – $R^2 > 0.9$. Высокая степень сходимости экспериментальных данных с моделью, представленной в таблице 2, подтверждает кинетическую достоверность модели. Важно отметить, что реакция **В**→**А** была определена как реакция нулевого порядка для успешных модельных решений, поэтому другие модели были исключены.

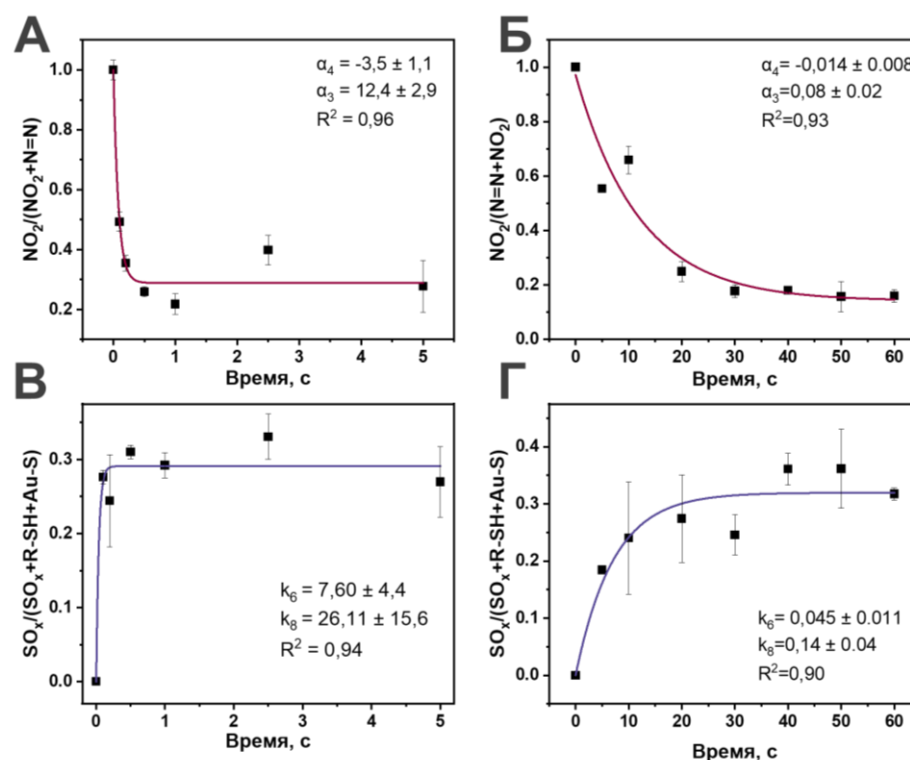


Рисунок 2.13 – Кинетические кривые и аппроксимация по вычисленным кинетическим уравнениям (11) и (24). А) Зависимость отношения интенсивностей РФЭС сигналов $NO_2/(N=N+NO_2)$ от времени облучения при 80 кВт/см²; Б) Зависимость отношения интенсивностей РФЭС сигналов $-S_{ox}/(Au-S + SH+S_{ox})$ от времени 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 $-S_{ox}/(Au-S + SH+S_{ox})$ от времени облучения при 22 кВт/см².

Таким образом, кинетические исследования ПИ реакции азосочетания показали, что она не может быть объяснена простыми порядками (0-й, 1-й, 2-й или 3-й), описанными ранее [83,92,194,196]. Вместо этого для точного отражения сложности реакции требуется комбинация экспоненциальных уравнений, представленная в Таблице № 2.4. Это расхождение подчеркивает ограничения упрощенных моделей и их потенциальную возможность приводить к ненадежным выводам в фундаментальных исследованиях механизма ПИ.

2.1.6 Предполагаемые механизмы процессов десорбции и окисления тиолов

Подтвердив экспериментально протекание побочных процессов и построив кинетическую модель для реакции азосочетания, мы сфокусировались на следующем этапе исследования причин десорбции тиолов. В литературе известно, что повышенные температуры инициируют процесс десорбции тиолов с поверхности металла [105], что наводит на возможность наличия аналогичных процессов в ПИ азосочетании, обусловленные фототермическими эффектами лазерного облучения или вкладом локального нагрева во время распада ППР.

Для этого нами был проведен анализ локальной плотности состояний адсорбированных молекул PNTP с помощью расчетов методом теории функционала плотности (DFT). Квантово-химические расчеты показали, что энергии 1.95 эВ (лазер 633 нм) достаточно для возбуждения сорбированного PNTP (Рисунок 2.14А). Полученные результаты согласуются с известной энергией связи S-Au, равной 200 кДж/моль или 2.1 эВ [197]. Дополнительно была построена карта вкладов переходов (TCM), позволяющая визуализировать электронные переходы как функцию энергии соответствующих занятых и незанятых орбиталей при энергии возбуждения 1.96 эВ. Метод TCM является универсальным инструментом в исследовании плазмон-активных систем, позволяющим в реальном времени отслеживать вклад каждого перехода «электрон–дырка» в конкретный пик фотопоглощения (Рисунок 2.14).

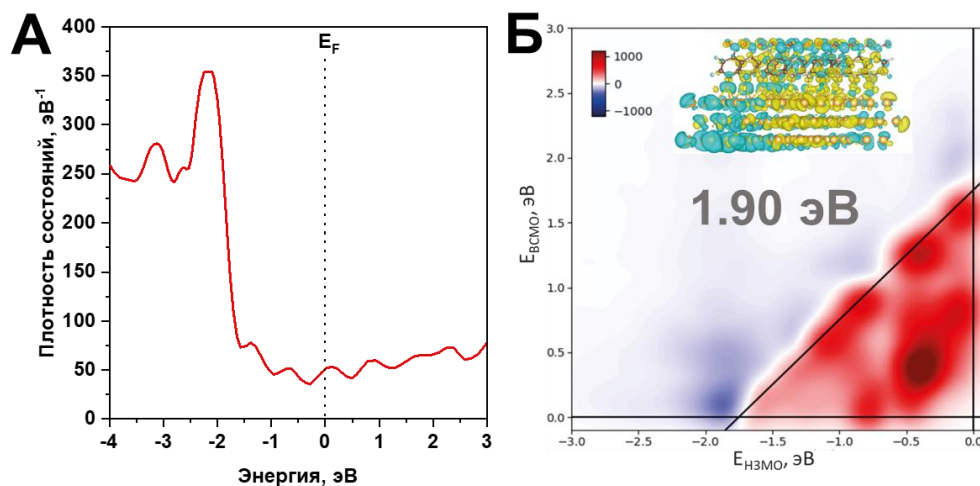


Рисунок 2.14 – Результаты теоретических расчетов методом DFT для системы Au-NTP
А) Кривая плотности состояний Au-NTP; Б) Карта вклада перехода

Выраженная красная область на карте (Рисунок 2.14Б) свидетельствует о значительном переходе при энергии, чуть превышающей 1.90 эВ, что соответствует энергии используемого лазерного облучения (1.95 эВ). Это указывает на то, что система поглощает свет и инициирует электронный переход, близкий по энергии к фотонам облучения. Наблюдаемая активация может быть обусловлена эффектами ППР, которые усиливают взаимодействие молекулярных орбиталей

с электромагнитным полем, вызывая перенос заряда или эффект демпфирования на границе раздела [198].

Принимая во внимание о способности ССМ к диссоциации с поверхности металла при повышенных температурах [105–107], локальный нагрев при возбуждении ППР является наиболее вероятной причиной десорбции тиолов в процессе азосочетания. В первую очередь, нами была определена экспериментально температура десорбции $T_{\text{дес}}$ РНТР с поверхности Au НЧ методом термогравиметрического анализа (ТГА). Результаты ТГА (Рисунок 2.15А) показали, что при 223 °С происходит десорбция тиолов с поверхности Au НЧ.

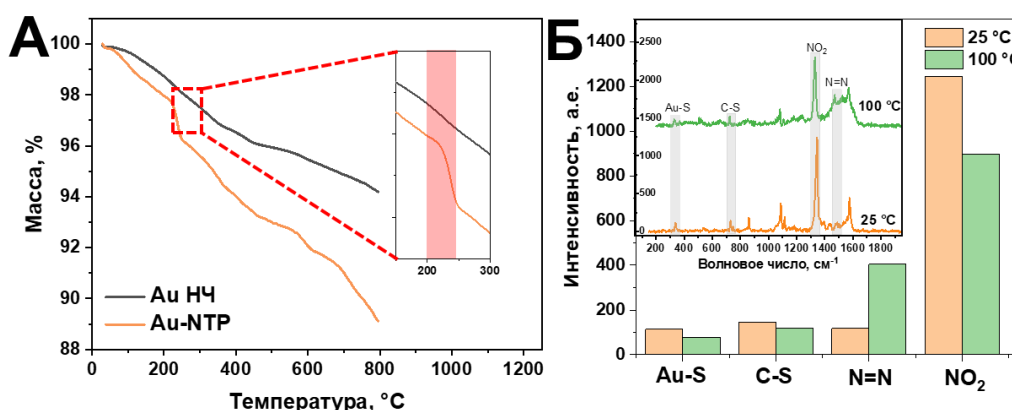


Рисунок 2.15 – А) Кривые ТГА для Au НЧ и Au-NTP; Б) Результаты реакции азосочетания при 25 и 100 °С при облучении в течение 60 секунд с мощностью облучения 14 кВт/см².

Предыдущие исследования ПИ реакций в твердой фазе, проведенные группами проф. Sivan [199] и проф. Linic [121], показали, что локальное повышение температуры во время облучения может достигать более 100 °С. Более того, было подтверждено, что в случае участия локального нагрева, ПИ реакция усиливается при внешнем нагреве [97,100,200]. Основываясь на данной гипотезе, мы сравнили реакцию азосочетания (14 кВт/см², в течение 60 секунд) при 25 °С и 100 °С, ниже установленной $T_{\text{дес}} = 223$ °С. В результате проведения реакции в обоих случаях на спектрах КР (Рисунок 2.15Б) мы наблюдали изменение колебательных мод N=N (1430 см⁻¹), NO₂ (1330 см⁻¹), Au-S (320 см⁻¹) и C-S (720 см⁻¹). Следует отметить, что при 100 °С наблюдалось значительное увеличение интенсивности N=N в сравнение с 25 °С, таким образом при повышении внешней температуры эффективность ПИ азосочетания увеличивается. Данная тенденция согласуется с ранее опубликованными исследованиями [97,100,200], показывая зависимость ПИ реакции азосочетания от внешней температуры нагрева.

Однако на сегодняшний день определение температуры системы в момент лазерного облучения затруднен из-за быстроты возникающих фототермических эффектов (в пикосекундных диапазонах). Поэтому для оценки температуры при облучении лазером были проведены теоретические расчеты температуры системы в зависимости от мощности облучения,

рассчитанной согласно уравнению (65) для максимальной температуры в центре твердого тела, нагреваемого НЧ:

$$\Delta T \approx \frac{I_{inc}\rho_0}{2\kappa_h} [1 - e^{-H/\delta_{skin}}] \quad (65)$$

где I_{inc} – мощность лазера; ρ_0 – радиус облученных НЧ; κ_h – коэффициент теплопроводности; δ_{skin} – глубина облученного слоя и H – толщина.

Учитывая, что радиус облучения НЧ ρ_0 равен 1.55 мкм, вычисленный по СЭМ-изображению поперечного сечения Au-NTP $\delta_{skin} = 3.4$ нм, согласно уравнению (66):

$$\delta_{skin} = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_0\mu_r}} \quad (66)$$

где ρ , ω , μ_0 , и μ_r — удельное сопротивление проводника, частота тока, проницаемость свободного пространства и относительная проницаемость проводника соответственно.

Учитывая, что в большинстве моделей предполагается, что теплопроводность среды увеличивается в 10-15 раз по сравнению с воздухом при данном соотношении теплопроводностей, поэтому для приближённых расчётов было применено выражение: $\kappa_h = 10\kappa_{air}$.

Соответственно, итоговое уравнение приобрело следующий вид:

$$\Delta T \approx \frac{I_{inc}\rho_0}{20\kappa_{air}} \quad (67)$$

Таким образом, в таблице № 2.5 представлены рассчитанные температуры системы в зависимости от мощности лазера, использованной в данном исследовании.

Таблица № 2.5. Рассчитанные температуры нагрева системы в зависимости от плотности мощности облучения.

Плотность мощности, кВт/см ²	ΔT , °C
10	50
20	372
40	1019
80	2310

Рассчитанные теоретические температуры системы (Таблица № 2.5) показывают, что при мощности облучения выше 20 кВт/см² нагрев системы превышает экспериментально определенную температуру десорбции 223 °C и может достигать 1000 °C.

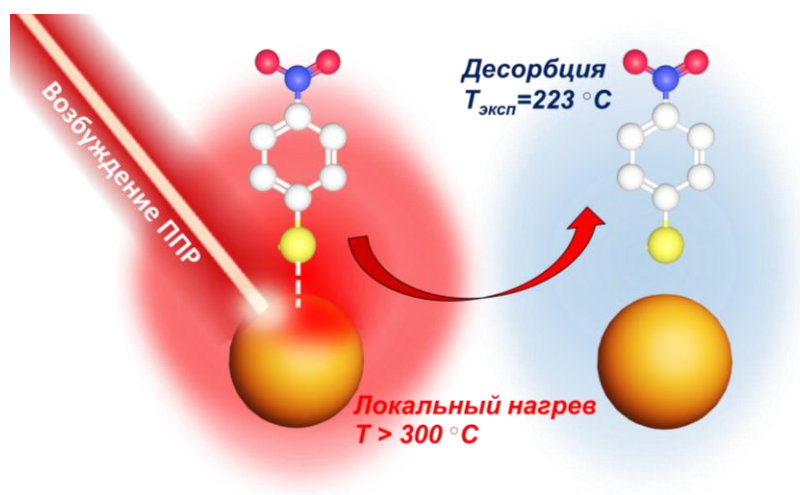


Рисунок 2.16 – Десорбция тиолов под действием локального нагрева

Таким образом теоретические расчеты в сочетании с экспериментальными данными подтверждают гипотезу о том, что локальный нагрев, возникающий при возбуждении ППР лазерным облучением, является одной из причин десорбции тиольного слоя на поверхности Au НЧ (Рисунок 2.16).

Глава 2.2. Гомолиз алкоксиаминов как альтернативная реакция для кинетических исследований

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование реакции азосочетания для фундаментальных механистических исследований ПИ является ограниченным вследствие ее многостадийного характера и сложной кинетической модели. Наличие параллельных процессов, связанных с трансформациями тиольного слоя, не позволяет однозначно интерпретировать кинетические параметры и корректно сопоставлять их. В связи с этим возникает необходимость поиска альтернативной модельной реакции, отвечающей ряду критериев: одностадийность, известный порядок реакции, образование стабильных и однозначно идентифицируемых продуктов, а также возможность их количественного анализа высокочувствительными методами. В целом, при данном подходе сложная и комплексная кинетическая модель может быть сведена к простому уравнению 1-го порядка.

Такой перспективной реакцией может выступать гомолиз алкоксиаминов (АА), ранее продемонстрированный нашей группой как удобная модельная реакция для изучения механизма ПИ [26–28]. Гомолиз С-ОН связи представляет собой одностадийное превращение первого порядка, протекающее без участия дополнительных реагентов, с образованием С-центрированного радикала и стабильного нитроксида (Рисунок 2.17А). Последний количественно определяется высоко чувствительным методом ЭПР спектроскопии, что позволяет получать достоверные и воспроизводимые кинетические данные. Для сопоставления кинетического анализа гомолиза АА с азосочетанием в качестве модельного субстрата использовали SG1-содержащий АА (SG1-St), а в качестве плазмон-активного объекта – Au НЧ, аналогично системе, примененной в реакции азосочетания (Рисунок 2.17А). Такой подход позволил показать возможность изучения плазмонной активности при варьировании параметров, в частности длины волны и мощности облучения.

Влияние длины волны облучения исследовали с использованием коллоидного раствора Au НЧ (13 нм) с максимум плазмонного резонанса при 520 нм (Рисунок 2.17Б). Облучение проводили светодиодами (LED) с длинами волн 530, 660 и 780 нм для подтверждения плазмонной активности НЧ и оценки фотохимических и фототермических эффектов, согласно ранее опубликованным данным [201–203].

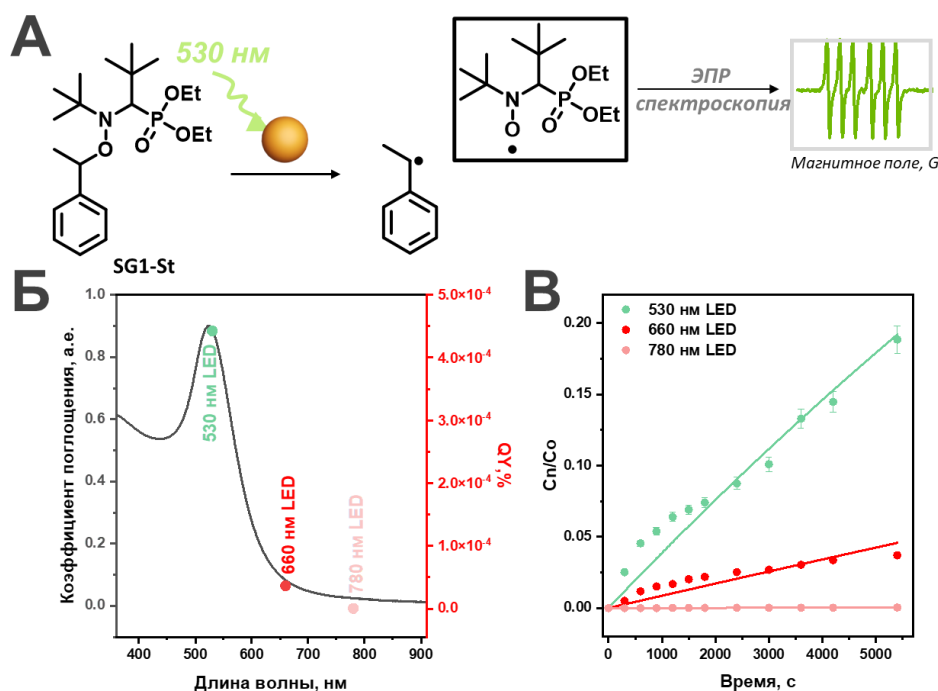


Рисунок 2.17 – А) Гомолиз АА SG1-St; Б) Спектр поглощения Au НЧ 13 нм совмещенный со значениями квантового выхода реакции при облучении светодиодами с длинами волн 530, 660 и 780 нм; В) Кинетические кривые реакции гомолиза АА в присутствии Au НЧ при облучении LED 530, 660 и 780 нм.

Гомолиз SG1-St сопровождался ростом концентрации нитроксида SG1 со временем облучения, что позволило построить кинетические кривые и рассчитать константы скорости k_d . Учитывая разность мощности источников излучения, были рассчитаны квантовые выходы (QY) для корректного сопоставления эффективности ПИ. Таким образом, рассчитанные параметры представлены в Таблице № 2.6, а также на Рисунках 2.17Б и В.

Таблица № 2.6. Результаты кинетического анализа гомолиза SG1-St при варьировании длины волны облучения.

Длина волны, нм	k_d , с ⁻¹	R ²	QY, %
530	$4.4 \cdot 10^{-5}$	0.95	$3.24 \cdot 10^{-4}$
660	$8.7 \cdot 10^{-6}$	0.75	$3.66 \cdot 10^{-5}$
780	$6.4 \cdot 10^{-8}$	-	$2.96 \cdot 10^{-7}$

Как ожидалось, максимальное значение QY наблюдалось при облучении 530 нм, близкому значению к максимуму ППР. По мере увеличения длины волны облучения QY снижался вследствие уменьшения спектрального перекрытия между излучением LED и ППР, что согласуется с литературными данными [91].

Изучение гомолиза АА при варьировании мощности облучения позволяет разделить фототермические и фотохимические вклады. Согласно подходу, предложенному группой проф. Baffou [203], характер зависимости k_d от мощности (линейная или экспоненциальная) позволяет судить о природе активации. В связи с этим гомолиз связи C-ON в SG1-St проводили при 530 нм, варьируя параметр плотности мощности. Полученные кинетические кривые на рисунке 2.18А аппроксимировали уравнением первого порядка для расчета k_d (Таблица №2.7).

Таблица №2.7. Результаты кинетического анализа гомолиза SG1-St при варьировании плотности мощности облучения.

