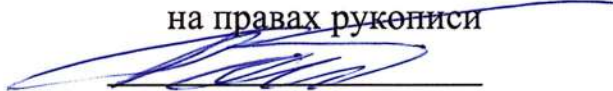


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

на правах рукописи



ПОСТНИКОВ ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ

Реагенты на основе гипервалентного иода:
от получения и химических свойств к плазмон-индуцируемым
превращениям органических веществ

1.4.3. Органическая химия

1.4.4. Физическая химия

Диссертация
в виде научного доклада
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Томск – 2021

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

Научный консультант: профессор, доктор химических наук
Юсубов Мехман Сулейман оглы

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Вацадзе Сергей Зурабович
Заведующий Лабораторией супрамолекулярной химии (№2) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
г. Москва
доктор химических наук, профессор
Васильев Александр Викторович
Директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета,
г. Санкт-Петербург
доктор химических наук
Титова Юлия Юрьевна
Заведующий лабораторией функциональных наноматериалов, главный научный сотрудник Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
Г. Иркутск
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
г. Москва

Защита состоится «__» _____ 2021 г. в _____ на заседании диссертационного совета 24.1.192.01 (Д 003.049.01) при ФБГУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск-90, проспект Академика Лаврентьева, 9

С текстом научного доклада можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>; на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>; на сайте Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ <https://www.lib.tpu.ru/>.

Отзывы на научный доклад в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирский институт органической химии, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.192.01; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Научный доклад разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Лузина Ольга Анатольевна

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Основное содержание доклада.....	12
2.1 Реагенты на основе $\lambda 5$ - и $\lambda 3$ -иоданов: синтез и реакционная способность.....	12
2.2 Реакции ковалентной модификации поверхности с использованием иодониевых и диазониевых солей.....	30
2.3 Плазмон-инициируемые реакции органических веществ на поверхности материалов: от дизайна функциональных поверхностей к механизмам и практическому применению.....	37
3. Заключение и выводы.....	51
Список литературы.....	52

1. Введение

Актуальность исследования

В последние годы химия материалов стала одной из наиболее бурно развивающихся отраслей науки и технологии, пронизывающей практически все глобальные вызовы, вставшие перед человечеством. Развитие современных наук о материалах включало в себя несколько важных стадий, начиная от фундаментальных исследований основополагающих законов с точки зрения физики и химии, и заканчивая разработкой методологического аппарата и применением полученных знаний для создания концептуально новых материалов. Лишь недавно науки о материалах приобрели воистину междисциплинарные черты и стали конгломератом фундаментальных знаний и методических решений из различных областей химии, биологии и физики. Слияния методологических аппаратов не избежала и органическая химия. На сегодняшний день методы и подходы классической органической химии все чаще используются для создания материалов, а физические и физико-химические закономерности формирования нано- и макроструктур вовлекаются в разработки концептуально новых подходов к трансформации органических веществ. В свою очередь, появление новых методов превращений органических субстратов привело к необходимости изучения механизмов таковых трансформаций с целью прогнозирования и анализа реакционной способности.

Особая роль в современной химии и науке о материалах отводится высоко реакционно способным органическим реагентам, способным вступать в широкий ряд превращений. К таковым, в первую очередь, можно отнести арендиазониевые соли и соединения гипервалентного иода (СГИ), востребованные как в органической химии, так и химии материалов. И, если химия ароматических солей диазония является достаточно хорошо изученной, то химия соединений гипервалентного иода лишь начинает свой путь в данной области. Именно поэтому разработка новых реагентов на основе СГИ является крайне **актуальной** задачей.

Крайне востребованной и **актуальной** является разработка методов создания новых материалов с использованием иодониевых солей. В отличие от арендиазониевых солей, поверхностная химия иодониевых солей все еще остается крайне слабо исследованной и, в основном, подразумевает использование электрохимических подходов. Разработка альтернативных методов активации иодониевых солей представляется весьма востребованной для создания материалов с контролируемыми поверхностными свойствами.

Наконец, как уже отмечалось выше, свойства материалов сами по себе способны влиять на направление протекания реакции. Так, например, одним из актуальных трендов современной науки является химия плазмон-инициируемых превращений, где в качестве катализаторов (или активаторов) выступают 2D или 0D наноматериалы, способные к генерации поверхностных плазмонов (или плазмон-поляритонов). Как было показано в начале 2010х, поверхностные плазмоны способны взаимодействовать с органическими (и неорганическими) веществами и инициировать различного рода превращения уже при комнатной температуре. С этого момента химия плазмон-инициируемых превращений стала одной из наиболее бурно развивающихся отраслей науки. Однако механизмы данных превращений все еще остаются дискуссионными. В связи с этим разработка новых методов трансформации органических веществ в условиях плазмонного катализа, а также исследование механизмов данных превращений, представляют собой **актуальное** направление науки.

Цель исследований заключается в систематическом изучении процессов получения и применения реагентов на основе гипервалентного иода в органическом синтезе и химии материалов, включая исследование альтернативных подходов к активации иодониевых солей с использованием плазмонного индуцирования химических превращений и дальнейшего развития химии плазмона на поверхности плазмон-активных материалов.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. Разработка удобных и простых методов синтеза λ^5 - и λ^3 -иоданов и исследование их реакционной способности в окислительных трансформациях органических соединений.
2. Разработка методов ковалентной модификации поверхности тонких наноразмерных материалов с использованием иодониевых и диазониевых солей как доноров арильных радикалов и создание функциональных материалов.
3. Разработка методов активации химических реакций в условиях возбуждения плазмона на поверхности 2D- и 0D-наноматериалов и исследование основных закономерностей данных превращений.

Научная новизна. Главной идеей представляемого исследования является совмещение классической методологии органической химии с химией поверхности.

1. Предложены удобные синтетические подходы к получению λ^5 - и λ^3 -иоданов с использованием Oxone® как дешевого и доступного окислителя.
2. Продемонстрирован высокий синтетический потенциал новых реагентов – органосульфонатных производных иодоксибензойной кислоты (IBX) в окислительных превращениях органических соединений и предложен новый реагент с рекордной окислительной способностью – дитрифлат иодоксибензойной кислоты (IBX-2OTf).
3. Разработаны методы получения нового поколения псевдоциклических реагентов – производных иодозобензойной кислоты (IBA) и арилиодоксоборола – и продемонстрировано синтетическое применение в различных органических превращениях.
4. Найдены новые превращения для традиционных реагентов гипервалентного иода – фенилиодозоацетата (PIDA) и N-тозилиминоиоданов в реакциях циклоприсоединения и переноса сульфиминных групп.

5. Открыты новые фото- и плазмон-инициируемые реакции ковалентной модификации поверхности тонких пленок золота с использованием диарилиодониевых солей в качестве источников арильных радикалов и предложен механизм процесса плазмонной активации иодониевых солей.
6. Открыты реакции плазмон-инициируемых реакций органических функциональных групп на поверхности структурированных тонких пленок золота, включающих азид-алкинное циклоприсоединение, восстановления кратных связей, RAFT- и NMP-полимеризации, тримеризации нитрилов, а также на основании экспериментальных данных предложены механизмы данных процессов.
7. Предложены подходы к созданию функциональных материалов на основе реакций поверхностной ковалентной модификации с использованием иодониевых и diazonиевых солей, а также трансформации поверхностных органических групп.

Практическая значимость.

1. Предложены удобные и эффективные методы синтеза ряда λ^5 - и λ^3 -иоданов циклического, псевдоциклического и ациклического строения с использованием Oxone® как дешевого и экологичного окислителя, в том числе с использованием методов проточного синтеза.
2. Предложены методы окисления перфторированных спиртов в мягких условиях с использованием дитрифлата иодоксибензойной кислоты (IBX-2OTf).
3. Разработаны методы синтеза 1,2,4-оксадиазолов и бициклических производных изоксазола с использованием реакции формального [2+3] циклоприсоединения альдоксимов.
4. Разработаны методы генерации бензиновых интермедиатов в мягких условиях под действием воды при комнатной температуре с использованием производных иодоксоборола.

5. Разработаны методы поверхностной модификации тонких пленок золота с использованием иодониевых солей для создания гидрофобных материалов.
6. Получены новые образцы сенсорных систем на основе поверхностно-модифицированных материалов для детектирования α -1 гликопротеина, углекислого газа, гидроксильных радикалов и серусодержащих гетероциклов.
7. Разработаны методы генерирования водорода с использованием функциональных плазмон-активных гибридных материалов.
8. Разработан мягкий метод циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам в мягких условиях при атмосферном давлении.

Методология и методы исследования.

В ходе выполнения работы использовалась современная методология органического синтеза, включающая методы различные синтетические методы и подходы к получению необходимых материалов и новых реагентов. Структура соединений исследовалась с использованием методов монокристаллической рентгеновской дифракции и ядерного магнитного резонанса (ЯМР); чистота полученных соединений оценивалась с использованием методов ЯМР и элементного анализа, кроме того, элементный состав полученных соединений определялся с использованием масс-спектропии высокого разрешения.