Плотность мощности, мВт/см ²	k_d , с ⁻¹	R ²
5.5	$7.7 \cdot 10^{-6}$	0.94
37.5	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.80
54.7	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.88
77.3	$3.1 \cdot 10^{-5}$	0.95
102.7	$4.0 \cdot 10^{-5}$	0.98
130.8	$4.4 \cdot 10^{-5}$	0.97

Для анализа зависимости k_d от мощности была применена аппроксимация уравнением Аррениуса. Поскольку данная модель содержит несколько параметров (энергия активации E_a , предэкспоненциальный множитель A), было использовано фиксированное значение $A=2.4 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, характерное для гомолитических процессов [204], обуславливая корректность интерпретации экспериментальных данных.

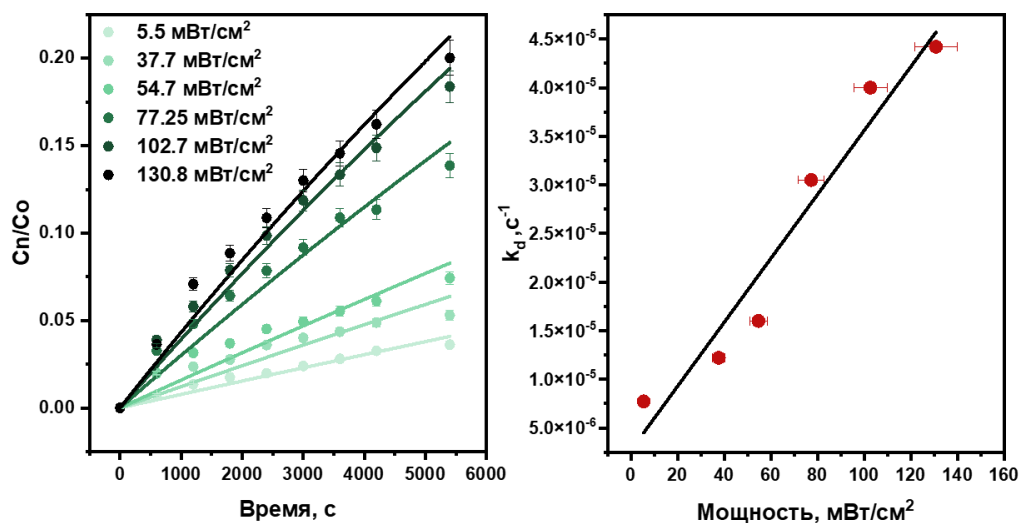


Рисунок 2.18 – А) Кинетические кривые гомолиза SG1-St при облучении 530 нм при разных мощностях. Б) Зависимость констант скорости реакции от мощности облучения.

Таким образом, увеличение мощности облучения приводило к росту скорости гомолиза. Корреляция между k_d и мощностью лучше описывалось линейной зависимостью ($R^2=0.95$) по сравнению с аппроксимацией уравнением Аррениуса ($R^2=0.91$), как показано на Рисунке 2.18Б. Незначительное различие сходимости с использованием линейной и экспоненциальной моделями указывает на доминирующий вклад фотохимических процессов при возможном участии фототермического эффекта.

Таким образом на основании проведенных кинетических исследований с использованием гомолиза АА была показана их применимость для дальнейших работ по изучению механизма ПИ.

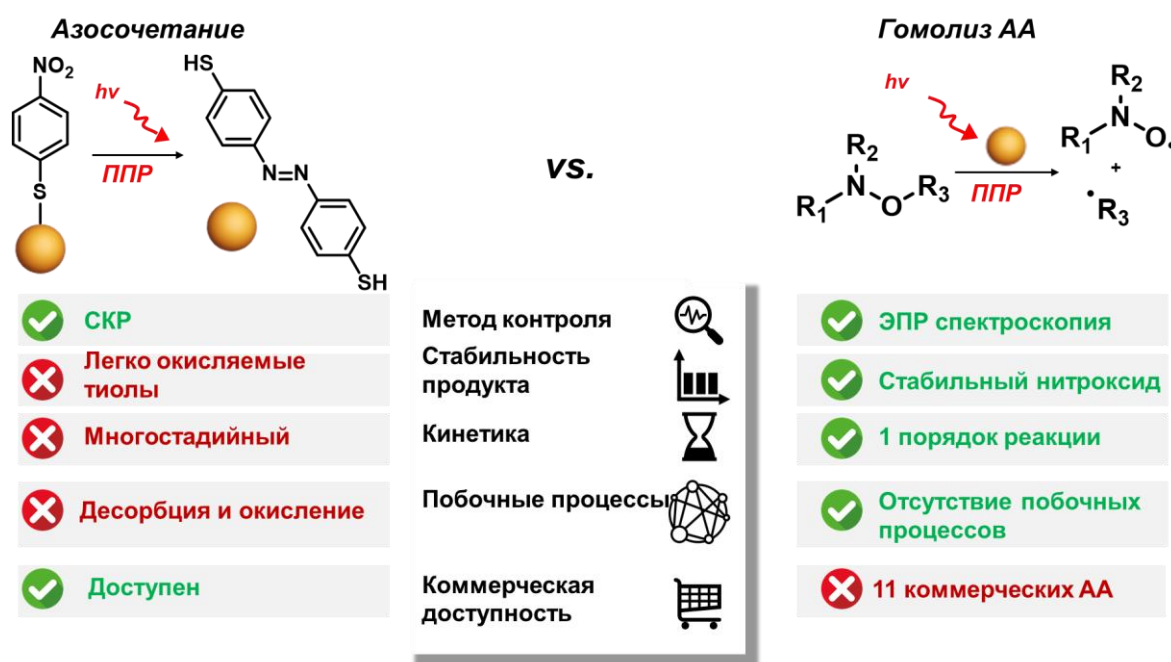


Рисунок 2.19 – Сравнение параметров реакций азосочетания PNTP и гомолиза АА для их использования в механистических исследованиях ПИ.

Сравнительный анализ показал, что азосочетание PNTP не удовлетворяет критериям модельной реакции для фундаментальных исследований ПИ из-за множества протекающих параллельных процессов, поверхностной привязки реагентов и продуктов, а также невозможности корректного расчета кинетических параметров. Напротив, гомолиз АА представляет собой одностадийную реакцию с известным механизмом, четко определяемыми продуктами и воспроизводимостью кинетических данных, что позволяет проводить механистические исследования ПИ.

Глава 3. Дизайн плазмон-активных элементов для интеграции в проточные реакторы

Разработка кинетической модели на примере реакции азосочетания, к сожалению, не решает всех физико-химических вызовов для последующего использования плазмонной активации в реальных процессах химической технологии. Как было показано в литературном обзоре, одной из ключевых задач является дизайн реакторных систем для осуществления плазмон-инициируемых трансформаций. Анализ литературных источников выявил, что в качестве наиболее перспективного направления развития области рассматриваются проточные реакторы, включая микрофлюидные системы. Их применение обусловлено возможностью точного контроля времени пребывания реагентов, эффективного массообмена и воспроизводимости гидродинамических условий. Важным преимуществом проточных реакторов является увеличение активной зоны ПИ за счет рационального внедрения источников облучения.

Однако существующие подходы к созданию проточных систем для ПИ реакций носят преимущественно адаптационный характер, в большинстве случаев используются готовые микрофлюидные платформы, в которые интегрируются плазмон-активные НС, либо, напротив, разрабатываются новые материалы без учета особенностей их последующей интеграции в реактор. В результате недостаточно проработанным остается вопрос проектирования собственно плазмон-активного элемента в качестве структурной и функциональной части реактора. Дополнительную сложность представляет организация эффективного облучения реакционной зоны, включая распределение интенсивности света и минимизацию оптических потерь.

В связи с этим в настоящей главе поставлена задача разработки дизайна плазмон-активных элементов, предназначенных для интеграции в проточные, в том числе микрофлюидные, реакторы.

Глава 3.1. Плазмон-активный элемент проточного реактора на основе оптического волокна

Анализ литературных данных позволил выявить потенциальные плазмон-активные элементы в дизайне проточных реакторных систем. Такие элементы должны обеспечивать эффективное возбуждение ППР в тонком слое над активной поверхностью, следовательно, принципиальным является сам режим облучения. В общем смысле, при расположении источника света вовне реактора, реакция может протекать только на ограниченной поверхности тонкой пленки раствора, что будет существенно снижать объемную эффективность реактора. Следовательно, в идеальном режиме, облучение должно производиться изнутри реактора на каждом плазмон-активном элементе.

Данные соображения привели нас к идее о потенциальной реализации проточного реактора в виде кожухотрубного теплообменника, где внутри каждого плазмон-активного элемента может осуществляться облучение (Рисунок 3.1).

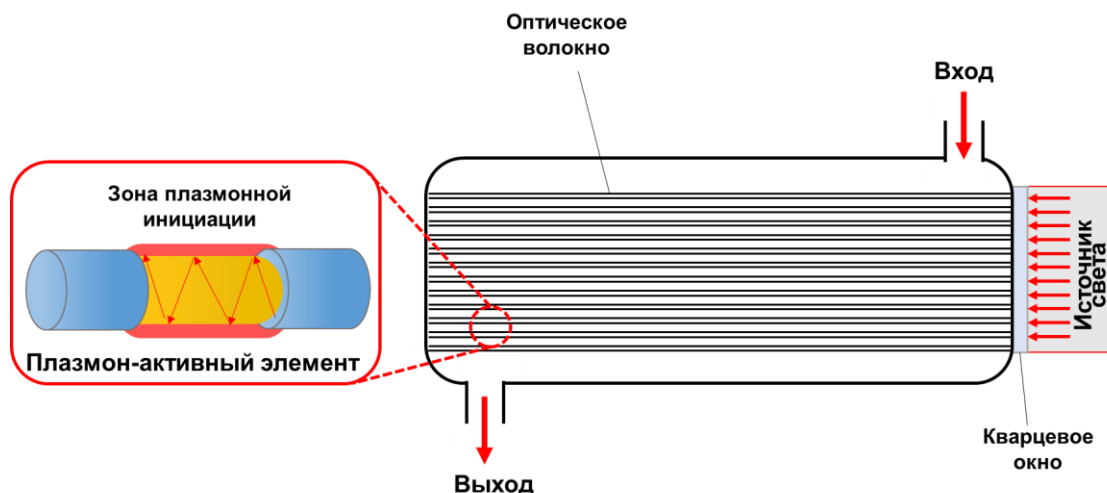


Рисунок 3.1— Принцип работы проточного реактора с интегрированными плазмон-активными элементами на основе оптического волокна

В поисках прототипов таких элементов мы обратили внимание на работы нашей научной группы по реализации превращений на поверхности оптических волокон, с нанесенной тонкой пленкой золота [205,206]. Пучок таких волокон, помещенных в трубку, может стать прототипом проточного реактора. Однако, предварительно, важной задачей является фундаментальное исследование процессов, протекающих на поверхности таких волокон с точки зрения физической химии. Причем особый интерес вызывают превращения лабильных субстратов на поверхности данного волокна.

Для формирования плазмон-активной поверхности на очищенное оптическое волокно наносили слой Au толщиной 20 нм методом магнетронного напыления (длина участка составляла 2 см). Параметры толщины и протяженности слоя Au подбирали, ориентируясь на

локализацию и интенсивность ППР в спектрах поглощения (Рисунок 3.2). 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 наблюдается выраженный максимум ППР при 760 нм, что подтверждает формирование плазмон-активной структуры.

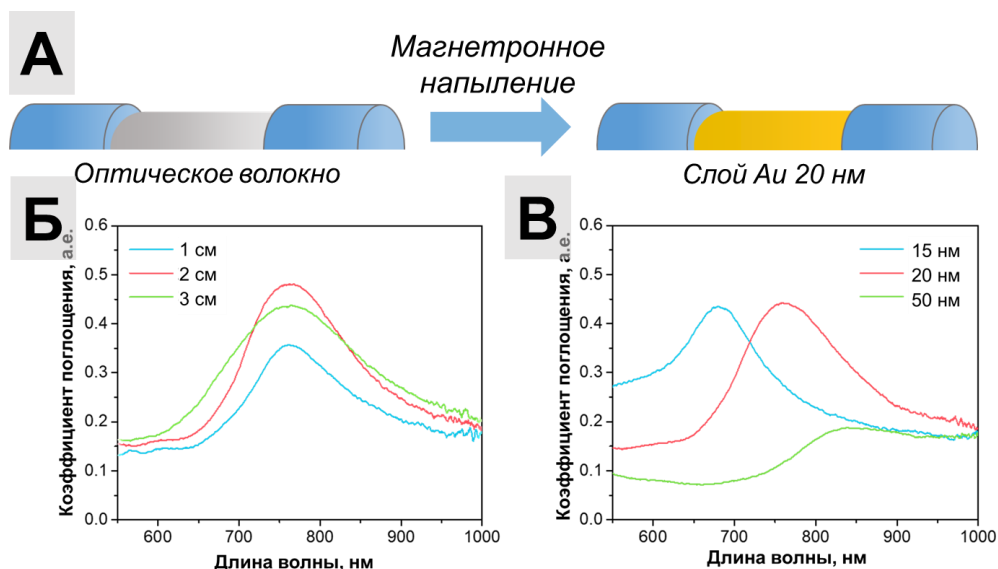


Рисунок 3.2 – А) Получение плазмон-активного материала на основе оптического волокна. Б) Спектры поглощения оптического волокна с варьируемой длиной пленки Au; В) Спектры поглощения оптического волокна с варьируемой толщиной пленки Au.

Морфология покрытия была исследована методом СЭМ, который подтвердил формирование однородного слоя металла (Рисунок 3.3). Согласно данным, СЭМ-ЭДС на поверхности обнаруживается Au, а также С и О, что характерно для метода магнетронного напыления.

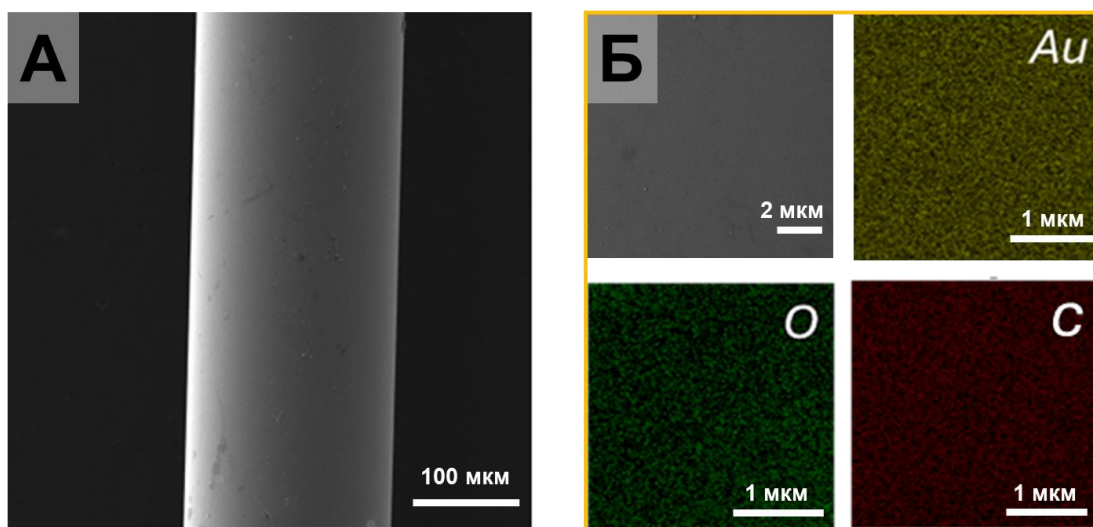


Рисунок 3.3 – А) СЭМ-изображения оптического волокна с тонким слоем Au; Б) Элементные карты Au, C, O.

Следует отметить, что площадь поверхности модифицированного Au волокна как самостоятельного плазмонного объекта ограничена, что затрудняет проведение развернутых кинетических исследований. По этой причине система использовалась прежде всего для оценки плазмонной активности материала и селективности ПИ. В данном случае диарилиодониевые соли являются удобными субстратами, так как известно, что при ПИ происходит гомолиз C-I связи, образуя радикалы, ковалентно прививающиеся к поверхности Au [207]. Более того, структура данных радикалов может быть изучена с использованием метода РФЭС с высокой прецизионностью, что позволит судить о протекании реакции. Более того, изменение в локализации ППР позволяют проводить мониторинг реакций, пусть и с точностью, недостаточной для построения кинетических кривых.

Таким образом, мы решили использовать в качестве модельного субстрата 3-(трифторметил)фенил(4-(β-D-глюкопиранозилокси)фенил)иодоний тозилат (GlyIS). Использование столь лабильного субстрата, содержащего малостабильную гликозидную группу, позволит оценить селективность протекания реакции и 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 mM) в смеси метанол : вода (2:1). При облучении инициировался гомолиз C-I связи с образованием арильного радикала, который ковалентно прививался к поверхности Au (Схема 3.1). Очевидно, что важнейшей задачей в рамках нашего исследования являлось изучение химической структуры и состава привитых слоев, позволяющее оценить селективность гомолиза связей C-I. Изначально, согласно ранее опубликованным данным [207], мы предполагаем, что гомолиз должен идти преимущественно с образованием гликозид-содержащего арильного радикала.

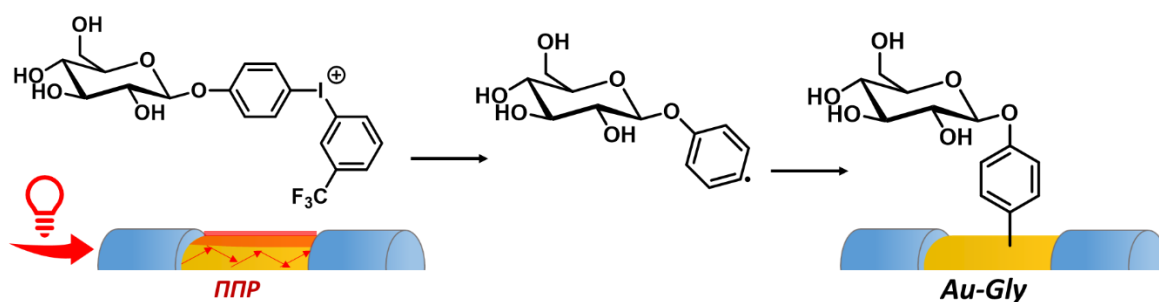


Схема 3.1 – Плазмон-иницируемая реакция гомолиза C-I связи в 3-(трифторметил)фенил(4-(β-D-глюкопиранозилокси)фенил)иодоний тозилате.

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 3.4А).

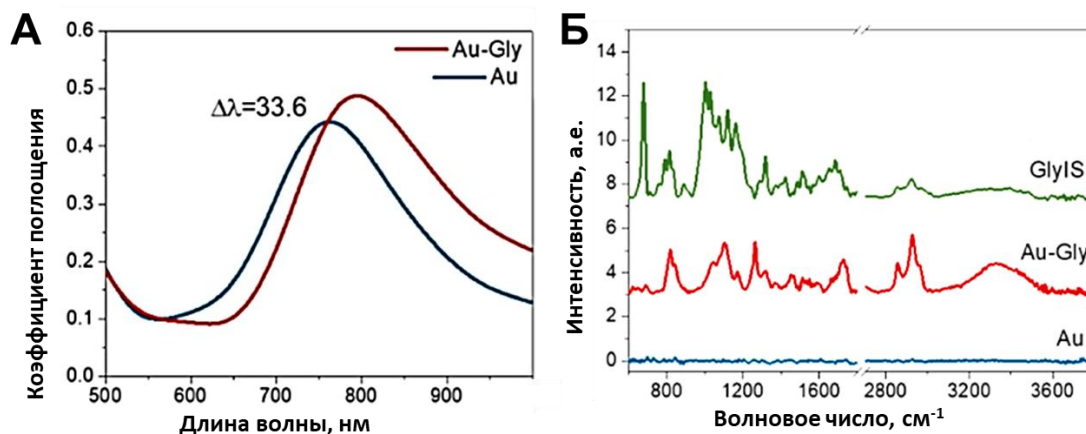


Рисунок 3.4 – А) Спектры поглощения до и после модификации поверхности Au; Б) ИК-спектры исходного Au, Gly-IS и после прививки Au-Gly.

В ИК-спектре исходного Au-покрытого волокна характеристические полосы отсутствуют, тогда как после проведения реакции (Au-Gly) появляются сигналы, соответствующие функциональным группам привитого фрагмента. Наблюдаются полосы при 617 и 1575 см^{-1} относимые к деформационным колебаниям C-C связи ароматического кольца, сигналы при 709, 881, 966, 1447 и 2931 см^{-1} соответствуют колебаниям C-H, полоса при 933 см^{-1} характерна для валентных колебаний C-O-C, а также полосы при 1025 и 1085 см^{-1} , относимые к C-O колебаниям. В области 3190-3300 см^{-1} наблюдается широкая полоса валентных колебаний -ОН групп (Рисунок 3.4Б).

Результаты РФЭС анализа, представленные на рисунке 3.5, выявили высокую селективность процесса. В обзорном спектре и спектрах высокого разрешения в области C1s и F1s отсутствуют сигналы, соответствующие фторсодержащим фрагментам GlyIS (Рисунок 3.5Б, В), что указывает на образование и прививку гликозид-содержащего радикала при ПИ.

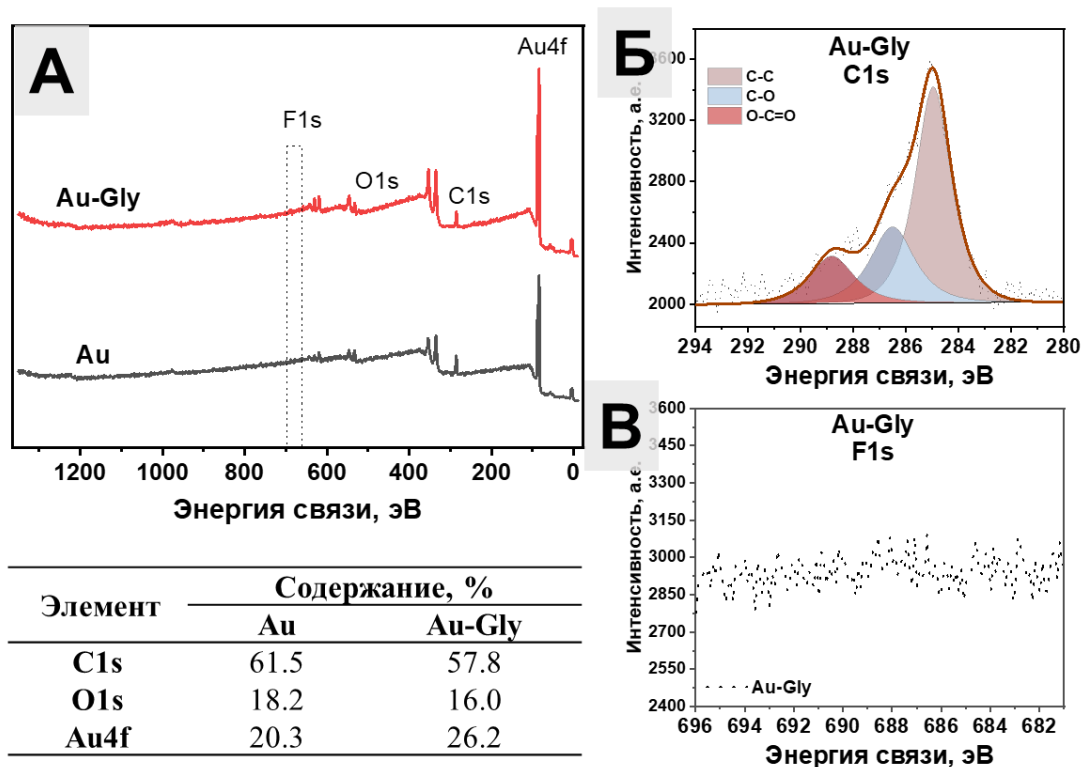


Рисунок 3.5 – РФЭС исследование поверхности. А) Обзорный спектр и элементный состав для Au и Au-Gly; Б) Спектр высокого разрешения в области C1s для Au-Gly; В) Спектр высокого разрешения в области F1s для Au-Gly.

Для дополнительного подтверждения присутствия гликозидных групп поверхность AuGly обрабатывали β -глюкозидазой (Схема 3.2), инициирующей разрыв C-O связи с высвобождением сахарного фрагмента и образованием фенольной группы на поверхности [10.1021/ar4001313].

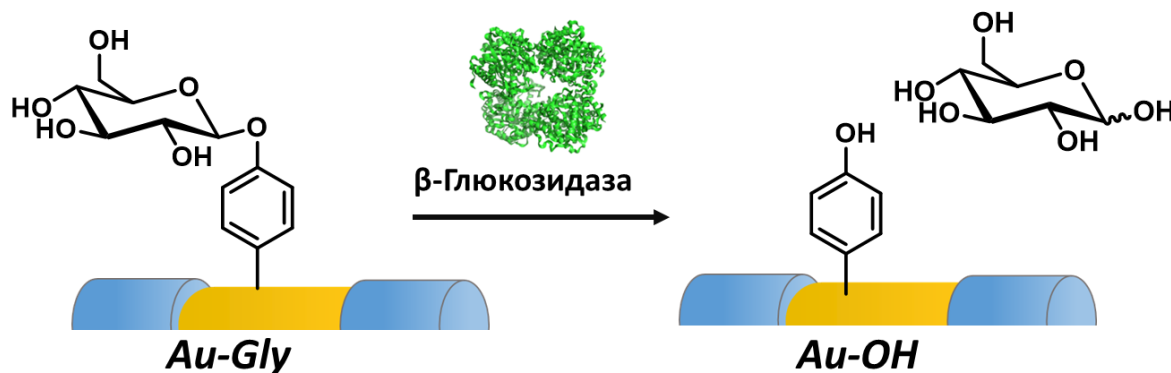


Схема 3.2 – Расщепление гликозидной связи под действием β -глюкозидазы

После ферментативного воздействия (25°C , 20 минут, $\text{pH}=6$) поверхностные изменения исследовали несколькими методами. Атомно-силовая микроскопия (Рисунок 3.6) позволила выявить, что исходная толщина слоя Au (20 нм) увеличивается до 40 нм вследствие прививки гликозид-содержащего органического слоя. После воздействия фермента толщина уменьшается

до 25 нм, что свидетельствует об удалении гликозидной группы и сохранения фенольной группы на поверхности материала.

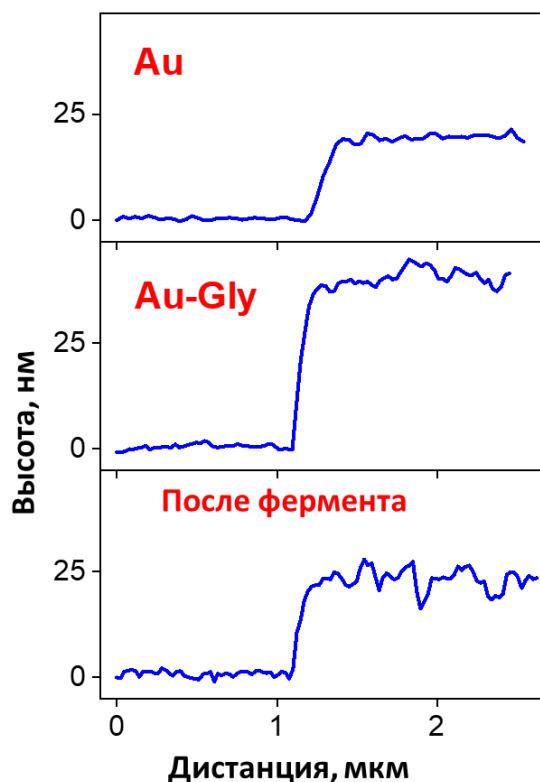


Рисунок 3.6 – Изменение толщины слоя до и после воздействия фермента, определенное методом АСМ.

Изменения наблюдались и в ИК-спектрах, в частности после обработки β -глюкозидазой большинство полос, относящихся к гликозидной группе, исчезают (Рисунок 3.7А). При этом сохраняются сигналы, характерные для фенольного фрагмента. Более того, мы не фиксировали сорбции фермента на поверхности.

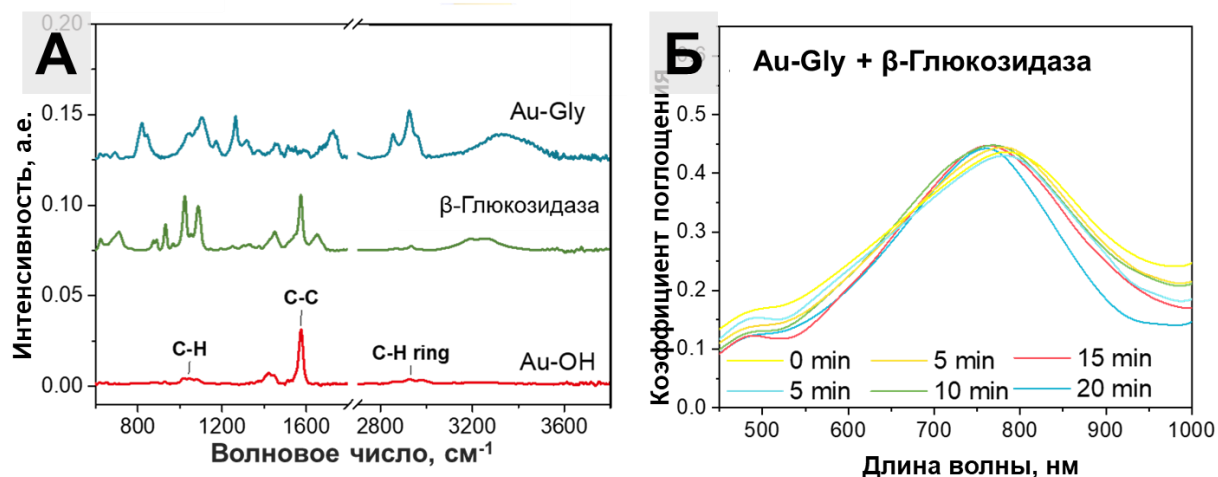


Рисунок 3.7 – А) ИК-спектры Au-Gly, β -глюкозидазы и Au-OH; Б) Спектры поглощения Au-Gly при воздействии фермента.

Дополнительно на спектрах поглощения также наблюдается изменение положения ППР (Рисунок 3.7Б) в зависимости от времени воздействия фермента на Au-Gly, что указывает на чувствительность системы к изменению поверхностного слоя. Таким образом, модифицированное оптическое волокно демонстрирует не только плазмонную активность, но и сенсорные свойства, что позволяет регистрировать ферментативную активность по оптическому отклику (Приложение Б).

Глава 3.2. Плазмон-активные микрофлюидные платформы на основе вторичного полиэтилентерефталата

Логичным этапом развития методов получения плазмон-активных элементов для реакторных систем является переход к микрофлюидным платформам, обеспечивающим управляемый массообмен, воспроизводимость условий и возможность модульного масштабирования [208]. В отличие от статистических систем, микрофлюидные технологии позволяют точно контролировать время контакта реагентов с плазмон-активным элементом, градиенты концентраций и распределение излучения в реакционном объеме, что особенно важно при изучении плазмон-инициируемых процессов, чувствительным к локальным параметрам среды. Кроме того, такие проточные системы открывают перспективы интеграции отдельных плазмонных элементов в непрерывные технологические схемы.

Однако создание микрофлюидных платформ с интегрированными плазмон-активными компонентами остается технологически сложной задачей. Традиционные подходы [209], основанные на литографии, методах осаждения и многостадийной сборке необходимых элементов, требуют дорогостоящего оборудования, использования ультранизких помещений и высокой точности на каждом этапе. Дополнительным ограничением являются затраты, связанные не только с внедрением благородных металлов, но и с реагентами и инфраструктурой. В совокупности это усложняет масштабирование и снижает технологическую привлекательность подобных решений. Таким образом, дизайн плазмон-активных микрофлюидных элементов представляет собой важную задачу для физической химии.

Альтернативный подход был предложен в рамках сформулированной нами концепции «функционального апсайклинга» [210], предполагающей модификацию поверхности полимерных отходов с формированием новых функциональных материалов с добавленной стоимостью. Такой подход позволяет совместить задачи создания высокотехнологичных систем и переработки вторичных ресурсов.

В нашей группе ранее был получен гибридный материал, представляющий собой пластины ПЭТ с иммобилизованным на поверхности слоем метал-органического координационного полимера UiO-66 (PET@UiO-66), который подвергался лазерной обработке, приводящей к структурным и химическим трансформациям и образованию новой графеноподобной фазы [211]. При воздействии лазерного облучения происходит локальная карбонизация МОК и контролируемое структурирование поверхности, что позволило сформировать функциональные сенсорные элементы [211]. Принципиальным преимуществом данного метода является возможность пространственно-управляемой модификации без применения сложных литографических процедур и многостадийной постобработки.

С другой стороны, лазерное воздействие может быть использовано для восстановления наноструктур Au и Ag из соответствующих прекурсоров [212], что открывает возможность локального формирования плазмон-активных центров непосредственно на поверхности подложки.

Объединение этих направлений представляется естественным шагом, включающим использование лазерной обработки для одновременного формирования микроканалов, восстановления плазмон-активных НЧ и их интеграцию в структуру вторичного ПЭТ. Такой подход позволяет сократить число стадий синтеза, отказаться от дорогостоящей литографии и реализовать процесс в условиях, не требующих ультрачистой среды.

Применение в качестве подложки вторичного ПЭТ дополнительно усиливает прикладную значимость предлагаемого метода. Помимо снижения стоимости, реализуется стратегия устойчивого развития, в частности переработка полимерных отходов с формированием высокотехнологичных функциональных материалов. В этом контексте вторичный полимер становится не просто носителем, а основой для создания плазмон-активных микрофлюидных платформ, сочетающих экологичность масштабируемость и технологическую гибкость.

3.2.1. Разработка метода лазер-опосредованного восстановления Au НЧ на поверхности модифицированного ПЭТ

В качестве подложки мы использовали ПЭТ, функционализированный металл-органическим каркасом (МОК) на основе Zr и терефталевой кислоты (UiO-66) [211]. Мы предположили, что схема получения предлагаемого плазмон-активного элемента должна включать в себя следующие стадии (рисунок 3.8):

- (i) Синтез исходной подложки PET@UiO-66 по ранее опубликованной методике [211];
- (ii) Внедрение прекурсора HAuCl_4 в поры UiO-66 ($\text{PET@UiO-66@Au}^{3+}$);
- (iii) Восстановление Au НЧ на поверхности подложки при лазерной обработке с образованием плазмон-активного гибридного материала PET@Au.



Рисунок 3.8 – Предлагаемая схема метода лазер-опосредованного восстановления Au НЧ на поверхности PET@UiO-66

Ключевым параметром для дальнейшей интеграции материала в микрофлюидные платформы является гомогенное распределение Au НЧ по всей поверхности подложки. Предварительно был проведен эксперимент по определению времени вымачивания PET@UiO-66, при котором будет сорбироваться максимальное количество прекурсора. Для этого оценивали изменение концентрации раствора HAuCl_4 в течение времени вымачивания PET@UiO-66 (Рисунок 3.9) методом ЭСП. Согласно полученным результатам, концентрация прекурсора снижается в течение 2 часов, после чего остается неизменной. Таким образом, в последующих этапах исследования для оптимизации параметров лазерного облучения время вымачивания составило 3 часа.

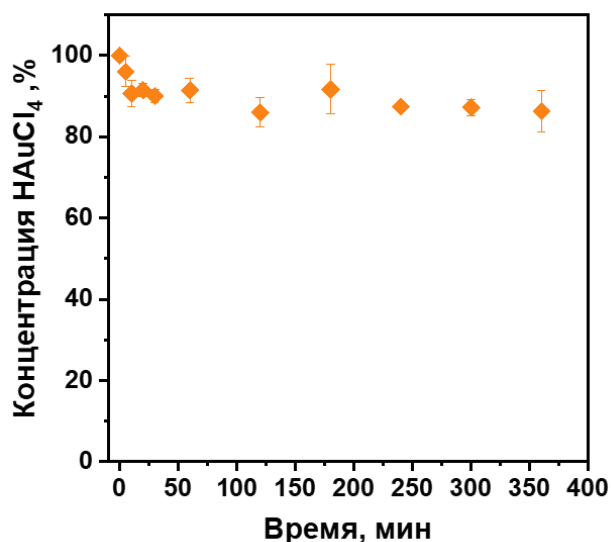


Рисунок 3.9 – Изменение концентрации прекурсора со временем вымачивания PET@UiO-66

Оптимизацию мощности и скорости лазерной обработки проводили по методу Нелдера-Мида [213]. В качестве дескриптора использовали интегральную площадь плазмонного пика при 550 нм в спектрах поглощения (Рисунок 3.10А), отражающую эффективность формирования Au НЧ, а также, опосредовано, равномерность их распределения. Так, по данным параметрам максимально эффективное восстановление на листе ПЭТ (2×2 см²) было достигнуто при использовании следующих параметров лазера: мощность 645 мВт и скорость 6.2 мм/с (Рисунок 3.10Б).

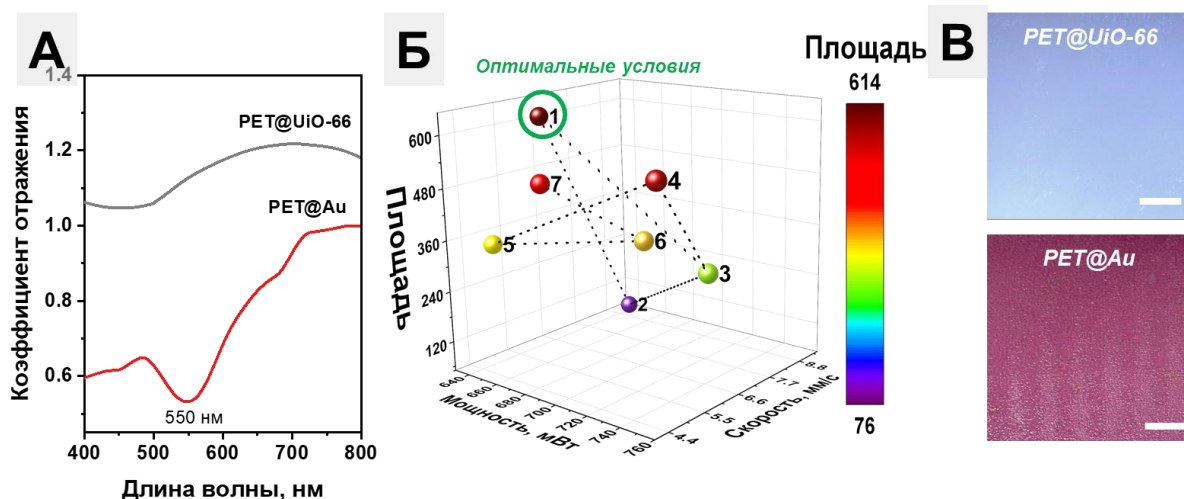


Рисунок 3.10– Оптимизация метода лазер-опосредованного восстановления Au НЧ на поверхности PET@UiO-66. А) Спектры поглощения PET@UiO-66 и PET@Au; Б) Зависимость интегральной площади сигнала плазмонного резонанса от параметров лазерной обработки, представленная в виде трехмерной поверхности согласно методу Нелдера-Мида; В) Оптические изображения (i) PET@UiO-66 и (ii) PET@Au

Дополнительно гомогенность распределения Au НЧ оценивали на макроскопическом уровне по оптическим изображениям (Рисунок 3.10В). Поскольку изменение цвета поверхности от белого к розовому связано с образованием Au НЧ, то этот факт был использован нами для оценки распределения НЧ. В частности, среднеквадратичное значение яркости пикселей (RMS) может быть использовано как количественный параметр однородности. Так, полученное значение $RMS=0.1$ указывает на низкую вариацию интенсивности окраски и, следовательно, на высокую степень гомогенного распределения Au НЧ на поверхности полимерной подложки (Рисунок 3.10В).

Для подтверждения необходимости слоя UiO-66 были проведены контрольные эксперименты с гидролизированным ПЭТ (PET-H) без слоя МОК. В таком случае прекурсор $HAuCl_4$ распределяется по поверхности неравномерно, что подтверждается наличием низкоинтенсивного уширенного плазмонного пика 560 – 650 нм на спектре поглощения (Рисунок 3.11).