Наноматериалы для исследований были получены с использованием методов магнетронного напыления (для тонких пленок золота) или методами восстановления (в случае наночастиц и гибридных пленок). Полученные наноматериалы охарактеризовывались комплексом физико-химических и спектроскопических методов анализа – ИК-Фурье, УФ-Вид, Рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионный анализ, просвечивающая и/или сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

Для всех плазмон-инициируемых реакций проводился ряд контрольных экспериментов для доказательства плазмонной природы активации.

Концентрация стабильных радикалов определялась с использованием методов электронного парамагнитного резонанса.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методы синтеза новых производных λ^5 - и λ^3 -иоданов и их синтетическое применение.
2. Методы ковалентной функционализации поверхности плазмон-активных наноматериалов с использованием иодониевых солей.
3. Новые плазмон-инициируемые превращения органических веществ на поверхности материалов и механизмы данных трансформаций.

Апробация работы. Отдельные части работы представлялись на следующих мероприятиях: 17th European Conference on Composite Materials (Munich, Germany, 2016), 5th International Conference of Hypervalent Iodine Chemistry (Les Diablerets-Switzerland 2016), Nanoworkshop-2016 (Tomsk, Russian Federation, 2016), 8th International Solid State Chemistry Conference (Monastir, Tunisia, 2017), V Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского (Иркутск, Российская Федерация, 2017), 6th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (Cardiff, Wales, GB, 2018), Workshop “Prevention of microbial contamination of biomaterials for tissue regeneration and wound healing” (Lancaster, GB, 2018), Advanced Studies in the Field of Chemistry and Medicine (Tomsk, Russian Federation, 2018), 5ая Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, Российская Федерация, 2018), ACS Publications Symposium: Innovation in Materials Science & Technology (Singapore, 2019), NanoToday-2019 (Lisboa, Portugal, 2019), Круглый стол «Перспективы российско-французских отношений. Исследования в области материаловедения и биотехнологий на уникальных научных установках» (Париж, Франция, 2019), IFOST-2019 (Tomsk, Russian Federation, 2019), 4th BIOMATSEN-2019 (Oludeniz, Turkey, 2019), VI Научные чтения,

посвященные памяти академика А.Е. Фаворского (Иркутск, Российская Федерация, 2020), Chemicals & Materials for Emerging Technologies (CheMET) (Qatar, 2020), VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Российская Федерация, 2021).

Кроме того, части работы представлялись в рамках докладов в качестве приглашенного ученого в Университете Экс-Марсея (2018, 2021), СПбГУ (2018, 2019), Университете Бремена (2019), Католическом Университете Лоувейна (Лоувейн-Ла-Нёв, Бельгия, 2019), Университете Штутгарта (Штутгарт, Германия, 2019).

Степень достоверности полученных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов и подходов в планировании и реализации эксперимента, использованием комплекса современных аналитических методов для доказательства структуры полученных соединений и комплекса спектроскопических и микроскопических методов исследования поверхностей наноматериалов. Кроме того, результаты, полученные при выполнении исследований, находятся в поле современных парадигм о взаимосвязи структуры и свойств веществ и материалов, и не противоречат фундаментальным теоретическим воззрениям на природу протекания химических реакций.

Публикации по теме научного доклада. Результаты проведенных исследований опубликованы в 37 статьях уровня Q1-Q2 (в том числе 3 обзора по теме диссертации) в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и WoS.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в определении направления исследования, планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации экспериментальных данных, обобщении результатов и написании статей. Под руководством автора по теме данной работы подготовлены и защищены 2 диссертации на соискание

степени кандидата химических наук, 2 диссертации на соискание степени PhD, а также 7 магистерских диссертаций. Отдельные части работы выполнялись при поддержке РФФ (17-73-20066 с продлением, 16-13-10081 с продлением), РФФИ (18-43-703016) и Мега-гранта в рамках 220ПП 075-15-2021-585 «Невалентные взаимодействия в кристаллохимическом дизайне 3D-молекулярных и 2D-поверхностных архитектур в целях создания функциональных материалов и решения задач химии устойчивого развития».

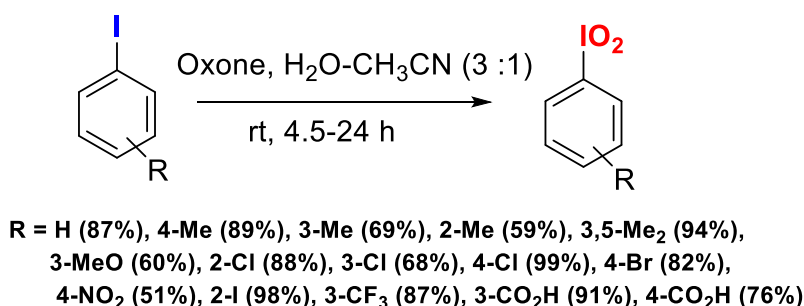
2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДА

Как уже отмечалось выше, диссертационное исследование выполнялось по трем взаимопересекающимся направлениям. Так, данная работа была начата с исследования реакционной способности реагентов на основе ГПИ и совершенствованию методов их получения, что позволило предложить несколько концептуально новых и высокоактивных производных ГПИ. Исследование реакционной способности данных реагентов в реакциях ковалентной функционализации поверхностей стало второй глобальной тематикой исследований, позволившей как получить новые функциональные материалы, так и пролить свет на механизмы взаимодействия плазмона с органическими веществами. Полученные знания легли в основу третьего направления исследования – разработку новых методов превращений органических веществ на поверхности плазмон-активных объектов и создания функциональных материалов на их основе.

2.1. Реагенты на основе λ^5 - и λ^3 -иоданов: синтез и реакционная способность

Первая часть доклада посвящена методам синтеза новых реагентов на основе ГПИ, совершенствованию традиционных синтетических подходов к их получению, а также синтетическому применению в важнейших реакциях органической химии.

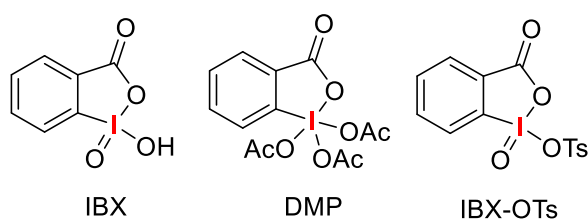
1. Получение и применение λ^5 -иоданов в органическом синтезе.



Традиционно,	λ^5 -
иоданы	широко
применяются	в
окислительных	
превращениях	

органических соединений. Тем не менее, зачастую, методы их синтеза не отвечают современным требованиям концепции устойчивого развития и «зеленой» химии. По этой причине мы сконцентрировались на разработке простых и эффективных синтетических подходов к родоначальникам λ^5 -иоданов – иодилбензолам с использованием Oxone®. Как оказалось, иодарены могут быть легко окислены до соответствующих пентавалентных производных при комнатной температуре, причем выделение продуктов реакции проводилось лишь с использованием простого фильтрования без необходимости в дополнительной очистке, что особенно важно для работы с иодилбензолами в виду их крайне низкой растворимости¹.

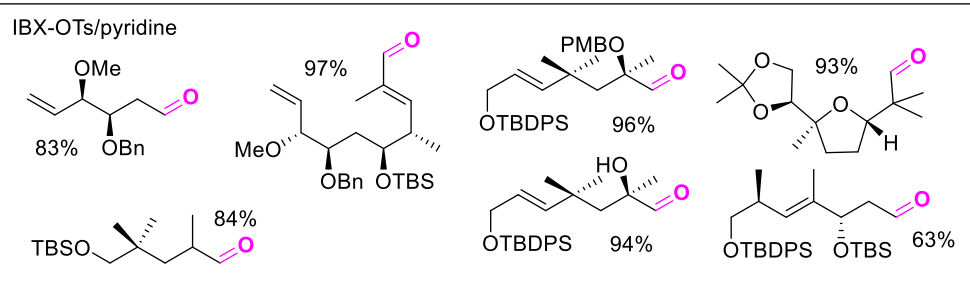
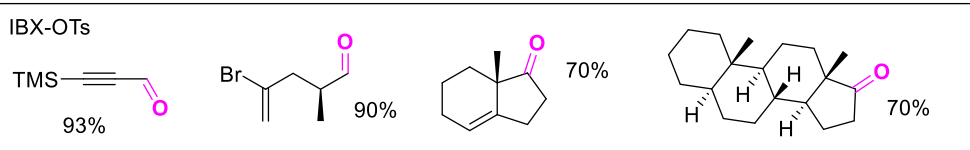
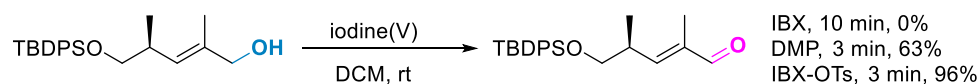
Тем не менее, несмотря на достаточно широкое синтетическое применение, иодиларены являются не самыми активными реагентами ГПИ в