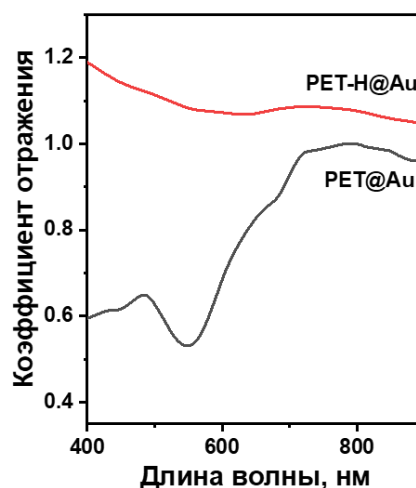


Рисунок 3.11 – Спектры поглощения PET-H@Au и PET@Au.

Более того, на изображениях оптического микроскопа наблюдалось локализованное образование Au НЧ на отдельных участках поверхности полимера, в частности в угловой зоне (Рисунок 3.12).

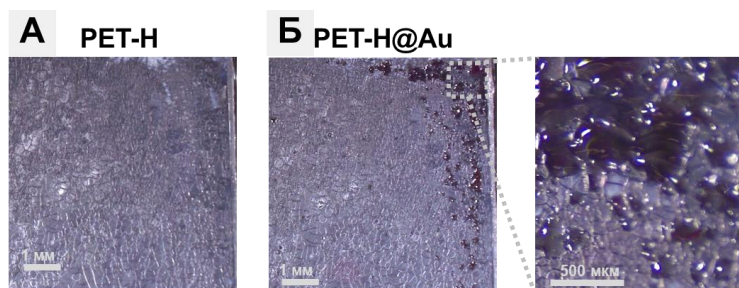


Рисунок 3.12 – Изображения, полученные методом оптической микроскопии: А) гидролизированного ПЭТ PET-H и Б) PET-H@Au

Таким образом, наличие UiO-66 на поверхности ПЭТ является критичным фактором, обеспечивающим равномерную сорбцию прекурсора и последующее гомогенное распределение восстановленных Au НЧ.

3.2.2 Исследование структурных свойств плазмон-активного материала PET@Au

Комплексное исследование структурных свойств полученного материала PET@Au позволило выявить физико-химические превращения, происходящие при лазерном воздействии. В первую очередь, однородное распределение Au и Zr по поверхности полимера было подтверждено методом СЭМ-ЭДС (Рисунок 3.13А-Б). При этом 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 3.13В). Данные результаты могут быть объяснены фототермическими эффектами лазерного облучения [214], которое 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 3.13Г). Подобное внедрение НЧ, вызванное лазер-индуцированными фототермическими эффектами, наблюдалось и ранее в системах полимер–металл [215,216], в том числе и в работах нашей группы [211,217]. Средний размер восстановленных Au НЧ составил 5.4 ± 0.1 нм (Рисунок 3.13Д), подтвержденный методом сканирующей трансмиссионной микроскопии (СТЭМ).

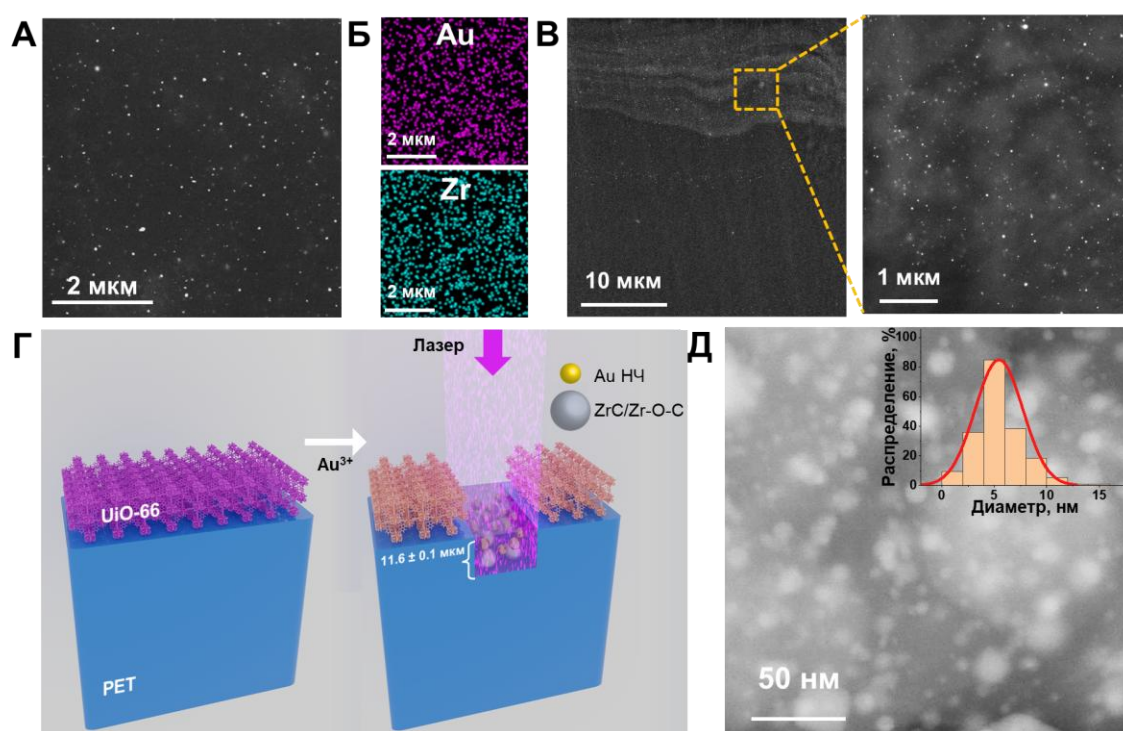


Рисунок 3.13 – Исследование морфологии и структуры PET@Au

- А) СЭМ изображение поверхности PET@Au; Б) Карты распределения элементов Au и Zr, полученные методом ЭДС; В) СЭМ изображения поперечного сечения PET@Au; Г) Иллюстрация лазер-опосредованного восстановления Au НЧ на поверхности PET@UiO-66; Д) СПЭМ изображение, совмещенное с графиком распределения размера Au НЧ

Образование кристаллической фазы металлического Au^0 было подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА). Так, после лазерной обработки $\text{PET@UiO-66@Au}^{3+}$ (PET@Au) 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 3.14А) [218–221].

С целью оценки изменений химического состояния элементов в ходе лазер-индуцированного восстановления AuCl_4^- до Au^0 использовали метод РФЭС (Рисунок 3.14Б–Е). Таким образом были изучены химические состояния поверхностей 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. В случае лазерной обработки PET@UiO-66 происходит карбонизация МОК с образованием графеноподобных структур (PET@C). Следует отметить, что при лазерной обработке полимер расплавляется, образуя тонкую поверхностную пленку, поэтому в исходных спектрах наблюдались элементный состав и химические состояния, соответствующие PET (Приложение В). В связи с этим РФЭС-анализ состояния элементов проводили в режиме профилирования, который подразумевает послойное травление поверхности моноатомной ионной пушкой, позволяя определить химическое состояние Au и Zr .

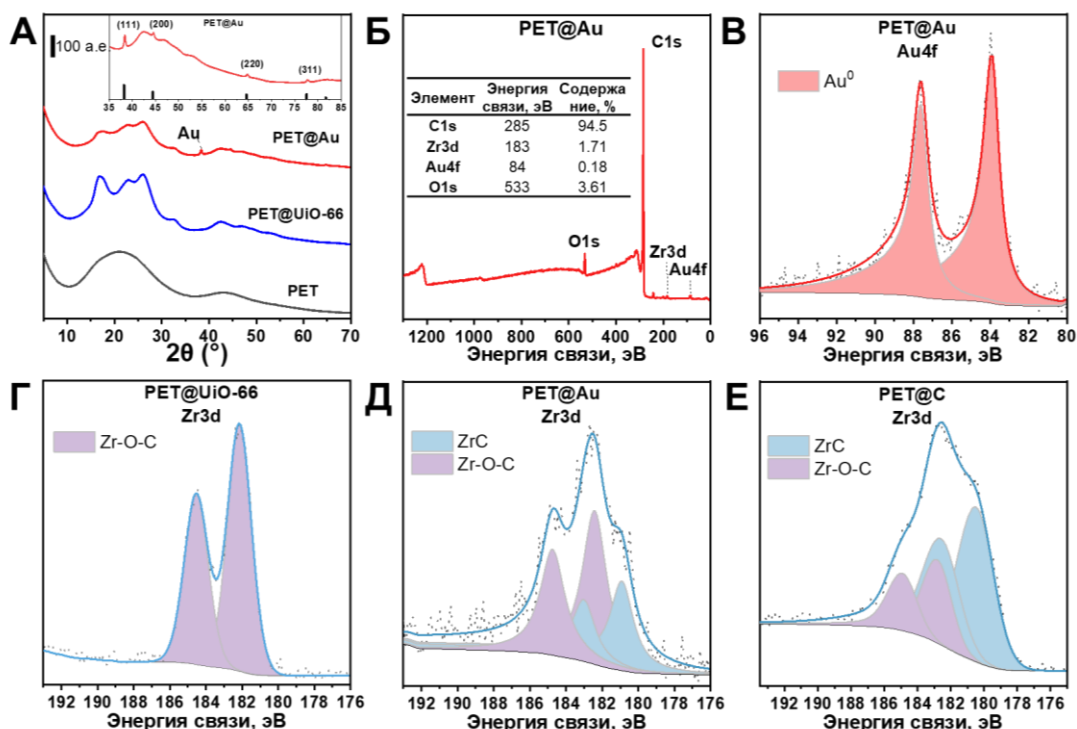


Рисунок 3.14 – Исследование фазового состава и химического состояния PET@Au методами РФА и РФЭС. А) Дифрактограммы PET, PET@UiO-66 и PET@Au ; Б) Обзорный спектр и элементный состав поверхности PET@Au , полученный методом РФЭС; В) Спектр высокого разрешения в области $\text{Au}4f$ поверхности PET@Au ; Г) Спектр высокого разрешения в области $\text{Zr}3d$ для PET@UiO-66 ; Д) Спектр высокого разрешения в области $\text{Zr}3d$ для PET@Au ; Е) Спектр высокого разрешения в области $\text{Zr}3d$ для PET@C ;

Согласно обзорному спектру PET@Au (Рисунок 3.14Б) на исследованной глубине присутствуют все ожидаемые элементы, в частности O1s при 533 эВ, C1s при 285 эВ, Zr3d при 183 эВ и Au4f при 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 (Au4f_{7/2}) и 87.5 эВ (Au4f_{5/2}), что соответствует состоянию Au⁰ [222], что подтверждает образование НЧ при лазерной обработке (Рисунок 3.14В).

В свою очередь, анализ области Zr3d позволил определить трансформации, происходящие с UiO-66 во время лазерной обработки, как в присутствии, так и отсутствии Au. В частности, на спектре PET@UiO-66 до лазерной обработки (Рисунок 3.14Г) присутствует один дублет при 182.5 (184.8) эВ, соответствующий состоянию Zr в МОК (Zr-O-C) [223]. После лазерной обработки (Рисунки 3.14Д-Е) наблюдалось появление второго дублета при 180.8 (182.8) эВ [223], характерного образованию суб-оксида и/или карбида циркония (Zr-C) при карбонизации UiO-66. Сравнение с контрольным образцом PET@C (Рисунок 3.14Е) 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.

Количественный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой установил низкое содержание золота в PET@Au равное 0.6 нг/мм², а учитывая стандартный размер образца 1×2 см² итоговое содержание Au НЧ составляет 30.5 нг.

3.2.3 Плазмонная активность и стабильность PET@Au

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 TON, TOF и кажущейся квантовый выход (AQY) с литературными данными [224].

Реакцию проводили при облучении светом с длиной волны 530 нм, близкой к максимуму ППП материала PET@Au (550 нм). Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 3.15А. 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 участвуют 30.5 нг Au НЧ, то есть $5 \cdot 10^{-11}$ моль. После 60 минут облучения в присутствии PET@Au наблюдалось снижение концентрации МС на 33% (Рисунок 3.15В).

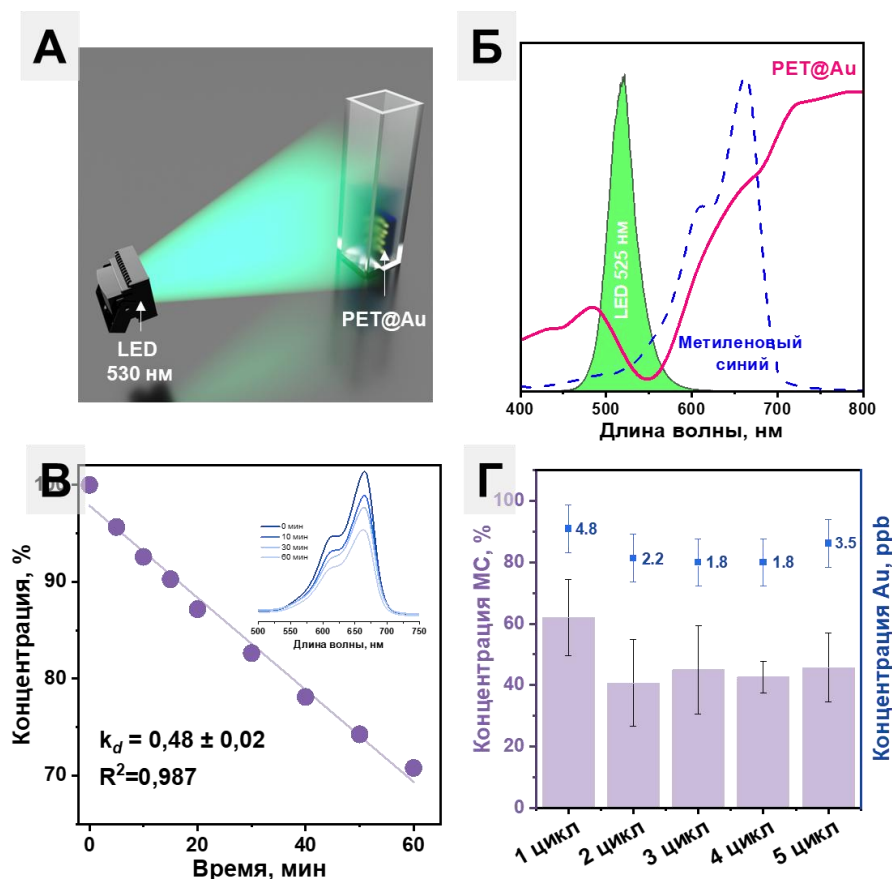


Рисунок 3.15 – Исследования плазмонной активности PET@Au

А) Совмещенные спектры поглощения красителя МС, отражения PET@Au и светодиода 530 нм; Б) Схематическая иллюстрация установки для проведения плазмон-инициируемой реакции деградации МС; В) Кинетическая кривая реакции деградации красителя МС в присутствии PET@Au, совмещенная со спектрами МС после 0, 10, 30, 60 минут облучения; Г) 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 оборотов (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 НС (Таблица №3.1). Таким образом, даже при ультранизком содержании золота материал PET@Au демонстрирует высокую эффективность в реакции деградации МС. AQY составил 1.56·10⁻⁵ %, что также превосходит значения, опубликованных для сопоставимых систем, и свидетельствует о высокой эффективности использования фотонов.

Таблица №3.1. Сравнение параметров TON, TOF и AQY фото- и плазмон-активными системами в реакции деградации МС

Материал	Источник света	Мощность	TON	TOF, с ⁻¹	AQY, %	Источник
TiO ₂	Хе лампа	150 Вт	0.4·10 ⁻³	0.5·10 ⁻⁷	1.07·10 ⁻¹⁰	[224]
TiO ₂ (Nb:N)	Хе лампа	150 Вт	9.7 10 ⁻³	1.3 10 ⁻⁵	2.48·10 ⁻¹⁰	[224]
ZnO НЧ	Симулятор солнечного света	14.6 мВт/см ²	5.43 10 ⁻³	1.5 10 ⁻⁶	1.93·10 ⁻¹⁰	[225]
Bi ₂ SbVO ₇	Хе лампа	300 Вт	1	1.54 10 ⁻⁵	3.93·10 ⁻¹⁰	[226]
Au НЧ на гидроксиапатите	Хе лампа	10 Вт	7.23	2.23 10 ⁻⁴	1.2·10 ⁻¹¹	[227]
Ag НЧ	Солнечное излучение	86 ± 17 мВт/см ²	476	0.05	5.15·10 ⁻⁷	[228]
Au НЧ	Солнечное излучение	н.д.	0.02	3.7 10 ⁻⁶	3.89·10 ⁻⁶	[229]
PET@Au	LED 530 нм	130.8 мВт/см²	132	0.04	1.56·10⁻⁵	Данное исследование

н.д. – нет данных

Дополнительно нами была оценена стабильность полученного материала в пяти последовательных циклах деградации МС не наблюдалось снижение активности (Рисунок 3.15Г). Анализ растворов МС после реакции методом ИСП-МС показал содержание золота на уровне следовых концентраций (2-5 ppb), что указывает на отсутствие значимого вымывания Au НЧ в реакционный объем.

3.2.4. Апробация концепции лазер-опосредованного восстановления Au НЧ и формирования каналов для микрофлюидных реакторов

Следующим этапом стала апробация разработанного нами метода для *in situ* лазер-опосредованного восстановления Au НЧ с одновременным формированием микрофлюидных каналов на поверхности подложки (Рисунок 3.16А). Лазерная обработка позволила структурировать каналы различной геометрии любой сложности на поверхности полимера (Рисунки 3.16Г). Исследование методом СЭМ (Рисунок 3.16Б-В) показало, что полученные каналы имеют ширину 160 ± 13 мкм и достигают в глубину до 6 мкм.

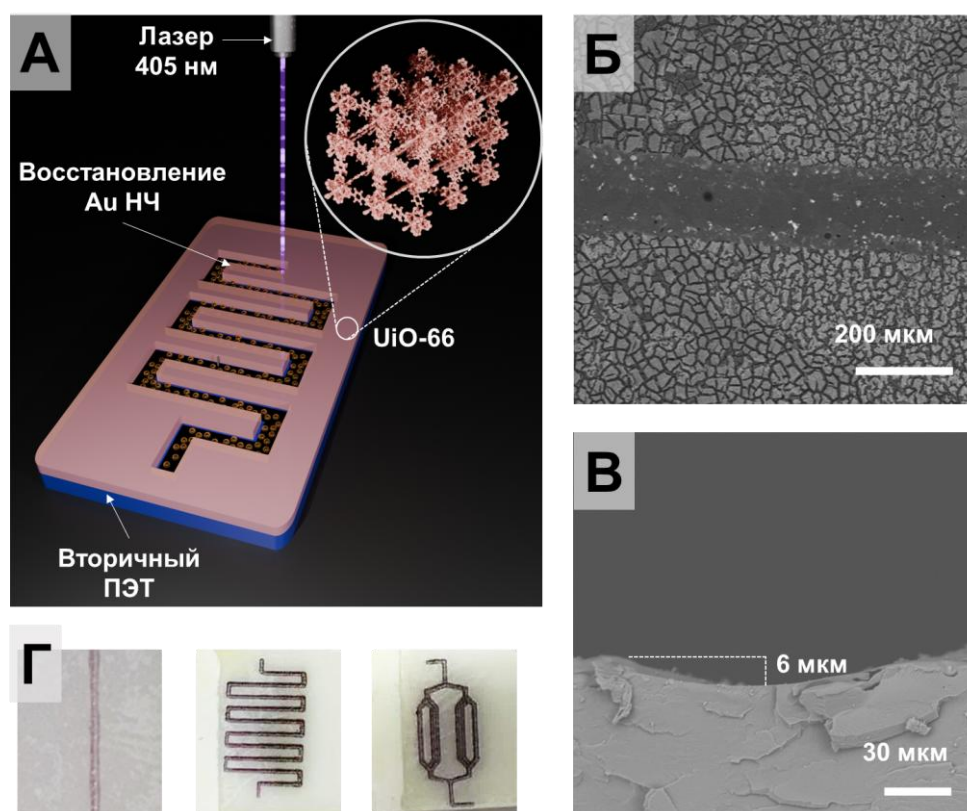


Рисунок 3.16 – Апробация концепции *in situ* лазер-опосредованного восстановления Au НЧ и формирования каналов для микрофлюидных реакторов.

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.

Глава 4. Экспериментальная часть

Все органические реагенты и растворители приобретались у коммерческих поставщиков (Sigma-Aldrich, TCI и др.) и использовались в готовом виде без дополнительной очистки. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре SPECORD250+ (Analytik Jena, Германия). Спектры диффузионного отражения твердых образцов были записаны на том же приборе, оснащенном интегрирующей сферой, в качестве стандарта отражения использовали политетрафторэтилен. Спектры поглощения материала на основе оптического волокна регистрировали на спектрометре HR2000 (Ocean Optics, Нидерланды).

ИК-спектры регистрировались на спектрометре Nicolet iS5. Спектры КР измеряли на портативном спектрометре Renishaw in Via (мощность лазера 1.5 мВт) с длиной волны лазера 633 нм. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Nicolet iS5. Дифрактограммы были записаны на приборе Malvern PANalytical.

Элементный состав и химическое состояние поверхности были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). РФЭС проводили с использованием спектрометра NEXSA (Thermo Fisher Scientific, США) с монохроматизированным источником рентгеновского излучения Al K α , работающим при 1486.6 эВ. Для определения элементного состава были сняты обзорные спектры с энергией пропускания 200 эВ и разрешением в 1 эВ. Для определения химического состояния элементов были получены спектры высокого разрешения, энергия пропускания которых составила 50 эВ с разрешением 0.1 эВ. Для профилирования поверхности PET@Au и PET@C использовали моноатомную пушку с энергией 4000 эВ.

Сканирующая электронная микроскопия была проведена с использованием микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan). Прибор был оснащен энергодисперсионным рентгеновским спектро스코пом Oxford Instrument Ultim Max 40. Образцы на основе оптического волокна исследовались на приборе LYRA3 GMU (Tescan), а на основе PET – Merlin (Zeiss). Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на микроскопе Philips CM 12. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия была проведена в режиме темного поля на приборе Tecnai G2 F20 (FEI/Thermo Fisher Scientific). Оптические изображения снимали на микроскопе Leica S9i. Атомно-силовая микроскопия проводилась на приборе Icon (Bruker).

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с помощью анализатора Q600 Simultaneous TGA-DTA-DSC (TA Instruments) в открытом платиновом тигле в атмосфере сухого аргона с использованием приблизительно 10 мг образца (скорость потока 100 мл/мин, от температуры окружающей среды до 800°C, скорость нагрева 10°C/мин). Перед анализом все образцы высушивались до постоянной массы при 80°C в атмосфере сухого аргона. Запись спектров ЭПР проводилась на приборе X-диапазона SPINSCAN X (Adani), резонатор которого оснащен термоконтроллером и оптическим кабелем BVT-2000. ЭПР-спектры регистрировались

при следующих параметрах: амплитуда модуляции – 200 мкТ; ширина развертки – 12 мТ; постоянная времени – 38 мс; время развертки – 100 с; мощность – 0.285 мВт. Элементный анализ проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies).

4.1 Плазмон-инициируемые реакции азосочетания п-нитротииофенолов и гомолиз алкоксиаминов

Синтез наночастиц золота. Сферические наночастицы золота размером 10-20 нм были получены методом Туркевича [188]. В круглодонную колбу к 100 мл кипящей воды были добавлены 1 мл водного раствора HAuCl_4 (0.025 М) и 2.5 мл раствора цитрата натрия (0.038 М). Нагревание смеси продолжалось в течение 10 мин, за это время цвет раствора становился темно-красным. После чего раствор охлаждали до комнатной температуры и использовали в готовом виде.

Модификация наночастиц золота п-нитротииофенолом. 40 мл свежеприготовленных наночастиц золота смешивали с 5 мл раствора п-нитротииофенола в этаноле (15 мМ) и инкубировали в течение 3 часов при постоянном перемешивании и комнатной температуре. Далее модифицированные наночастицы Au-NTP очищали от несвязанного п-нитротииофенола по следующей методики: наночастицы осаждали с помощью центрифугирования (6000 об/мин, 30 мин), супернатант удаляли и заменяли на чистый этанол, наночастицы диспергировали в ультразвуковой ванне. Для полного удаления п-нитротииофенола из системы процедуру промывки повторяли 5 раз. Очищенные наночастицы Au-NTP концентрировали в 50 мкл метанола и осаждали на поверхность пластины Si ($0.5 \times 0.5 \text{ см}^2$) капельным методом.

Реакция азосочетания п-нитротииофенола. Au-NTP на поверхности кремния облучали с использованием лазера (633 нм), встроенного в спектрометр комбинационного рассеяния Renishaw in Via. Облучение лазером с длиной волны 633 нм проводили с использованием разной плотности мощности лазера (10, 20, 40, 80 кВт/см²) и времени (0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 50, 60 секунд) в режиме картирования с площадью $250 \times 250 \text{ мкм}^2$ (2500 точек). После облучения спектры КР регистрировали при накоплении в течение 1 секунды и мощностью 3 кВт/см², чтобы избежать дополнительного образования продукта под воздействием лазера. Спектры КР были записаны пять раз для оценки стандартного отклонения в соответствии со следующим уравнением: $SD = \sqrt{\sum \left| \frac{x - \bar{x}}{N} \right|^2}$, где x – значение интенсивности сигнала КР, $\bar{x}$ – среднее значение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния и N=5.

Исследование влияния энергии пропускания на стабильность Au-S связи при РФЭС анализе. Для оценки стабильности монослоя тиолов в Au-NTP при воздействии рентгеновского излучения была проведена запись серии спектров с варьированием энергии пропускания (50, 60, 70, 80, 100 эВ). Анализ спектров высокого разрешения в области S2p показал, что при увеличении энергии пропускания выше 70 эВ появляются дополнительные компоненты, соответствующие окисленной (168 эВ) и десорбированной (164 эВ) серы (Рисунок 4.1). При 70, 80 и 100 эВ

содержание окисленной серы составило 26, 25, 30 %, тогда как доля десорбированной серы достигала 0, 18, 25 %.

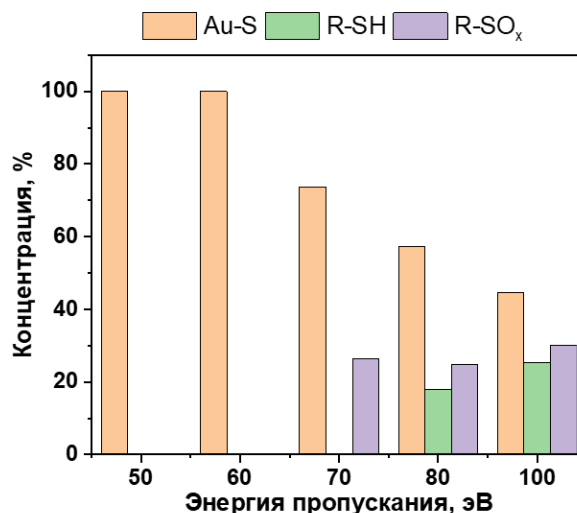


Рисунок 4.1– Изменение относительного содержания Au-S, S_{ox}, R-SH при энергиях пропускания 50, 60, 70, 80, 100 эВ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при повышенных значениях энергии пропускания происходит частичный разрыв связи Au-S в тиольном монослое. В связи с этим все РФЭС-исследования реакции азосочетания на поверхности Au-NTP проводили при энергии пропускания 50 эВ, которая не приводит к разрушению органического слоя на Au НЧ/

База данных РФЭС на основе литературных и экспериментальных данных.

Для корректного проведения кинетических исследований реакции азосочетания требуется точная идентификация химических состояний N, S и корректная деконволюция спектров. С этой целью, помимо анализа литературных данных о положениях энергий связи (Таблица №4.1), были исследованы контрольные образцы чистых соединений, содержащих функциональные группы. NO₂, NH₂, N=N.

Порошок PNTP использовали для подтверждения положений энергий связи несвязанного тиола (R-SH) с Au НЧ и нитрогруппы. Согласно полученным спектрам (Рисунок 4.2А, Б), R-SH в области S2p наблюдается при 164 эВ, а сигнал NO₂ в области N1s при 406 эВ.

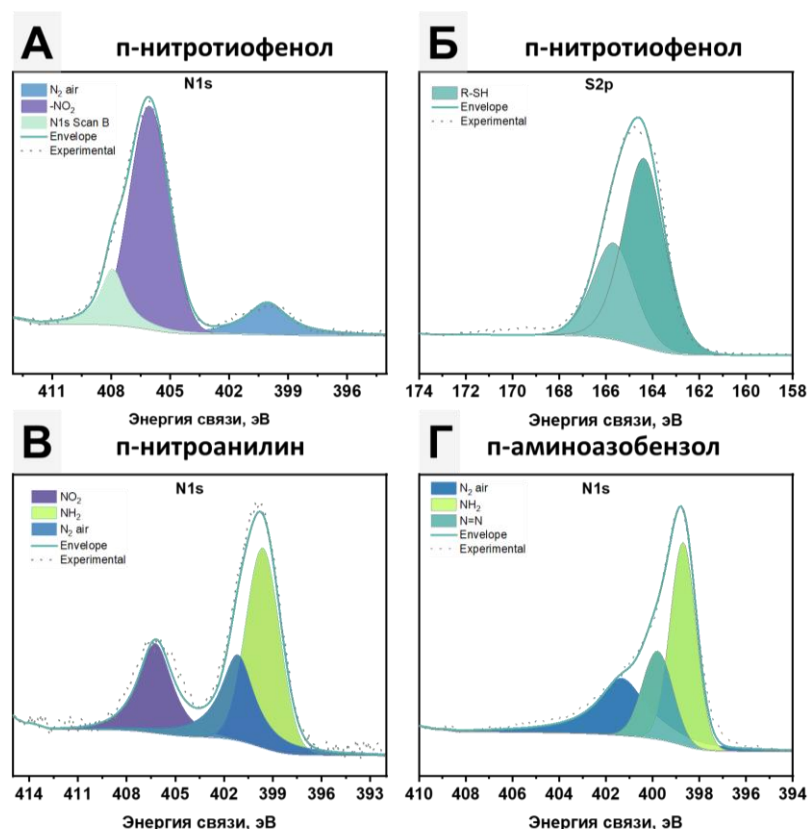


Рисунок 4.2 – РФЭС спектры контрольных образцов
 А) PNTp в области N1s; Б) PNTp в области S2p; В) п-нитроанилин (PNA) в области N1s;
 Г) п-аминоазобензол AAB в области N1s

Дополнительно положения энергий связи азотсодержащих функциональных групп NO_2 , NH_2 и $-\text{N}=\text{N}-$ были определены по спектрам п-нитроанилина (PNA) и п-аминоазобензола (AAB). Согласно спектрам (Рисунок 4.2 В, Г) энергия связи NO_2 находится при 406 эВ, NH_2 при 399 эВ и $\text{N}=\text{N}$ при 400 эВ.

Особое внимание было уделено сигналу при 401 эВ, наблюдаемому в области N1s у исходного субстрата Au-NTP, который не соответствует химическому состоянию азота в PNTp. Предполагается, что данный сигнал связан с сорбцией молекулярного азота на поверхности Au НЧ в транспортных линиях камеры спектрометра, где используется особо чистый N_2 (99.9999%). Подобный эффект был ранее описан в литературе [230,231]. Для подтверждения данного сигнала нами были проведены дополнительные измерения на очищенных Au НЧ, нанесенных на подложку Si, после продувки поверхности потоком аргона и азота. На спектрах высокого разрешения в области N1s для Au НЧ (Ar , N_2) также наблюдался компонент при 401 эВ, причем его интенсивность возрастала после продувки азота (Рисунок 4.3). При последующей обработке спектров N1s положение и площадь данного сигнала фиксировали и учитывали при деконволюции.

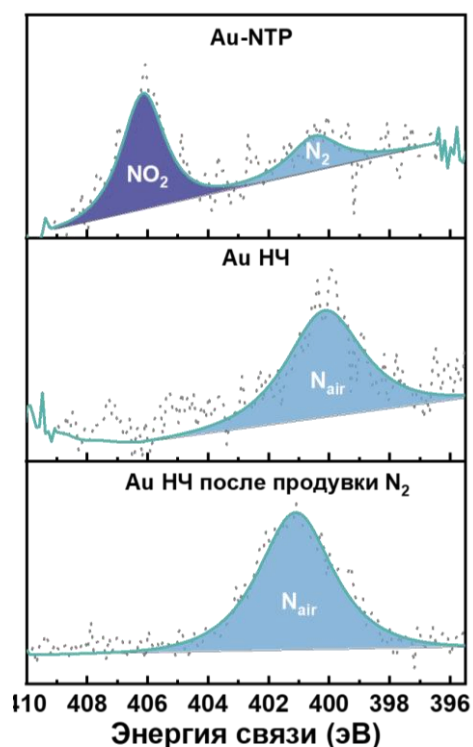


Рисунок 4.3 – Спектры высокого разрешения в области N1s для Au-NTP, Au НЧ и Au НЧ, продутых N₂.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа литературы была составлена сводная база значений энергий связи для химических состояний азота и серы, используемых при исследовании реакции азосочетания методом РФЭС, представленная в Таблице №4.1.

Таблица № 4.1. Значения энергий связи в областях N1s и S2p согласно экспериментальным и литературным данным

Связь	Энергия связи, эВ	Контрольный образец	Источник
NO ₂	406.4	PNTP, PNA	[187]
N ₂ (фон)	401.0	AuNPs, PNTTP	[230,232]
NH ₂	398.6	PNA, AAB	[187]
-N=N-	400.5	AAB	[231]
Au-S	162.5	Au-NTP	[233]
R-SH	164.4	PNTP	[233,234]
S _{ox}	168.7	-	[234]

Расчет поверхностной концентрации органического слоя на Au НЧ

Толщина слоя PNTP на поверхности Au НЧ была оценена по уменьшению интенсивности сигнала Au4f в РФЭС-спектрах после модификации поверхности. Для расчетов использовали компонент Au 4f_{7/2}. Снижение интенсивности сигнала объясняется появлением на поверхности НЧ органического слоя, что позволяет определить его толщину на основе изменения интенсивностей сигнала [235]. Толщина органического слоя была рассчитана согласно следующему уравнению:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{\lambda \sin \theta}} \quad (68)$$

где d – толщина органического слоя;

λ – средняя длина свободного пробега фотоэлектрона подложки в органическом слое;

θ – угол вылета фотоэлектронов относительно поверхности (90°);

I/I_0 – отношение интенсивностей Au4f_{7/2} до и после модификации.

Значение λ определяли по эмпирическому уравнению Seah and Dench. [235]

$$\lambda_k = \frac{A_n}{E_k^2} + \frac{B_n}{E_k^{1/2}} \quad (69)$$

где E_k – кинетическая энергия фотоэлектронов.

Для источника Al K α , $E_k = 1486.6 - E_B$, где E_B – энергия связи Au4f. Для органического покрытия $A_n = 49$ и $B_n = 0.11$. В данном случае λ выражается в мг/м², а энергия в эВ. Для перевода λ в нанометры рассчитанное значение (мг/м²) делили на плотность органического слоя, которая принималась равной 1.0 г/см³. Для Au4f_{7/2} было получено значение $\lambda_k = 4.12$ мг/м², что соответствовало толщине слоя PNTP равное 1.8 нм.

Поверхностную концентрацию PNTP на Au НЧ рассчитывали по следующему уравнению [22]:

$$\Gamma = \frac{\rho \cdot d}{M} \quad (70)$$

Согласно расчетам, поверхностная концентрация PNTP составила 9.5 моль/нм².

Реакция азосочетания при одновременном нагреве и лазерном облучении. Влияние нагрева на процесс азосочетания в спектрометре KP LabRam Aramis (Horiba, Япония) при дополнительном нагреве Au-NTP до 100 °С при облучении лазером с длиной волны 633 нм при плотности мощности 14 кВт/см² в течение 60 секунд. Спектры КР регистрировали при мощности 3 кВт/см² с использованием объектива 50× при времени накопления 1 с и 1 сканом.

Синтез алкоксиямина SG1-St. Алкоксиямин SG1-St был синтезирован согласно ранее опубликованной методике [128].

Гомолиз C-ON связи в SG1-St при облучении разными длинами волн. К 1.2 мл свежеприготовленной суспензии Au НЧ добавляли 0.3 мл раствора алкоксиямина SG1-St в

метаноле (0.1 мМ). Затем добавляли деионизованную воду до общего объема 3 мл. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом с длиной волны 530, 660 и 780 нм, расположенным на расстоянии 2 см.

Гомолиз C-ON связи в SG1-St при облучении разными мощностями. К 1.2 мл свежеприготовленной суспензии Au НЧ добавляли 0.3 мл раствора алкоксиамина SG1-St в метаноле (0.1 мМ). Затем добавляли деионизованную воду до общего объема 3 мл. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом с длиной волны 530 расположенным на расстоянии 2 см.

Кинетические исследования гомолиза SG1-St изучали методом ЭПР-спектроскопии. Количественный анализ проводили с использованием внешнего стандарта нитроксида SG1.

Квантовый выход (QY) рассчитывали согласно:

$$QY = \frac{C_{product} \cdot V \cdot N_a \cdot c \cdot h}{\Delta t \cdot P_{LED} \cdot \lambda} \cdot 100\% \quad (71)$$

где C_{prod} – концентрация нитроксида; V – объем образца, л; N_a – число Авогадро; h – постоянная Планка, Дж·с; c – скорость света, м/с; Δt – время облучения, с; λ – длина волны светодиода, м; и P_{LED} – плотность мощности облучения, Вт/м².

Для анализа природы плазмон-инициируемого процесса гомолиза AA экспериментальные данные аппроксимировали модифицированным уравнением Аррениуса:

$$k_d = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot (T_0 + C \cdot I)}\right) \quad (72),$$

где k_d – константа скорости гомолиза, с⁻¹; A – предэкспоненциальный множитель (для гомолиза C-ON связи AA $2.4 \cdot 10^{14}$ с⁻¹[204,236]); E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж·К⁻¹·моль⁻¹); T – температура реакции (298 К); C – коэффициент нагрева, см²·мВт⁻¹; I – плотность мощности облучения, кВт·см⁻¹. Аппроксимацию проводили с фиксированным значением A , в то время как E_a и C использовались в качестве свободных параметров.

4.2 Дизайн и оценка плазмонной активности оптического волокна с тонкой пленкой золота

Получение плазмон-активного материала на основе оптического волокна.

Многомодовые оптические волокна типа plastic-clad silica (PCS) были приобретены у компании CeramOptec (Германия) с диаметром кварцевого сердечника 200 мкм и диаметром оболочки/буфера 230/500 мкм. С оптического волокна на участке длиной 2 см термически удаляли защитную оболочку, после чего оголенную сердцевину последовательно промывали деионизованной водой, ацетоном и метанолом. На очищенную поверхность наносили тонкую пленку золота толщиной 20 нм методом плазменного магнетронного распыления с использованием установки Quorum Q300 (Англия). Для равномерного покрытия металла использовали самодельное вращающееся устройство, установленное внутри вакуумной камеры. На конец оптического волокна наносили пленку Ag толщиной около 100 нм методом распыления, после чего зеркальный слой закрепляли толстым слоем полиметилметакрилатом.

Оценка плазмонной активности в реакции гомолиза C-I связи в гликозид-содержащей иодониевой соли. Оптическое волокно с тонким слоем Au подключали к источнику облучения с длиной волны 730 нм и помещали в 6 мМ раствор 3-(трифторметил)фенил(4-(β-D-глюкопиранозилокси)фенил)иодоний тозилата в смеси метанол:вода (2:1). Реакцию проводили во время облучения с непрерывной регистрацией спектров поглощения в течение 20 минут. Спектры поглощения в диапазоне 400-1000 нм регистрировали с использованием спектрометра HR2000 (Ocean Optics) и источника света AvaLight-DHS (Avantes). Спектрометр и источник света соединяли с оптическим волокном через Y-разветвитель с использованием стандартного разъема SMA905 (Thorlabs). 3-(трифторметил)фенил(4-(β-D-глюкопиранозилокси)фенил)иодоний тозилат был предоставлен к.х.н. Е.В. Степановой.

Качественный анализ на наличие гликозидных групп обработкой ферментом.

Порошок β-глюкозидазы из миндаля (≥ 4 U/мг) растворяли в буферном растворе ацетата натрия (5 мл). Диапазон концентраций составлял 0.2-0.002 U/л. Оптическое волокно погружали в раствор β-глюкозидазы, после чего непрерывно регистрировали изменения спектров поглощения.