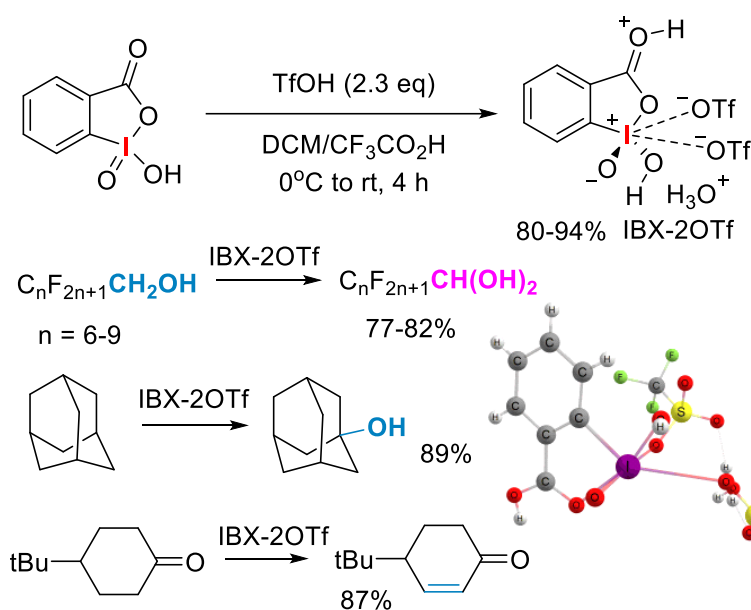
органическом синтезе. Наибольшую распространенность имеют циклическое производное иодоксибензойной кислоты (IBX) –

периодинан Десса-Мартина (DMP). Совсем недавно было получено новое производное IBX – IBX-OTs, продемонстрировавшее высокую реакционную способность в окислении спиртов и синтезе енонов. Синтетический потенциал данного реагента был раскрыт не в полной мере, что подвигло нас на более детальное изучение реакционной способности данных реагентов в окислении спиртов – полупродуктов полного синтеза природных соединений.

¹ Soldatova N., Postnikov P., Troyan A. A., Yoshimura A., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Mild and efficient synthesis of iodylarenes using Oxone as oxidant // Tetrahedron Letters. – 2016. – Т. 57, № 37. – С. 4254-4256.



Как оказалось, IBX-OTs мягко окисляет различные спирты, содержащие в структуре кратные связи (терминальные и интернальные), защитные группы, а также галогены. Активность данного реагента может контролироваться эквимольными добавками пиридина. Так, данная система была использована для селективного окисления спиртовых гидроксидов в широком ряде полупродуктов синтеза природных соединений с высокими выходами, в том числе и для соединений содержащих лабильные защитные группы.²



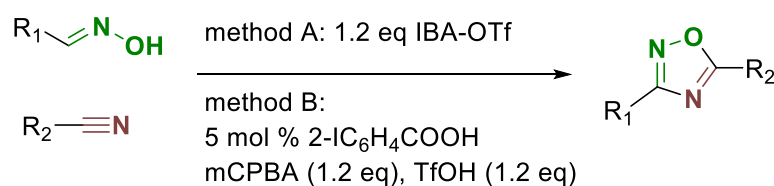
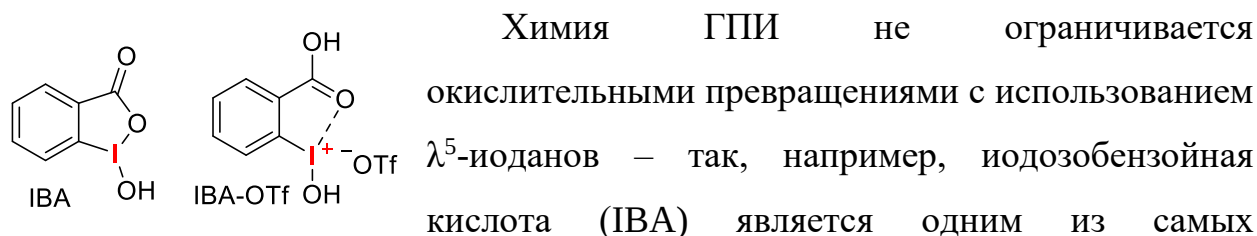
Успехи в применении IBX-OTs подвигли нас на поиск и более активных реагентов, способных вступать в реакцию даже с трудноокисляемыми субстратами. Мы показали, что

обработка IBX трифторметансульфокислотой приводит к образованию более

² Yusubov M. S., Postnikov P. S., Yusubova R. Y., Yoshimura A., Jürjens G., Kirschning A., Zhdankin V. V. 2-Iodoxybenzoic Acid Tosylates: the Alternative to Dess–Martin Periodinane Oxidizing Reagents // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2017. – Т. 359, № 18. – С. 3207-3216.

активного реагента – IBX-2OTf. Структура данного реагента существенно отличается от аналогов – так, IBX-2OTf представляет собой первый псевдоциклический λ^5 -иодан, что, в свою очередь определяет активность данного реагента в реакциях окисления перфторированных спиртов, адамантана и образования енонов. Стоит отметить, что из известных производных ГПИ только данный реагент обладает столь высокой реакционной способностью, что делает его рекордсменом в окислительных трансформациях органических веществ.³

2. Псевдоциклические и циклические λ^3 -иоданы: синтез и реакционная способность.



Method A:

$R_2=\text{Me}$: $R_1=\text{Ph}$ (90%); 4-Tol (83%); 4-Cl-C₆H₄ (71%); 2-Cl-C₆H₄ (71%); 3-Cl-C₆H₄ (75%); 2,4-diCl-C₆H₃ (83%); 4-Br-C₆H₄ (90%); 4-NC-C₆H₄ (91%); 4-O₂N-C₆H₄ (73%); 4-AcO-C₆H₄ (70%); 4-MeO₂C-C₆H₄ (85%); Ph-C₂H₄ (79%); Ph-C₂H₂ (70%).

$R_1=\text{Ph}$: $R_2=\text{Ph}$ (86%); Et (86%); *i*Pr (63%); CCl₃ (67%)

Method B:

$R_2=\text{Me}$: $R_1=\text{Ph}$ (83%); 4-Tol (84%); 4-Cl-C₆H₄ (78%); 2-Cl-C₆H₄ (82%); 3-Cl-C₆H₄ (86%); 2,4-diCl-C₆H₃ (86%); 4-Br-C₆H₄ (75%); 4-AcO-C₆H₄ (31%); 4-MeO₂C-C₆H₄ (74%); Ph-C₂H₄ (79%); Ph-C₂H₂ (70%).

$R_1=\text{Ph}$: $R_2=\text{Ph}$ (63%); Et (70%); *i*Pr (69%); CCl₃ (18%)

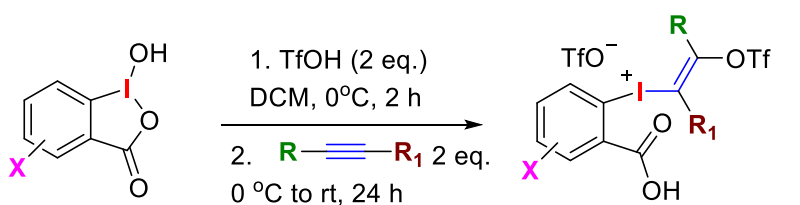
распространённых реагентов ГПИ. И лишь недавно было открыто, что обработка IBA TfOH приводит к образованию нового, псевдоциклического реагента с высокой реакционной способностью – IBA-OTf.

В рамках нашего же исследования, мы обратили внимание на способность данного реагента активировать реакцию формального [3+2] присоединения альдоксимов к нитрилам с образованием оксадиазолов. Так, циклоприсоединение

³ Yusubov M. S., Soldatova N. S., Postnikov P. S., Valiev R. R., Yoshimura A., Wirth T., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. 2-Iodoxybenzoic acid ditriflate: The most powerful hypervalent iodine(v) oxidant // Chemical Communications. – 2019. – Т. 55, № 54. – С. 7760-7763.

альдоксимов к нитрилам проходило гладко при комнатной температуре при обработке раствора альдоксима в нитриле 1.2 экв. IVA-OTf. Реакция слабо зависела от электронных эффектов заместителей в арильном кольце альдоксима и, в большей степени, от заместителей в нитриле (особенно стерических факторов). Нам удалось также провести данный процесс и в каталитическом режиме с использованием лишь 5% 2-иодбензойной кислоты в сочетании с *m*CPBA как окислителем и эквимольными добавками TfOH.⁴

Кроме реакций циклоприсоединения, IVA-OTf использовался нами и в

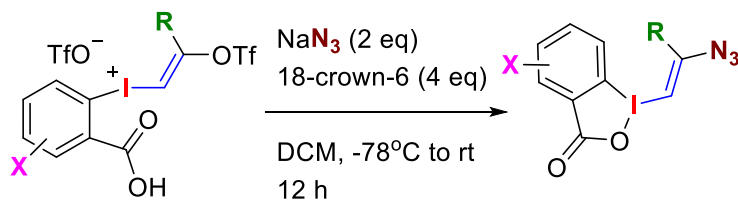


X=H, R₁=H, R= nBu (82%), nHex (87%), nOct (87%), nDec (58%)
iPrCH₂ (74%), iPrCH₂CH₂ (83%), cHex (73%)

X=H, R₁=Et, R= Et (81%)

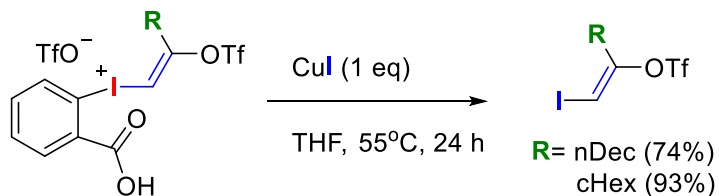
X=H, R₁=Me, R=nPr (67%)

R=nBu, R₁=H, X= 3-Me (63%), 5-Me (48%), 5-Br (74%)



X=H, R= nBu (88%), nHex (59%), nOct (93%), nDec (93%)
iPrCH₂ (77%), iPrCH₂CH₂ (64%), cHex (73%)

R=nBu, X= 3-Me (19%), 5-Me (52%), 5-Br (30%)



R= nDec (74%)
cHex (93%)

реакциях синтеза винил-замещенных иодониевых солей, представляющих особую ценность в химии алкенов.