4.3 Дизайн и оценка плазмонной активности PET@Au

Методика синтеза PET@UiO-66. Гибридный материал PET@UiO-66 был получен по модифицированной методике, основанной на ранее опубликованном протоколе [211], который включал две стадии: гидролиз ПЭТ и рост UiO-66.

Гидролиз вторичного ПЭТ. Пластины ПЭТ разрезали на прямоугольники размером 2×2.5 см². На каждом образце выделяли зону гидролиза 2×2 см², с которой удаляли защитную полиэтиленовую пленку. Образец помещали обработанной стороной на поверхность концентрированной H₂SO₄ при 80°C на 5 минут в чашке Петри. После обработки образец извлекался и подвергался последующим промыванием в дистиллированной воде с ультразвуковой обработкой.

Рост UiO-66 на поверхности гидролизованного ПЭТ. Гидролизированный ПЭТ помещали в автоклав с тефлоновой ставкой, добавляли ZrCl₄ (31 мг), диметилформамид (10 мл) и концентрированную HCL (0.25 мл). Далее смесь перемешивали в течение 10 минут, после чего добавляли терефталевую кислоту (31 мг) в качестве органического линкера. Автоклав выдерживали при 80°C в течение 15 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Полученный материал PET@UiO-66 последовательно промывали диметилформамидом и метанолом для удаления остатков реагентов и непривитых к поверхности полимера МОК. После чего PET@UiO-66 активировали при 50°C и 100 мбар в течение 12 часов.

Методика получения плазмон-активного PET@Au. PET@UiO-66 погружали в раствор H₂AuCl₄ (1 mM, 10 мл) с последующим вымачиванием в течение 3 часов. После образцы сушили на воздухе без дополнительных стадий очистки. Лазер-индуцированное восстановление Au НЧ осуществляли с использованием импульсного диодного лазерного гравера NEJE DK-8-KZ с длиной волны 405 нм (частота импульсов 1.6 кГц, номинальная мощность 1500 мВт). Лазер фокусировали на поверхности материала, после чего проводили облучение по заданным траектории, мощности и скорости. Оптимальные условия лазерной обработки: мощность – 645 мВт и скорость – 6.2 мм/с.

Оптимизация параметров лазерной обработки методом Нелдера-Мида. Метод Нелдера-Мида позволяет выполнять оптимизацию нескольких параметров без вычисления градиента функции [213]. На начальном этапе формировался симплекс, состоящий из $n+1$ точек, где n – число оптимизируемых параметров. В каждой вершине симплекса рассчитывалось значение целевой функции. Далее вершина с наихудшим значением функции отражалась относительно CENTROида остальных вершин с формированием нового симплекса. В зависимости от изменения значения функции последовательно применялись операции отражения, расширения, сжатия или редукции симплекса. Оптимизация завершалась при выполнении

следующего критерия остановки: формирование $n+1$ последовательных симплексов без улучшения значения функции.

В качестве оптимизируемых параметров рассматривались мощность лазера (мВт) и скорость лазерной обработки (мм/с). Целевая функция заключалась в максимизации площади пика ППР (550 нм), определенной по спектрам отражения образцов. Максимальное значение площади 613 а.е. было получено при мощности лазера 645 мВт и скорости 6.2 мм/с.

Таблица №4.2. Параметры лазера и соответствующая площадь пика ППР при оптимизации методом Нелдера-Мида.

Точка	Мощность, мВт	Скорость, мм/с	Площадь
1	645	6.2	613
2	645	8.9	76
3	750	6.2	326
4	750	4.7	557
5	645	4.7	346
6	720	5.8	384
7	675	4.9	500

Реакция деградации метиленового синего. Образец PET@Au размером 2×1 см² помещали в водный раствор $2 \cdot 10^{-5}$ М метиленового синего (3 мл) в кювете. Перед облучением реакционную систему выдерживали в темноте в течение 30 минут для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Облучение проводили с использованием светодиода с длиной волны 530 нм в течение 60 минут. После реакции образец извлекали и определяли остаточную концентрацию МС методом ЭСП. Каждый спектр поглощения регистрировали 3 раза для оценки стандартного отклонения в соответствии со следующим уравнением: $SD = \sqrt{\sum \left| \frac{x - \bar{x}}{N} \right|^2}$, где x – значение интенсивности сигнала КР, $\bar{x}$ – среднее значение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния и $N=5$.

TON был рассчитан как отношение количество продукта к количеству каталитически активных центров по следующей формуле:

$$TON = \frac{n_{\text{прод}}}{n_{\text{кат}}} \quad (73)$$

где $n_{\text{прод}}$ – это количество разложившегося МС (моль); $n_{\text{кат}}$ – это количество каталитически активных центров (моль).

Для PET@Au $n_{кат}$ было принято количество Au определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

TOF был рассчитан согласно:

$$TOF = \frac{TON}{t} \quad (74)$$

где t – это время реакции (с).

Квантовый выход (AQY) был рассчитан по :

$$AQY = \frac{n_{product} \cdot N_a \cdot c \cdot h}{t \cdot P \cdot \lambda} \cdot 100\% \quad (75)$$

где N_a – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); h – постоянная Планка ($1.054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); c – скорость света ($2.998 \cdot 10^8$ м·с⁻¹); t – время облучения (с); λ – длина волны облучения (м); и P – мощность облучения (Вт).

Оценка стабильности PET@Au. Эксперименты проводили с использованием одного материала PET@Au в 5 циклах реакции деградации метиленового синего. После каждого цикла материал промывали в 10 мл этанола 3 раза и сушили на воздухе перед следующим циклом. Раствор метиленового синего после каждого цикла изучали на наличие Au потенциально вымывающихся из материала во время реакции методом ИСП-МС.

Определение содержания Au НЧ в PET@Au методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Перед анализом PET@Au был растворен в гексафторизопропанолe для удаления полимерной матрицы. Затем дисперсию центрифугировали при 10000 rpm в течение 20 минут. Для выделения Au НЧ из системы проводили декантирование супернатанта, после чего выделенные Au НЧ растворяли в смеси HCL:HNO₃ (3:1).

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-иницируемого 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 $TON = 132$, $TOF = 0.04 \text{ с}^{-1}$.
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.

Список сокращений

AQY – кажущийся квантовый выход

DMAВ – 4,4'-димеркаптоазобензол

DMPO – 5,5-диметилпирролин-N-оксид

LED – светодиод

PET – полиэтилентерефталат

PNTP – п-нитротиофенол

QY – квантовый выход

TEMP – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин

TEMPO – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

TOF – частота оборотов

TON – число оборотов

SG1 – N-трет-бутил-N-(1-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропил)-N-оксид

AA – алкоксиамин

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ГХ – газовая хроматография

ИК – инфракрасный

КР – комбинационное рассеяние

МОК – металл-органические каркасы

МС – метиленовый синий

НС – наноструктуры

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

НЧ – наночастицы

ПИ – плазменная инициация

ППР – поверхностный плазмонный резонанс

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФК – реактивные формы кислорода

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Список использованных источников

1. Цели ООН в области устойчивого развития [Electronic resource]. URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/energy/> (accessed: 20.11.2025).
2. Zhu S., Wang D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 23.
3. Ali S. et al. Charge transfer in TiO₂-based photocatalysis: fundamental mechanisms to material strategies // *Nanoscale*. 2024. Vol. 16, № 9. P. 4352–4377.
4. Ohtani B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2010. Vol. 11, № 4. P. 157–178.
5. Chen J.-Q., Wu Y., Xiao F.-X. Single-atom photocatalysis: A new frontier toward solar energy conversion // *Mol. Catal.* 2025. Vol. 575. P. 114892.
6. Sang Y., Liu H., Umar A. Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity // *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7, № 4. P. 559–573.
7. Wang P. et al. Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, № 28. P. 9813.
8. Garcia M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2012. Vol. 45, № 38. P. 389501.
9. Спектр солнечного излучения [Electronic resource]. URL: fondriest.com (accessed: 10.11.2025).
10. Linic S., Christopher P., Ingram D.B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy // *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10, № 12. P. 911–921.
11. Li S. et al. Recent Advances in Plasmonic Nanostructures for Enhanced Photocatalysis and Electrocatalysis // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33, № 6.
12. Jo W.-K., Tayade R.J. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, № 6. P. 2073–2084.
13. Peiris E. et al. Controlling Selectivity in Plasmonic Catalysis: Switching Reaction Pathway from Hydrogenation to Homocoupling Under Visible-Light Irradiation // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2023. Vol. 62, № 4.
14. Verma P. et al. New insights in establishing the structure-property relations of novel plasmonic nanostructures for clean energy applications // *EnergyChem*. 2022. Vol. 4, № 1. P. 100070.
15. Fang Y. et al. Ascertaining p, p'-Dimercaptoazobenzene Produced from p-Aminothiophenol by Selective Catalytic Coupling Reaction on Silver Nanoparticles // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 11. P. 7737–7746.
16. Huang Y.-F. et al. When the Signal Is Not from the Original Molecule To Be Detected: Chemical Transformation of para-Aminothiophenol on Ag during the SERS Measurement // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 27. P. 9244–9246.
17. Dong B. et al. Is 4-nitrobenzenethiol converted to p, p'-dimercaptoazobenzene or 4-aminothiophenol by surface photochemistry reaction? // *J. Raman Spectrosc.* 2011. Vol. 42, № 6. P. 1205–1206.
18. Koopman W. et al. The Role of Structural Flexibility in Plasmon-Driven Coupling Reactions: Kinetic Limitations in the Dimerization of Nitro-Benzenes // *Adv. Mater. Interfaces*. 2021. Vol. 8, № 22. P. 2101344.
19. Zhao J. et al. Plasmonic heterogeneous catalysis for organic transformations // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2022. Vol. 52. P. 100539.
20. Guselnikova O. et al. Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces // *J. Mater. Chem. A*. 2019. Vol. 7, № 20. P. 12414–12419.
21. Stampelcoskie K.G. et al. Plasmon-Mediated Photopolymerization Maps Plasmon Fields for Silver Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 24. P. 9160–9163.
22. Erzina M. et al. Plasmon-Polariton Induced, “from Surface” RAFT Polymerization, as a Way toward Creation of Grafted Polymer Films with Thickness Precisely Controlled by Self-

- Limiting Mechanism // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 5, № 22.
23. Zhang Z., Richard-Lacroix M., Deckert V. Plasmon induced polymerization using a TERS approach: a platform for nanostructured 2D/1D material production // *Faraday Discuss.* 2017. Vol. 205. P. 213–226.
 24. Ding T. et al. Light-Directed Tuning of Plasmon Resonances via Plasmon-Induced Polymerization Using Hot Electrons // *ACS Photonics*. 2017. Vol. 4, № 6. P. 1453–1458.
 25. Minamimoto H. et al. Visualization of Active Sites for Plasmon-Induced Electron Transfer Reactions Using Photoelectrochemical Polymerization of Pyrrole // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, № 29. P. 16051–16058.
 26. Votkina D. et al. Uncovering the Role of Chemical and Electronic Structures in Plasmonic Catalysis: The Case of Homolysis of Alkoxyamines // *ACS Catal.* 2023. Vol. 13, № 5. P. 2822–2833.
 27. Bainova P. et al. Plasmon-Assisted Chemistry Using Chiral Gold Helicoids: Toward Asymmetric Organic Catalysis // *ACS Catal.* 2023. Vol. 13, № 19. P. 12859–12867.
 28. Guselnikova O. et al. Establishing plasmon contribution to chemical reactions: alkoxyamines as a thermal probe // *Chem. Sci.* 2021. Vol. 12, № 11. P. 4154–4161.
 29. Kherbouche I. et al. Plasmon-Mediated Surface Functionalization: New Horizons for the Control of Surface Chemistry on the Nanoscale // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 13. P. 5442–5454.
 30. Xiao Q. et al. Visible Light-Driven Cross-Coupling Reactions at Lower Temperatures Using a Photocatalyst of Palladium and Gold Alloy Nanoparticles // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4, № 6. P. 1725–1734.
 31. Gu Q. et al. Heterogeneous Photocatalyzed C–C Cross-coupling Reactions Under Visible-light and Near-infrared Light Irradiation // *ChemCatChem*. 2019. Vol. 11, № 2. P. 669–683.
 32. Verkaaik M. et al. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Using Plasmonic Pd-Decorated Au Nanorods as Catalyst: A Study on the Contribution of Laser Illumination // *ChemCatChem*. 2019. Vol. 11, № 19. P. 4974–4980.
 33. Han C. et al. Near-field enhancement by plasmonic antennas for photocatalytic Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions // *J. Catal.* 2021. Vol. 397. P. 205–211.
 34. Christopher P., Xin H., Linic S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures // *Nat. Chem.* 2011. Vol. 3, № 6. P. 467–472.
 35. Rodríguez-González V. et al. MTBE visible-light photocatalytic decomposition over Au/TiO₂ and Au/TiO₂–Al₂O₃ sol–gel prepared catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. Vol. 281, № 1–2. P. 93–98.
 36. Spata V.A., Carter E.A. Mechanistic Insights into Photocatalyzed Hydrogen Desorption from Palladium Surfaces Assisted by Localized Surface Plasmon Resonances // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, № 4. P. 3512–3522.
 37. Zhao X. et al. Pd–Ag alloy nanocages: integration of Ag plasmonic properties with Pd active sites for light-driven catalytic hydrogenation // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 18. P. 9390–9394.
 38. Gangishetty M.K. et al. Improving the rates of Pd-catalyzed reactions by exciting the surface plasmons of AuPd bimetallic nanotriangles // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 64. P. 40218–40226.
 39. Gellé A. et al. Applications of Plasmon-Enhanced Nanocatalysis to Organic Transformations // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120, № 2. P. 986–1041.
 40. Aslam U. et al. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures // *Nat. Catal. Springer US*, 2018. Vol. 1, № 9. P. 656–665.
 41. Cortés E. et al. Challenges in Plasmonic Catalysis // *ACS Nano*. 2020. Vol. 14, № 12. P. 16202–16219.
 42. West P.R. et al. Searching for better plasmonic materials // *Laser Photon. Rev.* 2010. Vol. 4, № 6. P. 795–808.
 43. Kang H. et al. Stabilization of Silver and Gold Nanoparticles: Preservation and Improvement of Plasmonic Functionalities // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119, № 1. P. 664–699.

44. Zhang N. et al. Function-Oriented Engineering of Metal-Based Nanohybrids for Photoredox Catalysis: Exerting Plasmonic Effect and Beyond // *Chem.* 2018. Vol. 4, № 8. P. 1832–1861.
45. Smith J.G., Fauchaux J.A., Jain P.K. Plasmon resonances for solar energy harvesting: A mechanistic outlook // *Nano Today.* 2015. Vol. 10, № 1. P. 67–80.
46. Luo S. et al. Plasmonic photothermal catalysis for solar-to-fuel conversion: current status and prospects // *Chem. Sci.* 2021. Vol. 12, № 16. P. 5701–5719.
47. Dong Y. et al. Plasmonic Catalysis: New Opportunity for Selective Chemical Bond Evolution // *ACS Catal.* 2023. Vol. 13, № 10. P. 6730–6743.
48. Zhang Z. et al. Plasmon-Driven Catalysis on Molecules and Nanomaterials // *Acc. Chem. Res.* 2019. Vol. 52, № 9. P. 2506–2515.
49. Dubi Y., Un I.W., Sivan Y. Thermal effects – an alternative mechanism for plasmon-assisted photocatalysis // *Chem. Sci.* 2020. Vol. 11, № 19. P. 5017–5027.
50. Brongersma M.L., Halas N.J., Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology // *Nat. Nanotechnol.* 2015. Vol. 10, № 1. P. 25–34.
51. Zhan C. et al. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions // *Nat. Rev. Chem.* 2018. Vol. 2, № 9. P. 216–230.
52. Zhou L. et al. Quantifying hot carrier and thermal contributions in plasmonic photocatalysis // *Science* (80-.). 2018. Vol. 362, № 6410. P. 69–72.
53. Sivan Y. et al. Comment on “Quantifying hot carrier and thermal contributions in plasmonic photocatalysis” // *Science* (80-.). 2019. Vol. 364, № 6439.
54. Robatjazi H. et al. Plasmon-driven carbon–fluorine (C(sp³)-F) bond activation with mechanistic insights into hot-carrier-mediated pathways // *Nat. Catal.* 2020. Vol. 3, № 7. P. 564–573.
55. Dubi Y. et al. Distinguishing thermal from non-thermal contributions to plasmonic hydrodefluorination // *Nat. Catal.* 2022. Vol. 5, № 4. P. 244–246.
56. Kazuma E., Kim Y. Mechanistic Studies of Plasmon Chemistry on Metal Catalysts // *Angew. Chemie.* 2019. Vol. 131, № 15. P. 4850–4858.
57. Kazuma E., Kim Y. Mechanistic Studies of Plasmon Chemistry on Metal Catalysts // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 15. P. 4800–4808.
58. Jiang R. et al. Photoinduced Surface Catalytic Coupling Reactions of Amino thiophenol Derivatives Investigated by SERS and DFT // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 30. P. 16427–16436.
59. Choi H.-K. et al. Metal-Catalyzed Chemical Reaction of Single Molecules Directly Probed by Vibrational Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 13. P. 4673–4684.
60. Hu Y. et al. Manipulating Plasmon-Generated Hot Carriers for Photocatalysis // *Acc. Chem. Res.* 2025. Vol. 58, № 16. P. 2562–2572.
61. Zhang P. et al. Effective Charge Carrier Utilization in Photocatalytic Conversions // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 5. P. 911–921.
62. Raveendran A., Chandran M., Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts // *RSC Adv.* 2023. Vol. 13, № 6. P. 3843–3876.
63. An H. et al. Recommended practice for measurement and evaluation of oxygen evolution reaction electrocatalysis // *EcoMat.* 2024. Vol. 6, № 10.
64. Zlatar M. et al. Standardizing OER Electrocatalyst Benchmarking in Aqueous Electrolytes: Comprehensive Guidelines for Accelerated Stress Tests and Backing Electrodes // *ACS Catal.* 2023. Vol. 13, № 23. P. 15375–15392.
65. Krivtsov I. et al. Benzaldehyde-Promoted (Auto)Photocatalysis under Visible Light: Pitfalls and Opportunities in Photocatalytic H₂O₂ Production** // *ChemCatChem.* 2023. Vol. 15, № 3.
66. Pavan M.J. et al. Photooxidation of Benzyl Alcohol with Heterogeneous Photocatalysts in the UV Range: The Complex Interplay with the Autoxidative Reaction // *ChemCatChem.* 2018. Vol. 10, № 12. P. 2541–2545.
67. Bradshaw J.S., Knudsen R.D., Parish W.W. Photolysis of benzaldehyde in solution: the products // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972. № 24. P. 1321.