Реакция ацетиленов с IVA-OTf гладко протекала по механизму *анти*-присоединения с образованием соответствующих иодониевых солей винилтрифлатов.

Данные соли показали высокую реакционную способность – так, трифлат может быть легко замещен на

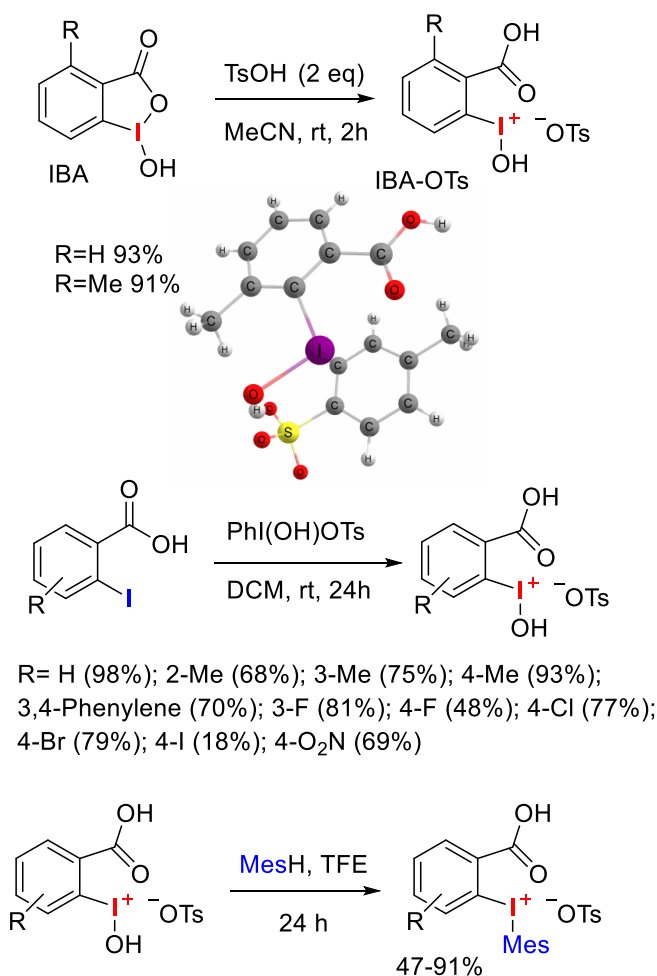
⁴ Yoshimura A., Nguyen K. C., Klasen S. C., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Saito A., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Hypervalent Iodine-Catalyzed Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles from Aldoximes and Nitriles // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2016. – T. 5, № 9. – С. 1128-1133.

нуклеофил (например, азид) в мягких условиях. Кроме того, реакция с иодидом меди(I) приводила к образованию соответствующих иодоалкенов, содержащих OTf – ценных интермедиатов в органических превращениях.⁵

Несмотря на высокую эффективность IBA-OTf, нами были предприняты весьма успешные попытки замены дорогостоящей (и не всегда удобной в применении) TfOH на доступную *p*-толуолсульфокислоту (TsOH). Обработка 2 экв. TsOH суспензии IBA в MeCN приводила к образованию

соответствующего IBA-OTs с выходами, близкими к количественным.

Псевдоциклическая природа полученного реагента была однозначно доказана с использованием монокристаллической дифрактометрии. Несмотря на простоту предлагаемого метода, доступность исходных производных IBA является основным недостатком предлагаемой процедуры. Именно поэтому, мы предложили альтернативный подход к получению широкого ряда производных IBA-OTs через

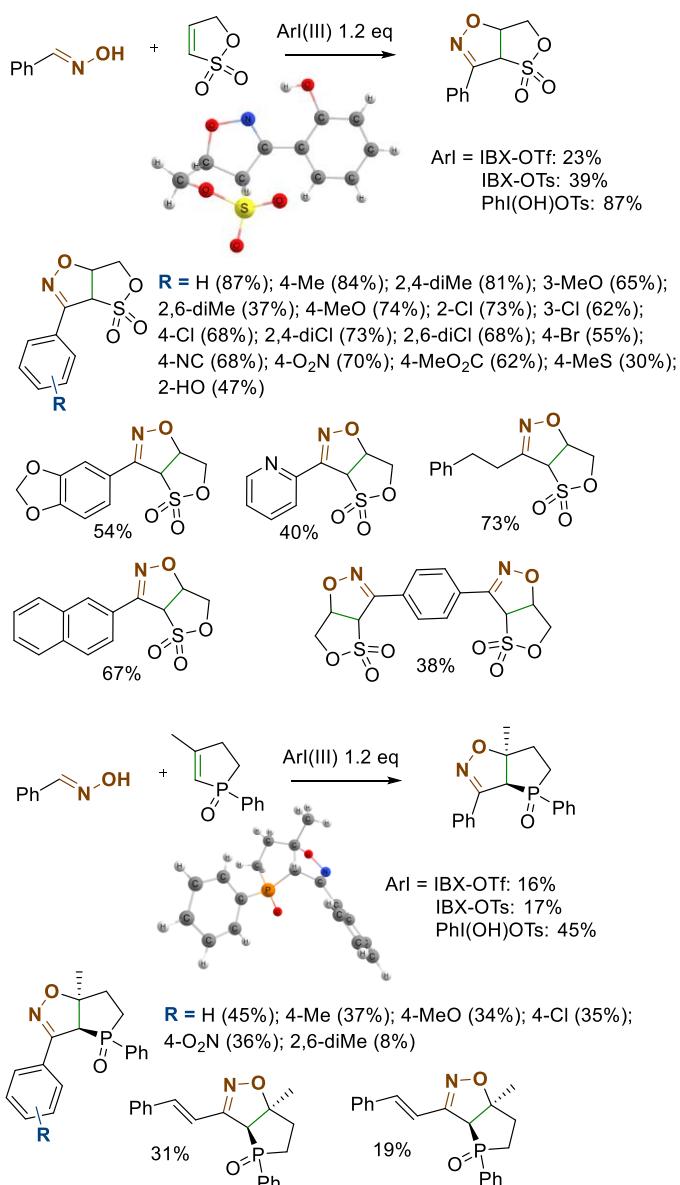


реакцию лигандного обмена с использованием коммерчески доступного реагента Козера. Данный подход позволил получить желаемые производные с высокими и хорошими выходами. Производные IBA-OTs зарекомендовали

⁵ Yoshimura A., Huss C. D., Liebl M., Rohde G. T., Larson S. M., Frahm G. B., Luedtke M. W., Schumacher T. J., Gardner Z. S., Zhdankin V. V., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Kitamura T., Saito A. Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic β -Trifluorosulfonyloxy Vinylbenziodoxolone Derivatives // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2021. – T. 363, № 13. – С. 3365-3371.

себя как активные реагенты на основе ГПИ, способные выступать в качестве активных аналогов традиционных циклических λ^3 -иоданов^{6,7}.

На следующем этапе наших исследований мы апробировали полученные реагенты в реакция формального [3+2] цикло-присоединения альдоксимов к циклическим сульфонам и фосфонооксидам с образованием бициклических изоксазолинов. К нашему удивлению, псевдоциклические реагенты оказались малоактивны в данном превращении (что, возможно, объясняется стерическими эффектами).

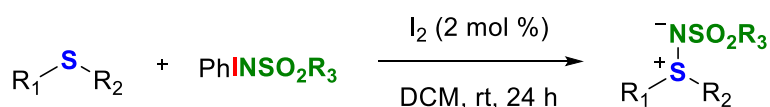


⁶ Yoshimura A., Klasen S. C., Shea M. T., Nguyen K. C., Rohde G. T., Saito A., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic Benziodoxole Tosylates: New Hypervalent Iodine Oxidants and Electrophiles // Chemistry. – 2017. – Т. 23, № 3. – С. 691-695.

⁷ Yusubov M. S., Postnikov P., Yoshimura A., Zhdankin V. V. Benziodoxole-Derived Organosulfonates: The Strongest Hypervalent Iodine Electrophiles and Oxidants // Synlett. – 2020. – Т. 31, № 4. – С. 315-326.

Лучшие выходы целевых продуктов были получены с использованием доступного реагента Козера $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$. Данный метод был использован для получения широкого ряда бициклических изоксазолинов. Очевидно, что реакция с циклическими сульфонами приводила к более высоким выходам целевых продуктов, в то время как фосфоленоксиды реагировали с альдоксимами с умеренными выходами.⁸

В наших исследованиях мы не могли пройти мимо реагентов, содержащих связь I-N – классических тозилиминоиданов $\text{TsN}=\text{I}^+\text{Ph}$. Данные реагенты широко применяются в реакциях переноса тозилимидной группы,



$\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$

$\text{R}_1 = \text{Ph}$ (88%); 4-Tol (72%); 4-MeO-C₆H₄ (78%); 4-Cl-C₆H₄ (79%); 3-Cl-C₆H₄ (80%); 2-Cl-C₆H₄ (68%); 4-Br-C₆H₄ (70%); 4-NC-C₆H₄ (86%); 4-O₂N-C₆H₄ (59%);

$\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (56%); $\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{Bn}$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (65%);

$\text{R}_1 = \text{Bn}$, $\text{R}_2 = \text{Bn}$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (66%); $\text{R}_1 = \text{Bu}$, $\text{R}_2 = \text{Bu}$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (79%);

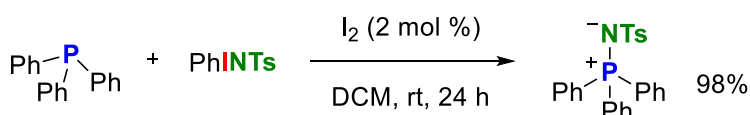
$\text{R}_1 = \text{Oct}$, $\text{R}_2 = \text{Oct}$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (90%); $\text{R}_1/\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_3$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (97%);

$\text{R}_1/\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_4$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (76%); $\text{R}_1 = \text{tBu}$, $\text{R}_2 = \text{tBu}$, $\text{R}_3 = 4\text{-Tol}$ (8%);

$\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = 4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ (92%);

$\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = 2\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ (51%);

$\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = \text{Ph}$ (67%);



однако, реакции иминирования

гетероатомов в

структуре

органических веществ

остаются все еще

малоизученными.

Особый интерес при

этом вызывают

реакции радикального

переноса иминных

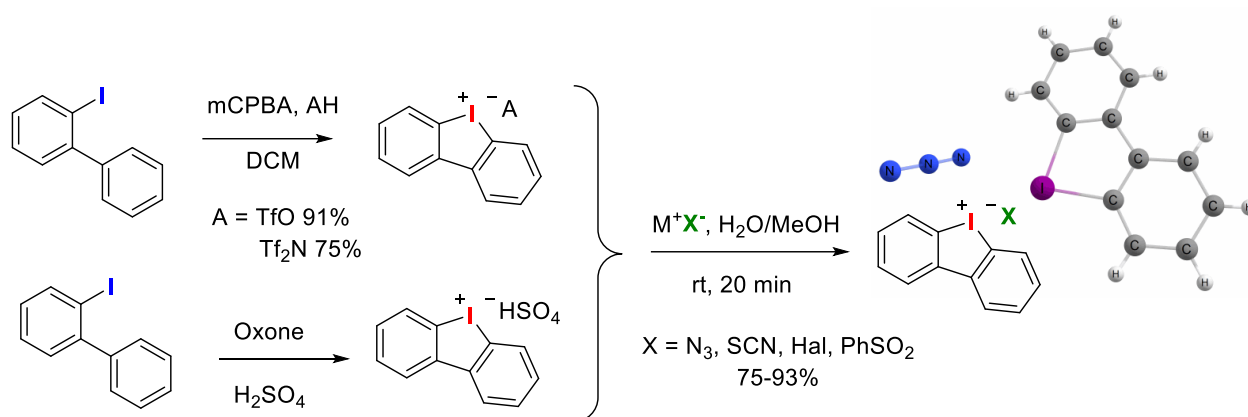
групп. Мы обнаружили, что иминоиданы выступают эффективными реагентами для переноса сульфиминных групп в реакциях с тиоэфирами в присутствии каталитических количеств элементарного иода. Контрольные эксперименты с ТЕМРО и ВНТ в качестве ловушек радикалов позволили предположить радикальный характер данного превращения.⁹

⁸ Yoshimura A., Nguyen K. C., Rohde G. T., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Hypervalent Iodine Reagent Mediated Oxidative Heterocyclization of Aldoximes with Heterocyclic Alkenes // Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Т. 82, № 22. – С. 11742-11751.

⁹ Yoshimura A., Makitalo C. L., Jarvi M. E., Shea M. T., Postnikov P. S., Rohde G. T., Zhdankin V. V., Saito A., Yusubov M. S. Sulfonylimino Group Transfer Reaction Using Imino-lambda(3)-iodanes with I(2) as Catalyst Under Metal-free Conditions // Molecules. – 2019. – Т. 24, № 5.

3. Иодониевые соли: новые методы синтеза и реакционная способность.

Химия иодониевых солей представляет собой особо важную тематику в области соединений ГПИ в силу уникальных свойств и способности выступать в качестве реагентов и катализаторов в огромном количестве превращений. Доминантой в синтезе иодониевых солей долгое время являлся процесс, подразумевающий взаимодействие классических λ^3 -иоданов с электрононасыщенными аренами. Соответствующие λ^3 -иоданы могут быть получены в чистом виде или *in situ* с использованием, в частности, *m*CPBA. Данные методы не полностью отвечают требованиям современной химии в

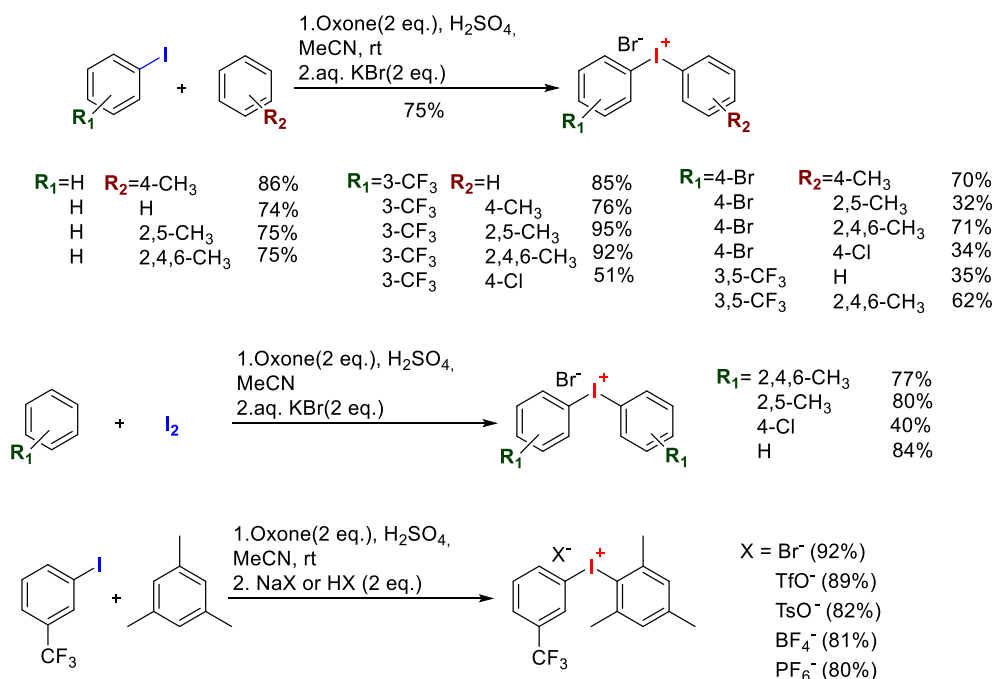


рамках концепции устойчивого развития и, по этой причине, мы поставили перед собой задачу разработать ряд дешевых и доступных методов получения иодониевых солей, исключая применение органических окислителей.