68. Aditya T., Pal A., Pal T. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 46. P. 9410–9431.
69. Hervés P. et al. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, № 17. P. 5577.
70. Rehage H., Bartsch M., Kind M. A new scale-up method for competitive chemical model reactions based on complete similarity // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 400. P. 125763.
71. Fournier M.-C., Falk L., Villiermaux J. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—Experimental approach // *Chem. Eng. Sci.* 1996. Vol. 51, № 22. P. 5053–5064.
72. Arian E., Pauer W. Progress in Buffer Choice for the Villiermaux–Dushman Reaction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. Vol. 61, № 26. P. 9192–9205.
73. Абиев Р.Ш. Микросмесители и микрореакторы со сталкивающимися струями: современное состояние и перспективы применения в химической технологии наноматериалов (обзор) // *Теоретические основы химической технологии.* 2020. Vol. 54, № 6. P. 668–686.
74. Larm N.E. et al. Best practices for reporting nanocatalytic performance: lessons learned from nitroarene reduction as a model reaction // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43, № 46. P. 17932–17936.
75. Gibson J.W., Johnson B.R. Density-matrix calculation of surface-enhanced Raman scattering for p-mercaptoaniline on silver nanoshells // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, № 6.
76. Sun M., Xu H. A novel application of plasmonics: Plasmon-driven surface-catalyzed reactions // *Small.* 2012. Vol. 8, № 18. P. 2777–2786.
77. Schürmann R. et al. Role of Valence Band States and Plasmonic Enhancement in Electron-Transfer-Induced Transformation of Nitrothiophenol // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. Vol. 10, № 11. P. 3153–3158.
78. Zhou B. et al. Controlling Plasmon-Aided Reduction of p-Nitrothiophenol by Tuning the Illumination Wavelength // *ACS Catal.* 2021. Vol. 11, № 24. P. 14898–14905.
79. Zhang Z., Kneipp J. Mapping the Inhomogeneity in Plasmonic Catalysis on Supported Gold Nanoparticles Using Surface-Enhanced Raman Scattering Microspectroscopy // *Anal. Chem.* 2018. Vol. 90, № 15. P. 9199–9205.
80. Zhang Z. et al. Role of Metal Cations in Plasmon-Catalyzed Oxidation: A Case Study of p - Amino thiophenol Dimerization // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, № 11. P. 7803–7809.
81. Sun M. et al. The pH-Controlled Plasmon-Assisted Surface Photocatalysis Reaction of 4-Amino thiophenol to p , p ' -Dimercaptoazobenzene on Au, Ag, and Cu Colloids // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 19. P. 9629–9636.
82. Yao X. et al. Mechanism of Plasmon-Induced Catalysis of Thiolates and the Impact of Reaction Conditions // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. Vol. 146, № 5. P. 3031–3042.
83. Sheng S. et al. Azo-Dimerization Mechanisms of p-Amino thiophenol and p-Nitro thiophenol Molecules on Plasmonic Metal Surfaces Revealed by Tip-/Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2020. Vol. 124, № 21. P. 11586–11594.
84. Kim K., Choi J.Y., Shin K.S. Surface-enhanced Raman scattering of 4-nitrobenzenethiol and 4-aminobenzenethiol on silver in icy environments at liquid nitrogen temperature // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, № 21. P. 11397–11403.
85. Lopes D.S. et al. Inhibition of p-Nitro thiophenol Catalytic Hydrogenation on Ag-Containing AgAu/Pd/TiO₂ Plasmonic Catalysts Probed in situ by SERS // *ChemCatChem.* 2022. Vol. 14, № 5. P. 1–7.
86. Wang J.L., Ando R.A., Camargo P.H.C. Investigating the Plasmon-Mediated Catalytic Activity of AgAu Nanoparticles as a Function of Composition: Are Two Metals Better than One? // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4, № 11. P. 3815–3819.
87. Xu J.-F., Liu G.-K. Laser-induced chemical transformation of PATP adsorbed on Ag nanoparticles by surface-enhanced Raman spectroscopy—A study of the effects from surface morphology of substrate and surface coverage of PATP // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. Vol. 138. P. 873–877.

88. Xie W., Walkenfort B., Schlücker S. Label-free SERS monitoring of chemical reactions catalyzed by small gold nanoparticles using 3D plasmonic superstructures // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 5. P. 1657–1660.
89. Xu J.-F., Luo S.-Y., Liu G.-K. Different behaviors in the transformation of PATP adsorbed on Ag or Au nanoparticles investigated by surface-enhanced Raman spectroscopy – A study of the effects from laser energy and annealing // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. Vol. 143. P. 35–39.
90. Dong B. et al. 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. Vol. 27, № 17. P. 10677–10682.
91. Ye J. et al. Excitation wavelength dependent surface enhanced Raman scattering of 4-aminothiophenol on gold nanorings // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, № 5. P. 1606.
92. Zhang Z., Kinzel D., Deckert V. Photo-Induced or Plasmon-Induced Reaction: Investigation of the Light-Induced Azo-Coupling of Amino Groups // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, № 37. P. 20978–20983.
93. Zhang Z. et al. Single molecule level plasmonic catalysis – a dilution study of p-nitrothiophenol on gold dimers // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 15. P. 3069–3072.
94. Brandt N.C., Keller E.L., Frontiera R.R. Ultrafast Surface-Enhanced Raman Probing of the Role of Hot Electrons in Plasmon-Driven Chemistry // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 16. P. 3179–3185.
95. Ding Q. et al. Plasmon-Driven Diazo Coupling Reactions of p -Nitroaniline via –NH₂ or –NO₂ in Atmosphere Environment // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 9. P. 5225–5231.
96. Canpean V., Astilean S. Temperature effect on the SERS signature of p-aminothiophenol: A new evidence for the production of p,p'-dimercaptoazobenzene on metallic nanostructures // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012. Vol. 96. P. 862–867.
97. Kong T. et al. Thermal-effect dominated plasmonic catalysis on silver nanoislands // *Nanoscale*. 2024. Vol. 16, № 22. P. 10745–10750.
98. Zhang Q., Wang H. Mechanistic Insights on Plasmon-Driven Photocatalytic Oxidative Coupling of Thiophenol Derivatives: Evidence for Steady-State Photoactivated Oxygen // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, № 10. P. 5686–5697.
99. Keller E.L., Frontiera R.R. Ultrafast Nanoscale Raman Thermometry Proves Heating Is Not a Primary Mechanism for Plasmon-Driven Photocatalysis // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, № 6. P. 5848–5855.
100. Sarhan R.M. et al. The importance of plasmonic heating for the plasmon-driven photodimerization of 4-nitrothiophenol // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 3060.
101. Alessandri I. 4-Aminothiophenol Photodimerization Without Plasmons** // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2022. Vol. 61, № 28. P. e202205013.
102. Condorelli M. et al. Tuning plasmonic reactivity: Influence of nanostructure, and wavelength on the dimerization of 4-NTP // *J. Catal.* 2025. Vol. 450. P. 116267.
103. Koopman W. et al. Decoding the kinetic limitations of plasmon catalysis: the case of 4-nitrothiophenol dimerization // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 48. P. 24411–24418.
104. Vericat C. et al. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 5. P. 1805–1834.
105. Kondoh H. et al. Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111) // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111, № 3. P. 1175–1184.
106. Delamarche E. et al. Golden interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers // *Adv. Mater.* 1996. Vol. 8, № 9. P. 719–729.
107. Asyuda A., Das S., Zharnikov M. Thermal Stability of Alkanethiolate and Aromatic Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111): An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 125, № 39. P. 21754–21763.
108. Xue Y. et al. Quantifying thiol-gold interactions towards the efficient strength control // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 5. P. 4348.

109. Lewis M., Tarlov M., Carron K. Study of the Photooxidation Process of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117, № 37. P. 9574–9575.
110. Simoncelli S. et al. Nanoscale Control of Molecular Self-Assembly Induced by Plasmonic Hot-Electron Dynamics // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, № 3. P. 2184–2192.
111. Jain P.K., Qian W., El-Sayed M.A. Ultrafast Cooling of Photoexcited Electrons in Gold Nanoparticle–Thiolated DNA Conjugates Involves the Dissociation of the Gold–Thiol Bond // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 7. P. 2426–2433.
112. Mahmoud M.A. Reducing the photocatalysis induced by hot electrons of plasmonic nanoparticles due to tradeoff of photothermal heating // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 47. P. 32016–32023.
113. Cui Z. et al. Plasmon excitation facilitating generation of electrons and reactive oxygen species for broad spectrum photocatalytic activity // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 584. P. 152655.
114. Boerigter C. et al. Evidence and implications of direct charge excitation as the dominant mechanism in plasmon-mediated photocatalysis // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 10545.
115. Wei Y. et al. Probing Oxidation Mechanisms in Plasmonic Catalysis: Unraveling the Role of Reactive Oxygen Species // *Nano Lett.* 2024. Vol. 24, № 6. P. 2110–2117.
116. Tesema T.E. et al. Plasmon-Enhanced Resonant Excitation and Demethylation of Methylene Blue // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 13. P. 7421–7428.
117. Boerigter C., Aslam U., Linic S. Mechanism of Charge Transfer from Plasmonic Nanostructures to Chemically Attached Materials // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10, № 6. P. 6108–6115.
118. Christopher P., Linic S. Shape- and Size-Specific Chemistry of Ag Nanostructures in Catalytic Ethylene Epoxidation // *ChemCatChem*. 2010. Vol. 2, № 1. P. 78–83.
119. Christopher P. et al. Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11, № 12. P. 1044–1050.
120. dos Santos Lopes D. et al. Regioselective Plasmon-Driven Decarboxylation of Mercaptobenzoic Acids Triggered by Distinct Reactive Oxygen Species // *ACS Catal.* 2022. Vol. 12, № 23. P. 14619–14628.
121. Elias R.C., Linic S. Elucidating the Roles of Local and Nonlocal Rate Enhancement Mechanisms in Plasmonic Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, № 43. P. 19990–19998.
122. Teng W. et al. In situ capture of active species and oxidation mechanism of RhB and MB dyes over sunlight-driven Ag/Ag₃PO₄ plasmonic nanocatalyst // *Appl. Catal. B Environ.* 2012. Vol. 125. P. 538–545.
123. Marimuthu A., Zhang J., Linic S. Tuning Selectivity in Propylene Epoxidation by Plasmon Mediated Photo-Switching of Cu Oxidation State // *Science (80-.)*. 2013. Vol. 339, № 6127. P. 1590–1593.
124. Dinesh V.P. et al. Plasmon-mediated, highly enhanced photocatalytic degradation of industrial textile dyes using hybrid ZnO@Ag core–shell nanorods // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 103. P. 58930–58940.
125. Elias R.C., Yan B., Linic S. Probing Spatial Energy Flow in Plasmonic Catalysts from Charge Excitation to Heating: Nonhomogeneous Energy Distribution as a Fundamental Feature of Plasmonic Chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. Vol. 146, № 43. P. 29656–29663.
126. Geng Z. et al. Achieving maximum overall light enhancement in plasmonic catalysis by combining thermal and non-thermal effects // *Nat. Catal.* 2023. Vol. 6, № 12. P. 1241–1247.
127. Barbosa E.C.M. et al. Reaction Pathway Dependence in Plasmonic Catalysis: Hydrogenation as a Model Molecular Transformation // *Chem. – A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 47. P. 12330–12339.
128. Zhang P., Wang T., Gong J. Mechanistic Understanding of the Plasmonic Enhancement for Solar Water Splitting // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 36. P. 5328–5342.
129. Kim Y., Ji S., Nam J.-M. A Chemist’s View on Electronic and Steric Effects of Surface Ligands on Plasmonic Metal Nanostructures // *Acc. Chem. Res.* 2023. Vol. 56, № 16. P. 2139–2150.
130. Zhao J. et al. A Comparison of Photocatalytic Activities of Gold Nanoparticles Following

- Plasmonic and Interband Excitation and a Strategy for Harnessing Interband Hot Carriers for Solution Phase Photocatalysis // *ACS Cent. Sci.* 2017. Vol. 3, № 5. P. 482–488.
131. Wang F. et al. Plasmonic Harvesting of Light Energy for Suzuki Coupling Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 15. P. 5588–5601.
 132. Trinh T.T. et al. Visible to near-infrared plasmon-enhanced catalytic activity of Pd hexagonal nanoplates for the Suzuki coupling reaction // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 29. P. 12435–12444.
 133. Wen M. et al. Enhancement of Pd-catalyzed Suzuki–Miyaura coupling reaction assisted by localized surface plasmon resonance of Au nanorods // *Catal. Today*. 2015. Vol. 242. P. 381–385.
 134. Sprague-Klein E.A. et al. Photoinduced Plasmon-Driven Chemistry in trans -1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene Gold Nanosphere Oligomers // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 33. P. 10583–10592.
 135. Titov E. et al. Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene-Containing Molecules Enhanced by Gold Nanoparticles: An Experimental and Theoretical Study // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 30. P. 17369–17377.
 136. Hallett-Tapley G.L. et al. Gold nanoparticle catalysis of the cis–trans isomerization of azobenzene // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, № 86. P. 10073.
 137. Nan L. et al. Investigating Plasmonic Catalysis Kinetics on Hot-Spot Engineered Nanoantennae // *Nano Lett.* 2023. Vol. 23, № 7. P. 2883–2889.
 138. Dutta A. et al. Plasmon-driven chemical transformation of a secondary amide probed by surface enhanced Raman scattering // *Commun. Chem.* 2024. Vol. 7, № 1. P. 188.
 139. Dutta A. et al. Kinetics and Mechanism of Plasmon-Driven Dehalogenation Reaction of Brominated Purine Nucleobases on Ag and Au // *ACS Catal.* 2021. Vol. 11, № 13. P. 8370–8381.
 140. Votkina D. et al. Size-dependent plasmonic activity of AuNPs for the rational design of catalysts for organic reactions // *Catal. Sci. Technol.* 2024. Vol. 14, № 13. P. 3707–3718.
 141. Li S. et al. Plasmonic Nanomaterials in Photothermal Catalysis and Artificial Photosynthesis: Hot Electron Dynamics, Design Challenges, and Future Prospects // *Adv. Funct. Mater.* 2026. Vol. 36, № 6.
 142. Araujo T.P. et al. Understanding plasmonic catalysis with controlled nanomaterials based on catalytic and plasmonic metals // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 39. P. 110–122.
 143. Rycenga M. et al. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111, № 6. P. 3669–3712.
 144. De Marchi S. et al. Pd nanoparticles as a plasmonic material: synthesis, optical properties and applications // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 46. P. 23424–23443.
 145. Naik G. V., Shalaev V.M., Boltasseva A. Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25, № 24. P. 3264–3294.
 146. Guselnikova O. et al. New Trends in Nanoarchitected SERS Substrates: Nanospaces, 2D Materials, and Organic Heterostructures // *Small*. 2022. Vol. 18, № 25.
 147. Sayed M. et al. Non-Noble Plasmonic Metal-Based Photocatalysts // *Chem. Rev.* 2022. Vol. 122, № 11. P. 10484–10537.
 148. Zhou L. et al. Aluminum Nanocrystals as a Plasmonic Photocatalyst for Hydrogen Dissociation // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 2. P. 1478–1484.
 149. Jacobson C.R. et al. Shining Light on Aluminum Nanoparticle Synthesis // *Acc. Chem. Res.* 2020. Vol. 53, № 9. P. 2020–2030.
 150. Xin Y. et al. Copper-Based Plasmonic Catalysis: Recent Advances and Future Perspectives // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33, № 32.
 151. da Silva A.G.M. et al. Plasmonic catalysis with designer nanoparticles // *Chem. Commun.* 2022. Vol. 58, № 13. P. 2055–2074.
 152. Kumar A. et al. Recent Advances in Plasmonic Photocatalysis Based on TiO₂ and Noble Metal Nanoparticles for Energy Conversion, Environmental Remediation, and Organic Synthesis // *Small*. 2022. Vol. 18, № 1.

153. Kumar A. et al. Frontier nanoarchitectonics of graphitic carbon nitride based plasmonic photocatalysts and photoelectrocatalysts for energy, environment and organic reactions // *Mater. Chem. Front.* 2023. Vol. 7, № 7. P. 1197–1247.
154. Lou Z. et al. Synthesis and Activity of Plasmonic Photocatalysts // *ChemCatChem.* 2014. Vol. 6, № 9. P. 2456–2476.
155. Kim M. et al. Hot-Electron-Mediated Photochemical Reactions: Principles, Recent Advances, and Challenges // *Adv. Opt. Mater.* 2017. Vol. 5, № 15.
156. Zhang B. et al. Integration of Plasmonic materials with MOFs/MOF-derived materials for Photocatalysis // *Coord. Chem. Rev.* 2024. Vol. 518. P. 216113.
157. Mukherjee S. et al. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 1. P. 240–247.
158. Wang J., Ando R.A., Camargo P.H.C. Controlling the Selectivity of the Surface Plasmon Resonance Mediated Oxidation of p -Aminothiophenol on Au Nanoparticles by Charge Transfer from UV-excited TiO₂ // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 23. P. 6909–6912.
159. Zhang X., Liu Y., Kang Z. 3D Branched ZnO Nanowire Arrays Decorated with Plasmonic Au Nanoparticles for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6, № 6. P. 4480–4489.
160. Honda M. et al. Plasmon-enhanced UV photocatalysis // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 6.
161. Xiao L. et al. Copper-mediated metal-organic framework as efficient photocatalyst for the partial oxidation of aromatic alcohols under visible-light irradiation: Synergism of plasmonic effect and schottky junction // *Appl. Catal. B Environ.* 2019. Vol. 248. P. 380–387.
162. Izadpanah Ostad M., Niknam Shahrak M., Galli F. Photocatalytic carbon dioxide reduction to methanol catalyzed by ZnO, Pt, Au, and Cu nanoparticles decorated zeolitic imidazolate framework-8 // *J. CO₂ Util.* 2021. Vol. 43. P. 101373.
163. Ren L. et al. Ultrathin graphene encapsulated Cu nanoparticles: A highly stable and efficient catalyst for photocatalytic H₂ evolution and degradation of isopropanol // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 390. P. 124558.
164. Swearer D.F. et al. Plasmonic Photocatalysis of Nitrous Oxide into N₂ and O₂ Using Aluminum–Iridium Antenna–Reactor Nanoparticles // *ACS Nano.* 2019. Vol. 13, № 7. P. 8076–8086.
165. Ni Z. et al. Enhanced plasmonic photocatalysis by SiO₂@Bi microspheres with hot-electron transportation channels via Bi–O–Si linkages // *Chinese J. Catal.* 2017. Vol. 38, № 7. P. 1174–1183.
166. Comin A., Manna L. New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 11. P. 3957–3975.
167. Inwati G.K. et al. Recent Advances in the Applications of Plasmon-Driven 2D Carbon Nitride Photocatalyst for the Remediation of Pollutants from Wastewater // *Plasmonics.* 2025. Vol. 20, № 12. P. 10773–10791.
168. Kasani S. et al. Tunable Visible-Light Surface Plasmon Resonance of Molybdenum Oxide Thin Films Fabricated by E-beam Evaporation // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2019. Vol. 1, № 11. P. 2389–2395.
169. Prusty G. et al. Ultrathin Plasmonic Tungsten Oxide Quantum Wells with Controllable Free Carrier Densities // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, № 13. P. 5938–5942.
170. Schuurmans J.H.A. et al. Solar-Driven Continuous CO₂ Reduction to CO and CH₄ using Heterogeneous Photothermal Catalysts: Recent Progress and Remaining Challenges // *ChemSusChem.* 2024. Vol. 17, № 4.
171. Cañellas S., Nuño M., Speckmeier E. Improving reproducibility of photocatalytic reactions—how to facilitate broad application of new methods // *Nat. Commun.* 2024. Vol. 15, № 1. P. 307.
172. Martínez Molina P. et al. Sunlight Powered Continuous Flow Reverse Water Gas Shift Process Using a Plasmonic Au/TiO₂ Nanocatalyst // *Chem. – An Asian J.* 2023. Vol. 18, № 14.
173. Shvydkiv O. et al. From Conventional to Microphotochemistry: Photodecarboxylation Reactions Involving Phthalimides // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12, № 22. P. 5170–5173.

174. Colmenares J.C., Varma R.S., Nair V. Selective photocatalysis of lignin-inspired chemicals by integrating hybrid nanocatalysis in microfluidic reactors // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, № 22. P. 6675–6686.
175. Buglioni L. et al. Technological Innovations in Photochemistry for Organic Synthesis: Flow Chemistry, High-Throughput Experimentation, Scale-up, and Photoelectrochemistry // *Chem. Rev.* 2022. Vol. 122, № 2. P. 2752–2906.
176. Braham R.J., Harris A.T. Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48, № 19. P. 8890–8905.
177. Tang H., Shao G., Hinds B.J. Highly Efficient Plasmonic Membrane Flow Reactor // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31, № 23.
178. Upadhye A.A. et al. Plasmon-enhanced reverse water gas shift reaction over oxide supported Au catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5, № 5. P. 2590–2601.
179. Taylor C.J. et al. A Brief Introduction to Chemical Reaction Optimization // *Chem. Rev.* 2023. Vol. 123, № 6. P. 3089–3126.
180. Shao L. et al. Optofluidics in Microstructured Optical Fibers // *Micromachines*. 2018. Vol. 9, № 4. P. 145.
181. Компания Syzygy Plasmonics [Electronic resource]. URL: <https://www.plasmonics.tech/home> (accessed: 10.12.2025).
182. Adomaitis R.A. Scale up analysis of a plasmon-enhanced ethylene oxide production process // *Comput. Chem. Eng.* 2025. Vol. 192. P. 108873.
183. Vericat C. et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals: A review article on sulfur-metal chemistry and surface structures // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 53. P. 27730–27754.
184. Zhang Q., Blom D.A., Wang H. Nanoporosity-enhanced catalysis on subwavelength Au nanoparticles: A plasmon-enhanced spectroscopic study // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 17. P. 5131–5142.
185. Cai Z.F. et al. Molecular-Level Insights on Reactive Arrangement in On-Surface Photocatalytic Coupling Reactions Using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, № 1. P. 538–546.
186. Thomas M. et al. Distinguishing chemical and electromagnetic enhancement in surface-enhanced Raman spectra: The case of para -nitrothiophenol // *J. Raman Spectrosc.* 2013. Vol. 44, № 11. P. 1497–1505.
187. Skadtchenko B.O., Aroca R. Surface-enhanced Raman scattering of p-nitrothiophenol // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2001. Vol. 57, № 5. P. 1009–1016.
188. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. Vol. 11. P. 55.
189. Nyamekye C.K.A., Weibel S.C., Smith E.A. Directional Raman scattering spectra of metal–sulfur bonds at smooth gold and silver substrates // *J. Raman Spectrosc.* 2021. Vol. 52, № 7. P. 1246–1255.
190. Varnholt B. et al. Structural Information on the Au–S Interface of Thiolate-Protected Gold Clusters: A Raman Spectroscopy Study // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 18. P. 9604–9611.
191. Krishna D.N.G., Philip J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2022. Vol. 12. P. 100332.
192. Shard A.G. X-ray photoelectron spectroscopy // *Characterization of Nanoparticles*. Elsevier, 2020. P. 349–371.
193. Munir A. et al. Ultrasmall Ni/NiO Nanoclusters on Thiol-Functionalized and -Exfoliated Graphene Oxide Nanosheets for Durable Oxygen Evolution Reaction // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. Vol. 2, № 1. P. 363–371.
194. Cho F.H., Kuo S.C., Lai Y.H. Surface-plasmon-induced azo coupling reaction between nitro compounds on dendritic silver monitored by surface-enhanced Raman spectroscopy // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 17. P. 10259–10265.