Наши исследования в данной области мы начали с процессов получения циклических дибензиодолиевых солей. Данные соли были получены как традиционными методами (OTf и NTf₂), так и в форме гидросульфатов с использованием Oxone® в растворе серной кислоты. Последний метод представляется одним из самых экологичных, так как требует простого высаживания соли в ледяную воду без необходимости дополнительной очистки от продуктов превращений *m*CPBA. Все полученные соли легко подвергаются реакциям лигандного обмена с образованием различных

продуктов, представляющих значительный интерес с точки зрения кристаллохимического дизайна.¹⁰

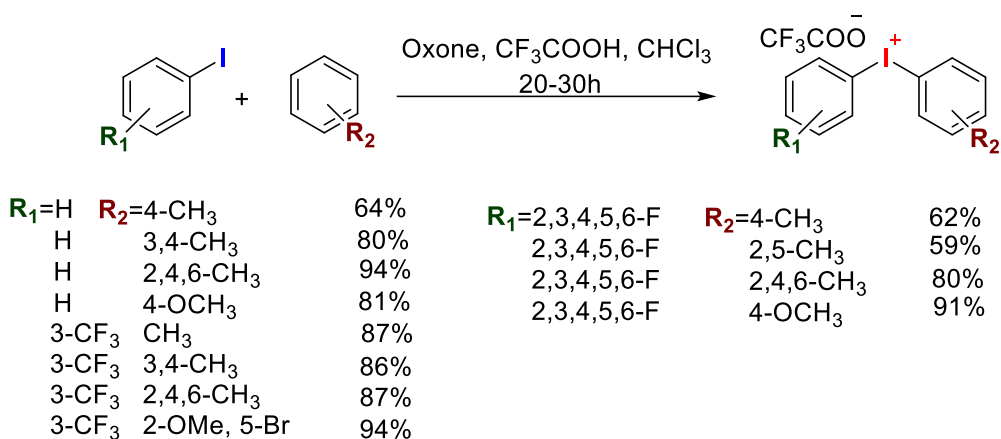
Циклические иодониевые соли представляют собой важный класс соединений. Однако, диарилиодониевые соли ациклического строения имеют более широкий спектр применения в реакциях арилирования различных нуклеофилов – как органических, так и неорганических. В связи с этим, разработка удобных методов получения диарилиодониевых солей представляет собой актуальную задачу. Вдохновленные успехами в синтезе дибензиодолий сульфата, мы поставили перед собой задачу адаптировать данные условия и для синтеза ациклических иодониевых солей. Тем не менее, попытки повторить данный синтез в чистой кислоте с использованием иодбензола в качестве субстрата и толуола не приводили к образованию продукта. Разбавление реакционной массы ацетонитрилом положительным образом сказалось на конверсии исходного иодбензола и желаемый продукт был выделен с 75% выходом в виде бромида (сульфаты диарилиодониевых солей растворимы в воде). Дальнейшая оптимизация условий реакции позволила увеличить выход до 86%.



¹⁰ Postnikov P. S., Guselnikova O. A., Yusubov M. S., Yoshimura A., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation and X-ray Structural Study of Dibenziiodolium Derivatives // Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 80, № 11. – С. 5783-8.

В оптимизированных условиях был получен широкий ряд солей с выходами от хороших до высоких. Разработанный метод также может быть применен для синтеза симметричных солей непосредственно из аренов с использованием молекулярного иода, содержащих электронодонорные группы с хорошими и высокими выходами. Стоит также отметить, что на стадии выделения метод позволяет проводить лигандный обмен и выделять иодониевые соли в виде трифлатов, тозилатов или других производных.¹¹

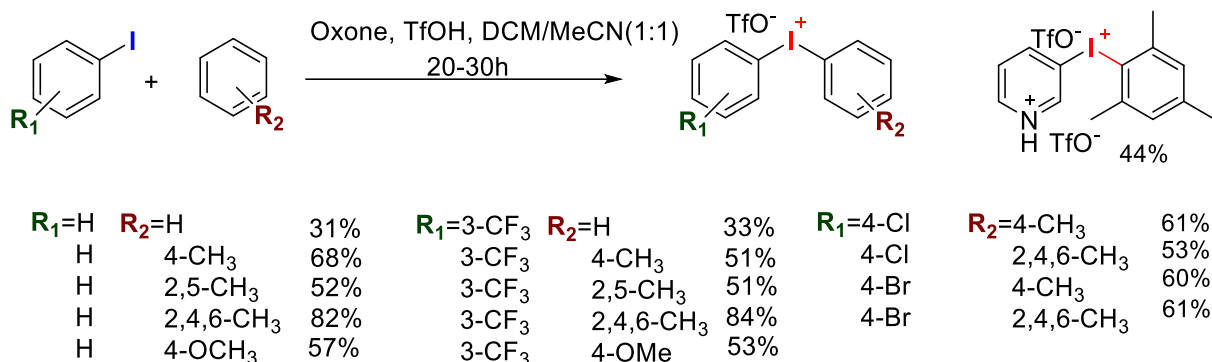
Особую ценность для органического синтеза представляют диарилиодоний трифлаты и трифторацетаты ввиду высокой растворимости даже в малополярных органических растворителях. Принимая во внимание значение солей данных типов, мы разработали методы их получения с использованием Oxone® как окислителя.



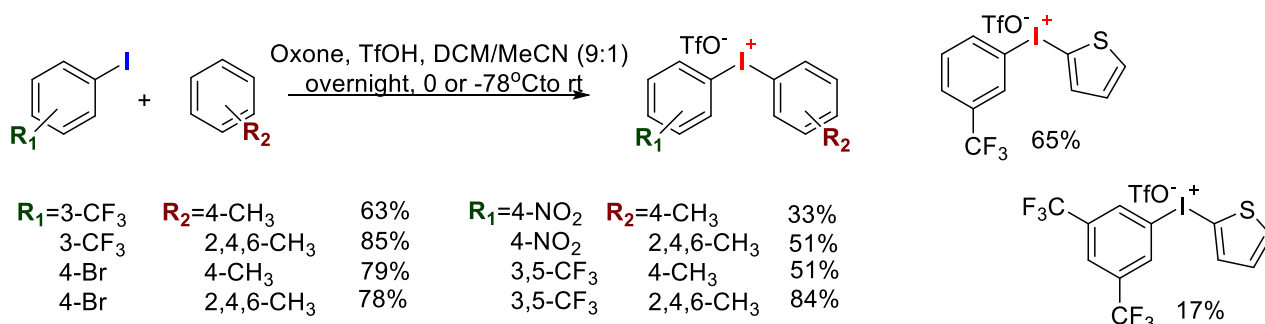
Основные затруднения в синтезе трифторацетатов были связаны с побочными реакциями, приводящими к осмолению активных аренов в окислительной среде. По этой причине мы применили технику постепенного и медленного добавления арена к реакционной массе с использованием шприцевого насоса. Такой подход позволил получить соответствующие диарилиодоний трифторацетаты с высокими выходами. К достоинствам метода также можно отнести возможность получения перфторфенильных солей, которые сложно получить традиционными методами с использованием *m*CPBA как окислителя.

¹¹ Soldatova N., Postnikov P., Kukurina O., Zhdankin V. V., Yoshimura A., Wirth T., Yusubov M. S. One-pot synthesis of diaryliodonium salts from arenes and aryl iodides with Oxone-sulfuric acid // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Т. 14. – С. 849-855.

Аналогичный подход был применен и для синтеза широкого ряда диарилиодоний трифлатов. В ходе оптимизации выяснилось, что система Oxone®/HOTf является крайне сильным окислителем, что, зачастую, приводило к осмолению иодаренов. Тем не менее, данное затруднение было успешно преодолено с использованием медленного добавления смеси иодарена и арена в дихлорметане с использованием шприцевого насоса к суспензии Oxone®.



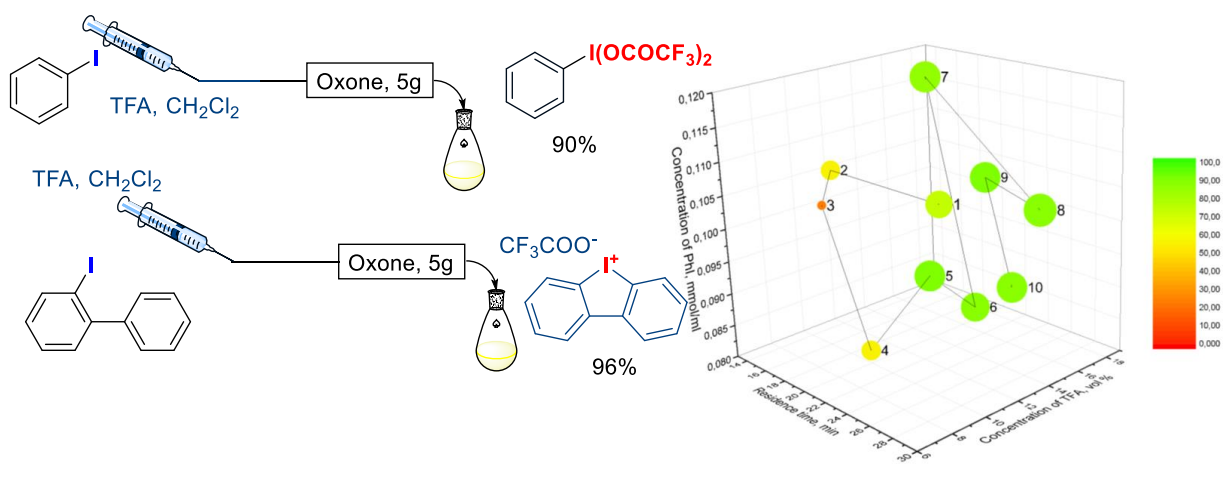
Масштабирование данного процесса (вплоть до 5 ммоль) выявило существенное падение выхода при больших нагрузках. Мы обнаружили, что изменение порядка загрузки реагентов (медленное добавление растертого Oxone® при пониженных температурах) позволяет существенно увеличить выход и вовлечь в реакцию электронодефицитные иодарены.¹²



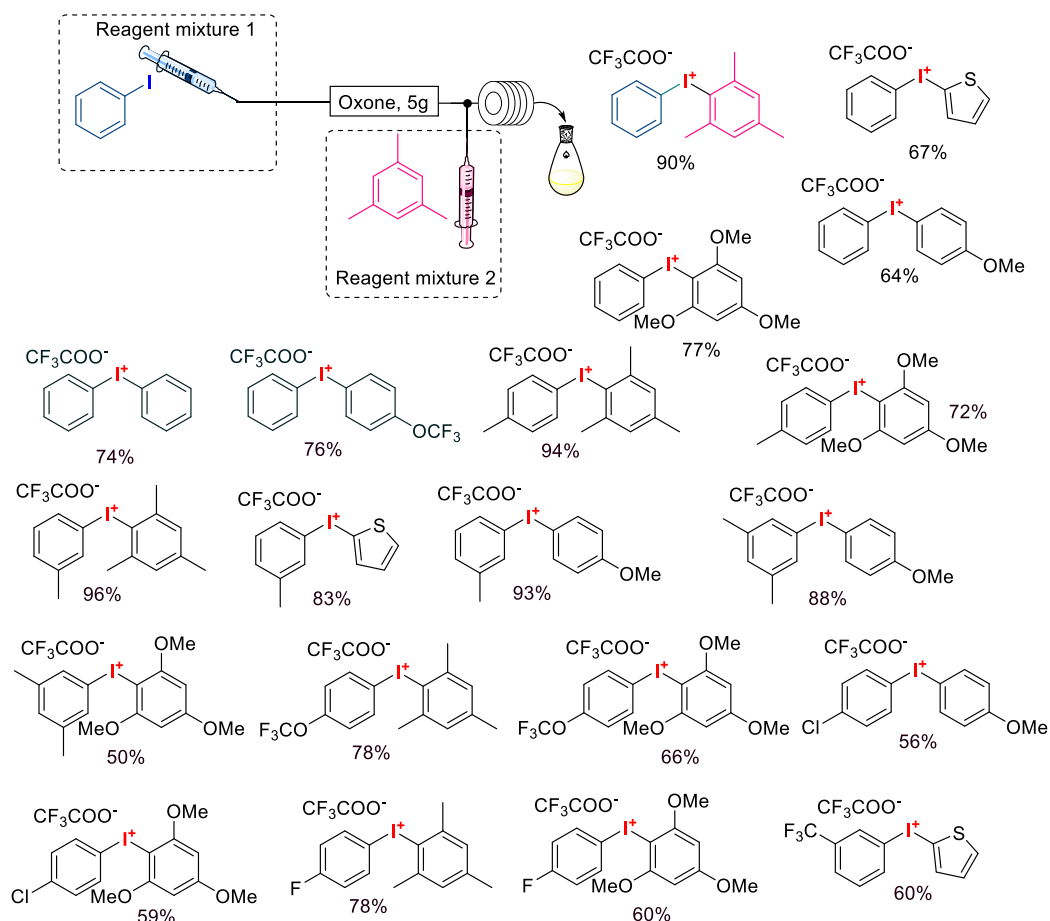
Разработанные методы синтеза иодониевых солей с использованием Oxone® имеют значительный потенциал для дальнейшего внедрения в технологический процесс. Одним из главных трендов современного

¹² Soldatova N., Postnikov P., Kukurina O., Zhdankin V. V., Yoshimura A., Wirth T., Yusubov M. S. Facile One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Salts from Arenes and Aryl Iodides with Oxone // ChemistryOpen. – 2017. – Т. 6, № 1. – С. 18-20.

органического синтеза является активное использование проточных технологий в получении ключевых продуктов химической технологии. Низкая растворимость Oxone® в органических растворителях позволяет рассматривать его как перспективный реагент для применения в набивных колонках в проточных методах синтеза. Для проверки данного предположения, мы сконструировали установку для проточного синтеза фенилиодозотрифторацетата (PIFA) с использованием колонки, заполненной Oxone®. Так как ключевой стадией синтеза соли является окисление иодбензола, мы начали оптимизацию данной стадии процесса с использованием метода Недлера-Мида, варьируя концентрацией кислоты и временем удерживания в системе. Наилучшие результаты были достигнуты за 7 шагов оптимизации



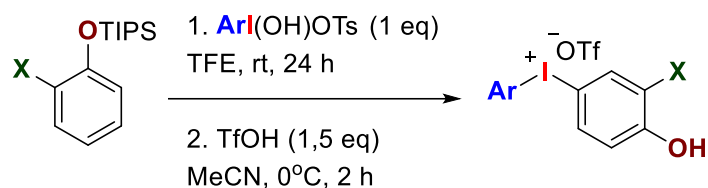
В оптимизированных условиях мы провели синтез циклической соли иодония исходя из 2-иодобифенила с выходом 96%.



Тем не менее, синтез диарилиодониевых солей представлял собой отдельную задачу, требующую отдельных конструктивных решений. Поэтому, разработанная проточная установка была слегка модернизирована и доработана с целью получения несимметричных диарилиодоний трифторацетатов. Так, в установку был добавлен еще один насос, подключенный после колонки с Oxone® для ввода соответствующего арена. Такой дизайн позволил получить широкий ряд диарилиодониевых солей, содержащий как донорные, так и акцепторные заместители. Несмотря на значительную загрузку Oxone®, одна колонка может быть использована до 11 раз.¹³

¹³ Soldatova N. S., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Wirth T. Flow Synthesis of Iodonium Trifluoroacetates through Direct Oxidation of Iodoarenes by Oxone (R) // European Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Т. 2019, № 10. – С. 2081-2088.

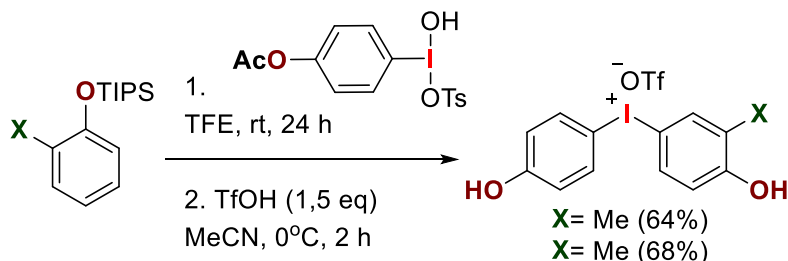
Актуальной задачей в химии иодониевых солей является получение их



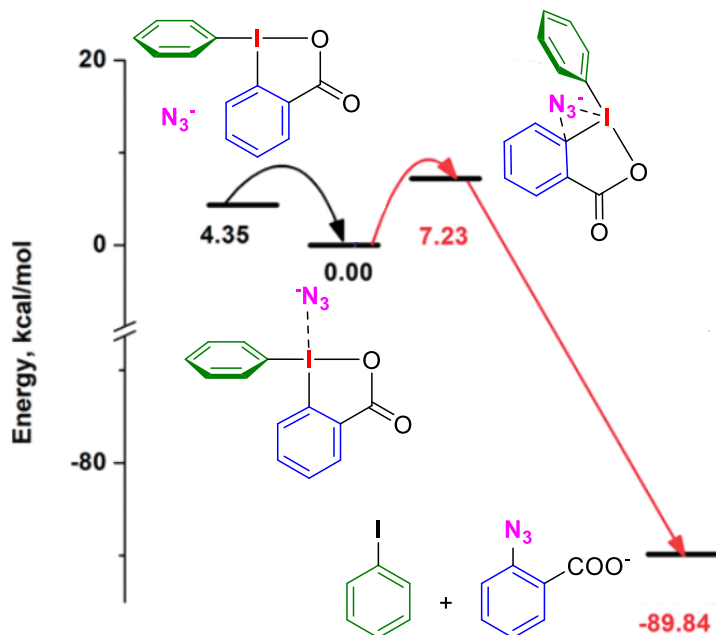
$X=H$, $Ar=4\text{-MePh}$ (94%), 3-MePh (97%), 2-MePh (89%),
 $3,5\text{-diMeC}_6\text{H}_3$ (86%), $2,4,6\text{-triMeC}_6\text{H}_2$ (89%),
 3-MeOPh (76%), 4-MeOPh (29%), 4-ClPh (97%),
 $4\text{-O}_2\text{NPh}$ (78%), 2-thienyl (54%), 3-thienyl (67%),
 2-HOOCPh (74%)

$X=Me$, $Ar=Ph$ (77%), $X=Cl$, $Ar=Ph$ (76%),

$X=Me$, $Ar=3,5\text{-diMeC}_6\text{H}_3$ (80%)



условиях с использованием О-силилзамещенных фенолов в качестве субстратов и соответствующих реагентов Козера. Защита фенольного



новых производных, особенно содержащих электроноизбыточные

арильные заместители, склонные к окислению.

Так, например, химия фенольных иодониевых солей остается

практически неизученной.

В рамках нашего исследования мы разработали удобные методы синтеза данных соединений в мягких

гидроксила TIPS предотвращает окислительные превращения фенола и легко удаляется при обработке TfOH. При использовании ОАс-замещенного реагента Козера в качестве реагента можно получать и симметричные иодониевые соли.¹⁴

¹⁴ Yoshimura A., Shea M. T., Guselnikova O., Postnikov P. S., Rohde G. T., Saito A., Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation and structure of phenolic arylidonium salts // Chemical Communications. – 2018. – Т. 54, № 73. – С. 10363-10366.