195. Dickert F.L. Chemical Kinetics. Von K. A. Connors. VCH Publishers, Cambridge, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990. XIII, 480 S., geb. DM 168.00. - ISBN 1-56081-006-8/3-527-28037-5 // *Angew. Chemie*. 1992. Vol. 104, № 2. P. 250–251.
196. Wu D.Y. et al. Surface catalytic coupling reaction of p-mercaptoaniline linking to silver nanostructures responsible for abnormal SERS enhancement: A DFT study // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113, № 42. P. 18212–18222.
197. Pensa E. et al. The Chemistry of the Sulfur–Gold Interface: In Search of a Unified Model // *Acc. Chem. Res.* 2012. Vol. 45, № 8. P. 1183–1192.
198. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
199. Un I.W., Sivan Y. Parametric study of temperature distribution in plasmon-assisted photocatalysis // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 34. P. 17821–17832.
200. Golubev A.A. et al. Plasmonic Heating Plays a Dominant Role in the Plasmon-Induced Photocatalytic Reduction of 4-Nitrobenzenethiol // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, № 10. P. 5657–5663.
201. Kazuma E. et al. Real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction of a single molecule // *Science* (80-.). 2018. Vol. 360, № 6388. P. 521–526.
202. Sun M. et al. In-situ plasmon-driven chemical reactions revealed by high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy // *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2, № 1. P. 647.
203. Baffou G. et al. Simple experimental procedures to distinguish photothermal from hot-carrier processes in plasmonics // *Light Sci. Appl.* Springer US, 2020. Vol. 9. P. 108.
204. Bertin D. et al. Polar, Steric, and Stabilization Effects in Alkoxyamines C–ON Bond Homolysis: A Multiparameter Analysis // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, № 7. P. 2638–2650.
205. Miliutina E. et al. Fast and All-Optical Hydrogen Sensor Based on Gold-Coated Optical Fiber Functionalized with Metal–Organic Framework Layer // *ACS Sensors*. 2019. Vol. 4, № 12. P. 3133–3140.
206. Miliutina E. et al. Plasmon-Assisted Activation and Grafting by Iodonium Salt: Functionalization of Optical Fiber Surface // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 5, № 20. P. 1800725.
207. Miliutina E. et al. Can Plasmon Change Reaction Path? Decomposition of Unsymmetrical Iodonium Salts as an Organic Probe // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11, № 14. P. 5770–5776.
208. Wang M. et al. Plasmo-fluidics: Merging Light and Fluids at the Micro-/Nanoscale // *Small*. 2015. Vol. 11, № 35. P. 4423–4444.
209. Escobedo C., Brolo A.G. Synergizing microfluidics and plasmonics: advances, applications, and future directions // *Lab Chip*. 2025. Vol. 25, № 5. P. 1256–1281.
210. Guselnikova O. et al. “Functional upcycling” of polymer waste towards the design of new materials // *Chem. Soc. Rev.* 2023. Vol. 52, № 14. P. 4755–4832.
211. Kogolev D. et al. Waste PET upcycling to conductive carbon-based composite through laser-assisted carbonization of UiO-66 // *J. Mater. Chem. A*. 2023. Vol. 11, № 3. P. 1108–1115.
212. Manshina A.A. et al. The Second Laser Revolution in Chemistry: Emerging Laser Technologies for Precise Fabrication of Multifunctional Nanomaterials and Nanostructures // *Adv. Funct. Mater.* 2024. Vol. 34, № 40.
213. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // *Comput. J.* 1965. Vol. 7, № 4. P. 308–313.
214. Baffou G., Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat // *Laser Photon. Rev.* 2013. Vol. 7, № 2. P. 171–187.
215. Zillohu A.U. et al. Plasmon-Mediated Embedding of Nanoparticles in a Polymer Matrix: Nanocomposites Patterning, Writing, and Defect Healing // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116, № 32. P. 17204–17209.
216. Kuppe C. et al. “Hot” in Plasmonics: Temperature-Related Concepts and Applications of Metal Nanostructures // *Adv. Opt. Mater.* 2020. Vol. 8, № 1.
217. Kogolev D. et al. Laser-induced carbonization of Ni-BDC layer on PET: Functional upcycling

- of polymer wastes towards bend resistive sensor // *Mater. Today Commun.* 2024. Vol. 39. P. 108843.
218. JCPDS Database for Au [Electronic resource]. URL: <https://github.com/SHDSHim/JCPDS/blob/master/au.jcps> (accessed: 01.10.2025).
 219. Aldea N. et al. Local, global and electronic structure of supported gold nanoclusters determined by EXAFS, XRD and XPS methods // *Superlattices Microstruct.* 2009. Vol. 46, № 1–2. P. 141–148.
 220. Mohd-Zahid M.H. et al. Gold nanoparticles conjugated with anti-CD133 monoclonal antibody and 5-fluorouracil chemotherapeutic agent as nanocarriers for cancer cell targeting // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11, № 26. P. 16131–16141.
 221. Ren X. et al. Experimental and theoretical studies of DMH as a complexing agent for a cyanide-free gold electroplating electrolyte // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 80. P. 64997–65004.
 222. Hepperle P. et al. XPS Examination of the Chemical Composition of PEGMUA-Coated Gold Nanoparticles // *Part. Part. Syst. Charact.* 2022. Vol. 39, № 9.
 223. Peñas-Garzón M. et al. Solar photocatalytic degradation of parabens using UiO-66-NH₂ // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 286. P. 120467.
 224. Breault T.M., Bartlett B.M. Lowering the Band Gap of Anatase-Structured TiO₂ by Coalloying with Nb and N: Electronic Structure and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 10. P. 5986–5994.
 225. Zyoud A. et al. Photocatalytic degradation of aqueous methylene blue using ca-alginate supported ZnO nanoparticles: point of zero charge role in adsorption and photodegradation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. Vol. 30, № 26. P. 68435–68449.
 226. Luan J. et al. Structural, photophysical and photocatalytic properties of new Bi₂SbVO₇ under visible light irradiation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11, № 29. P. 6289.
 227. Mondal S., De Anda Reyes M.E., Pal U. Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 14. P. 8633–8645.
 228. Manickam-Periyaraman P. et al. Dyes decolorization using silver nanoparticles supported on nanometric diamond as highly efficient photocatalyst under natural Sunlight irradiation // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, № 4. P. 4485–4493.
 229. Ejaz A. et al. Cyperus scariosus extract based greenly synthesized gold nanoparticles as colorimetric nanoprobe for Ni²⁺ detection and as antibacterial and photocatalytic agent // *J. Mol. Liq.* 2024. Vol. 393. P. 123622.
 230. Adenier A. et al. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, № 3. P. 491–501.
 231. Médard C., Morin M. Chemisorption of aromatic thiols onto a glassy carbon surface // *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 632, № 1–2. P. 120–126.
 232. Small L.J., Wheeler D.R., Spörke E.D. Nanoporous membranes with electrochemically switchable, chemically stabilized ionic selectivity // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7, № 40. P. 16909–16920.
 233. Mohtasebi A. et al. Interfacial Charge Transfer between Phenyl-Capped Aniline Tetramer Films and Iron Oxide Surfaces // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 51. P. 29248–29263.
 234. Castner D.G., Hinds K., Grainger D.W. X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces // *Langmuir.* 1996. Vol. 12, № 21. P. 5083–5086.
 235. Schumacher L. et al. Precision Plasmonics with Monomers and Dimers of Spherical Gold Nanoparticles: Nonequilibrium Dynamics at the Time and Space Limits // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, № 21. P. 13181–13191.
 236. *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials* / ed. Chatgililoglu C., Studer A. Wiley, 2012.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Пример альтернативной кинетической модели реакции азосочетания п-нитротииофенолов

При расчете кинетической модели азосочетания были рассмотрены несколько комбинаций возможных порядков элементарных реакций. Для каждой комбинации выводились соответствующие кинетические уравнения, после чего проводилась их проверка путем аппроксимации экспериментальных данных. В качестве примера ниже приведена одна из протестированных комбинаций порядков реакций:

Таблица №А1 – Выбранные порядки элементарных реакций для расчета кинетической модели азосочетания.

Реакция	1	2	3	4	5	6	7	8
	$A \rightarrow G$	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow X$	$B \rightarrow C$	$C \rightarrow D$	$C \rightarrow E$	$G \rightarrow C$	$E \rightarrow F$
Порядок	2	1	1	1	1	0	1	1

На основе выбранных порядков (Таблица №А1) было рассчитано кинетическое уравнение для компоненты NO_2 :

$$[NO_2] = [A] = \frac{\alpha_2 e^{(-\alpha_2 t + c)}}{1 - k_1 e^{(-\alpha_2 t + c)}} \quad (1)$$

При $t \rightarrow \infty$ выполняется условие $[A]_{\infty} = 0$, что требует выполнения условия, где $\alpha_2 > 0$.

Параметр α_2 выражается через константы скорости следующим образом:

$$\alpha_2 = k_2 - k_{-2}\alpha_1 + k_4\alpha_1 > 0 \quad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_2 (2k_4 + k_3)}{k_3 + k_4 + k_{-2}} \quad (3)$$

Как показано на Рисунке А1, аппроксимация кинетической кривой функцией (1) демонстрирует высокую сходимость $R^2 = 0.96$. Однако полученное значение параметра α_2 оказалось отрицательным, что противоречит физическому смыслу модели согласно условиям (2) и (3).

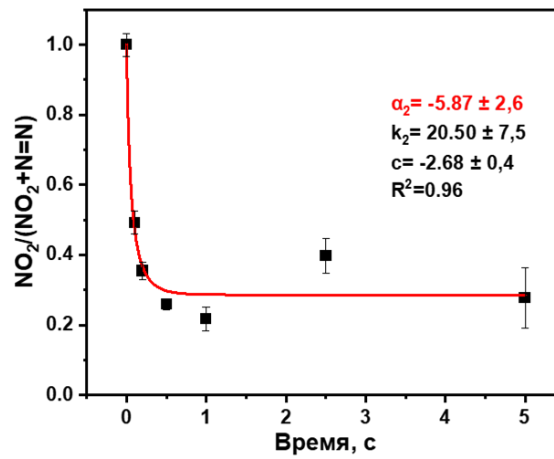


Рисунок А1 – Кинетическая кривая $\text{NO}_2/(\text{N}=\text{N}+\text{NO}_2)$ с аппроксимацией уравнением (1).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Исследование сенсорных свойств Au-модифицированного оптического волокна на определение ферментативной активности.

Наблюдаемый эффект разрыва связи С-О с высвобождением гликозидной группы с поверхности Au-Gly при воздействии β -глюкозидазы, сопровождающийся смещением пика ППР в спектрах поглощения, открыл возможность применения полученного плазмон-активного материала на основе оптического волокна в качестве сенсора для определения ферментативной активности. При помещении оптического волокна Au-Gly в раствор β -глюкозидазы наблюдалось *in situ* смещение положения пика ППР $\Delta\lambda$ (Рисунок Б1А). На начальном этапе зависимость сдвига $\Delta\lambda$ от времени имеет линейный характер, тогда как на более поздних стадиях наблюдается асимптотическое поведение кривой, связанное с постепенным отщеплением гликозидных групп с поверхности Au. На рисунке Б1Б показана зависимость сдвига ППР от концентрации фермента, так при 0.02 U/л плато достигалось практически мгновенно, а при 0.002 U/л примерно через 20 минут.

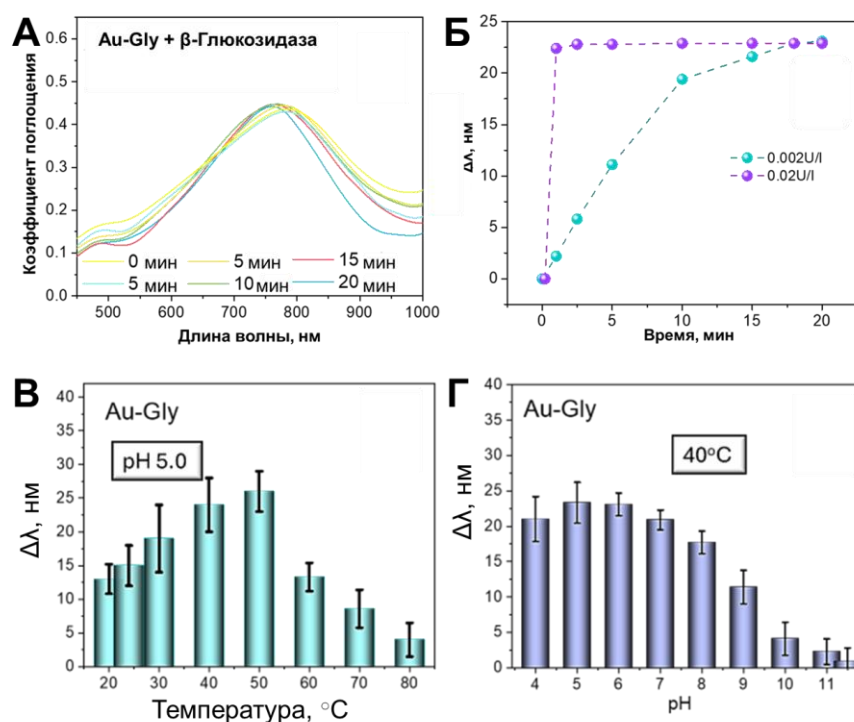


Рисунок Б1 – Исследование сенсорных свойств Au-Gly для детектирования ферментативной активности. А) Спектры поглощения с наблюдаемым сдвигом ППР со временем воздействия фермента (0.002 U/л, 25 °C, pH=5.0); Б) Зависимость сдвига пика ППР от времени воздействия фермента с концентрациями 0.002 и 0.02 U/л; В) Влияние температуры на ферментативную активность; Г) Влияние pH на ферментативную активность.

Для подтверждения применимости полученной оптической системы в качестве сенсора ферментативной активности была проведена серия экспериментов, где были изучены влияния температуры и pH среды на активность β -глюкозидазы. Так, в случае температуры изменение значения $\Delta\lambda$ (Рисунок Б1В) согласовано с ферментативной активностью β -глюкозидазы, которая

снижается при низких температурах (20 °C), в то время как повышение температуры до 50 °C приводит к увеличению ферментативной активности. При дальнейшем повышении температуры происходит денатурация фермента, и как следствие уменьшение $\Delta\lambda$. Аналогичная тенденция была показана и при изменении pH (Рисунок Б1Г). В частности, максимальная активность фермента наблюдалась в диапазоне pH 4-7.

Полученные зависимости согласуются с результатами контрольных измерений, выполненных с использованием коммерческого набора для определения ферментативной активности. Таким образом, было показано практическое применение разработанного плазмон-активного материала на основе оптического волокна в качестве сенсора ферментативной активности.

**ПРИЛОЖЕНИЕ В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности PET@Au
и PET@C.**

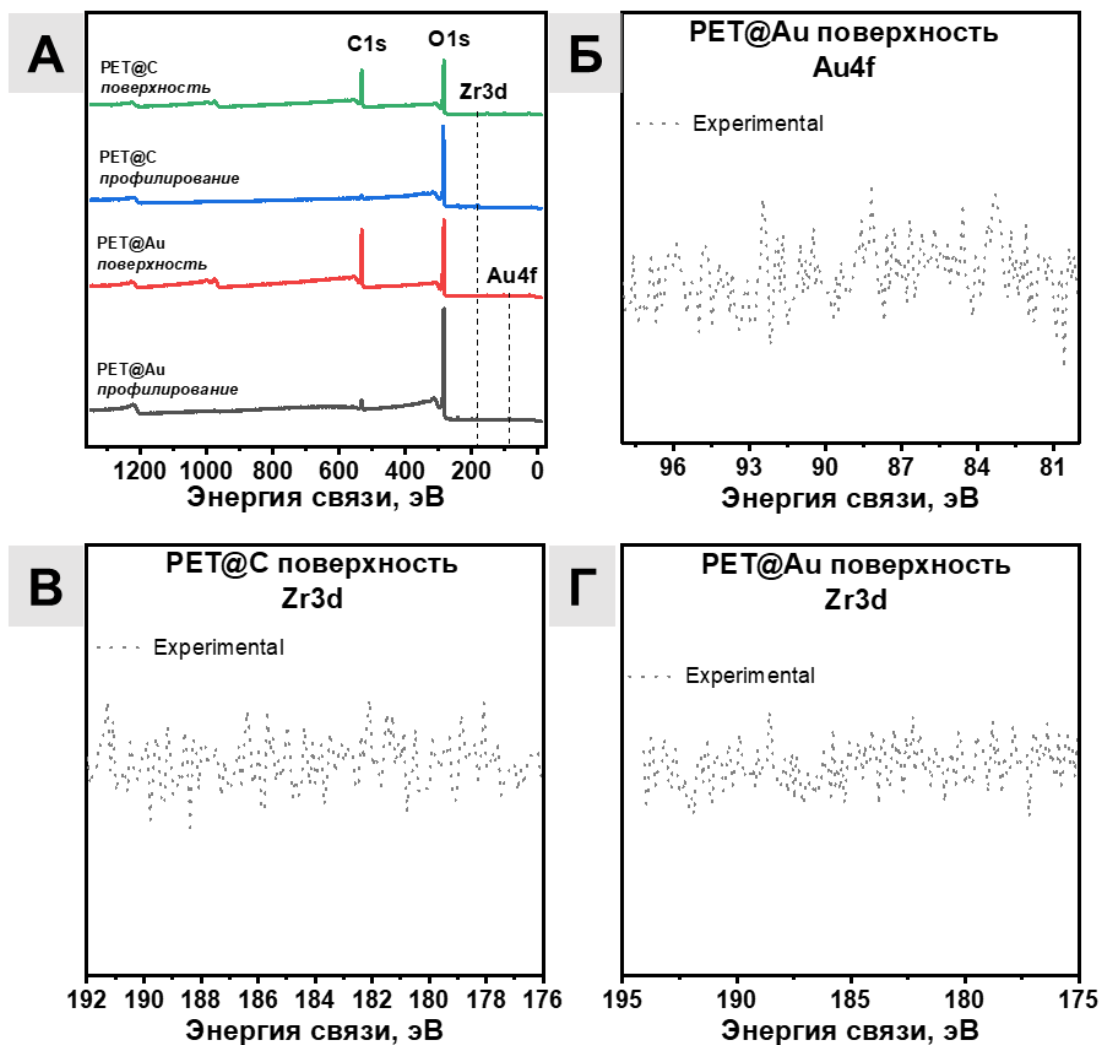


Рисунок В1 – А) Обзорные спектры PET@Au и PET@C до и после профилирования; Б) Спектры высокого разрешения в области Au4f для PET@Au; В) Спектры высокого разрешения в области Zr3d для PET@C; Г) Спектры высокого разрешения в области Zr3d для PET@Au.