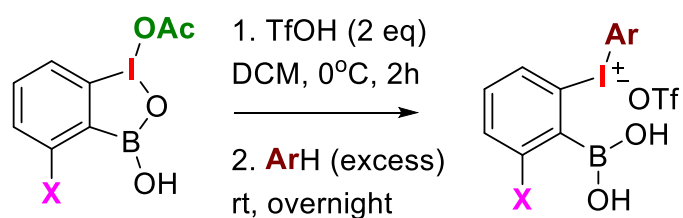
В наших исследованиях мы не остановились лишь на разработке методов синтеза иодониевых солей. Одним из ключевых направлений являлось изучение реакционной способности как традиционных, так и вновь полученных СПИ. В частности, мы уделили внимание циклическим и псевдоциклическим производным диарилиодониевых солей. Так, долгое время одним из ключевых вопросов являлся механизм взаимодействия солей с различными нуклеофилами. Если для традиционных ациклических иодониевых солей современные воззрения на механизм хорошо объясняют селективность процессов с точки зрения электронных и стерических эффектов, то высокая региоселективность арилирования нуклеофилов является малоизученной с точки зрения механизма. Для изучения механизма данных процессов нами проведены эксперименты по изучению зависимости конверсии арилбензиодоксолов в реакции с NaN_3 . Для всех производных обнаруживалась высокая региоселективность процесса и нами фиксировалась лишь производные азидобензойной кислоты. Полуэмпирические квантово-химические расчеты позволили уточнить механизм процесса и обнаружить, что для циклических иодониевых солей селективность определяется переходным состоянием, где азид анион координируется с более электронодефицитным углеродом.¹⁵

В рамках исследований по реакционной способности псевдоциклических иодониевых солей, нами были получены новые производные диарилиодония, содержащие в структуре остаток бороновой кислоты. К нашему удивлению данные соли проявили себя как наиболее активные доноры ариновых интермедиатов (на сегодняшний день). Простая обработка растворов данных солей в DCM водой приводила к отщеплению остатков бороновой кислоты и иодарена и генерации арина в мягких условиях. Соответствующие арины легко вступают в реакции циклоприсоединения с различными субстратами с образованием карбо- и

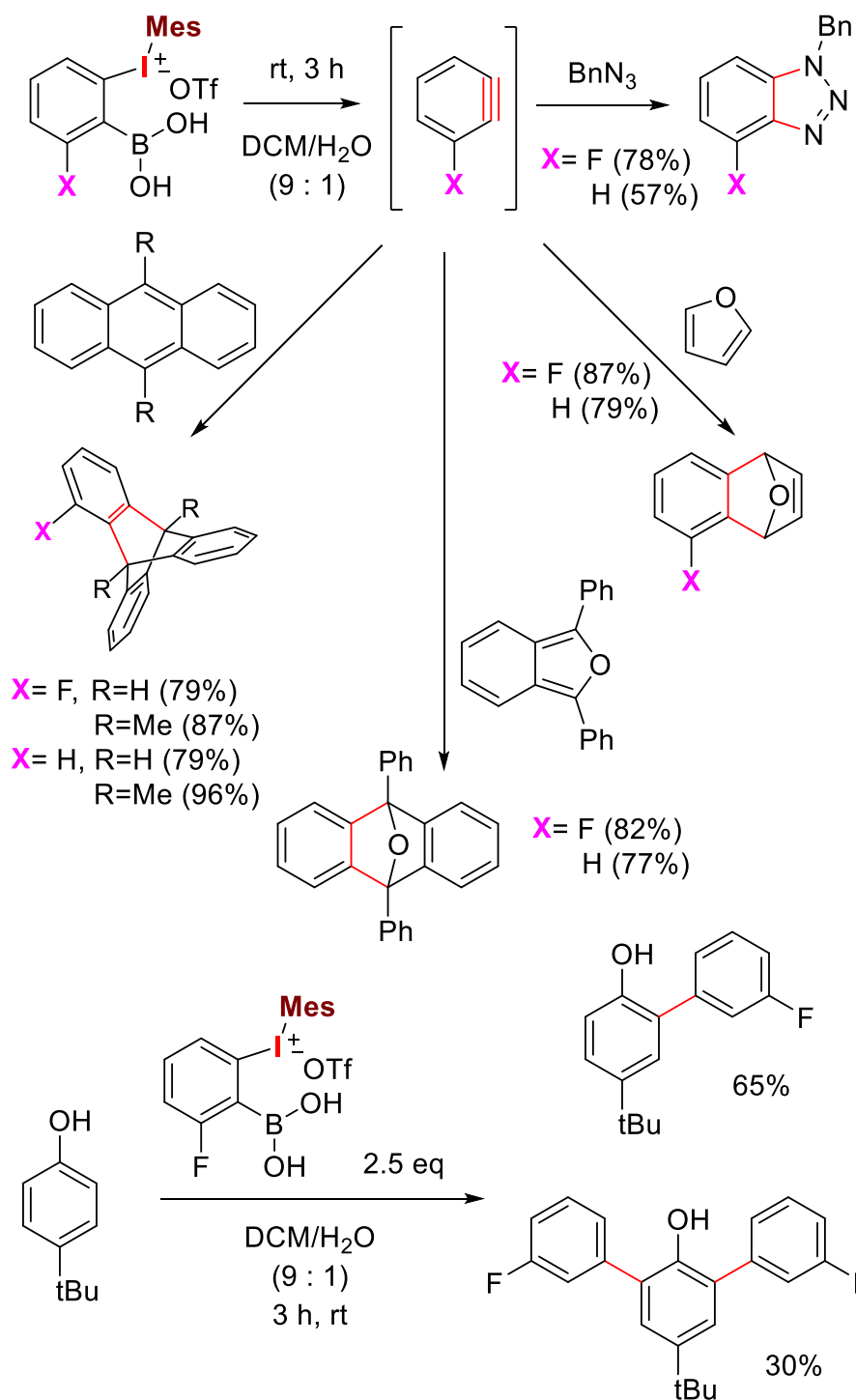
¹⁵ Yusubov M. S., Soldatova N. S., Postnikov P. S., Valiev R. R., Svitich D. Y., Yusubova R. Y., Yoshimura A., Wirth T., Zhdankin V. V. Reactions of 1-Arylbenziodoxolones with Azide Anion: Experimental and Computational Study of Substituent Effects // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – T. 2018, № 5. – С. 640-647.

гетероциклических аддуктов. Кроме того, арины способны легко арилировать фенолы в отсутствие катализаторов на основе переходных металлов. На сегодняшний день данный метод представляет собой наиболее мягкие условия для генерирования аринов, которые, в том числе, находят применение и в области наук о материалах.¹⁶

¹⁶ Yoshimura A., Fuchs J. M., Middleton K. R., Maskayev A. V., Rohde G. T., Saito A., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature // Chemistry. – 2017. – Т. 23, № 66. – С. 16738-16742.



X = F, **Ar** = 2,4,6-triMeC₆H₂ (95%), Ph (80%), 4-MePh (81%)
X = H, **Ar** = 2,5-diMeC₆H₃ (87%), 2,4,6-triMeC₆H₂ (50%)



2.2. Реакции ковалентной модификации поверхности с использованием иодониевых и diaзониевых солей.

Вторая часть доклада посвящена исследованию реакций взаимодействия иодониевых солей с поверхностями 2D- и 1D-наноматериалов и методам ковалентной функционализации поверхности с их использованием.

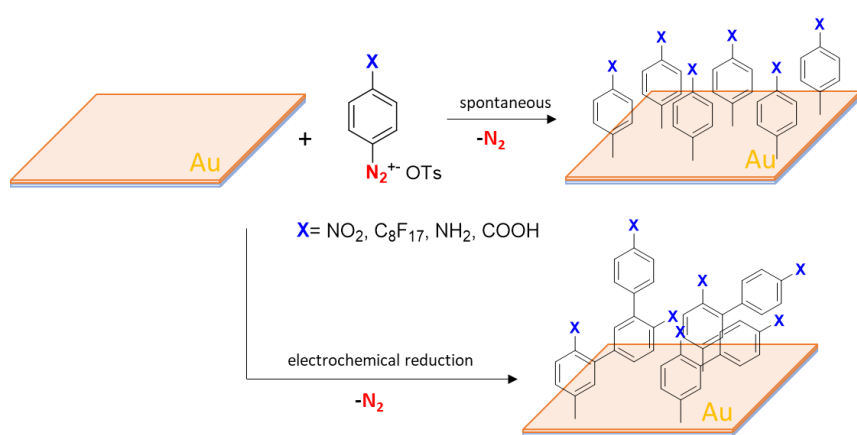
В целом, вопросы ковалентной функционализации поверхностей с использованием высокоактивных органических реагентов – солей диазония или иодония – привлекают особое внимание исследователей в области химии материалов и рационального дизайна «умных» устройств. Однако, если diaзони́евая модификация изучена достаточно хорошо (за исключением нескольких направлений), то модификация с использованием иодониевых солей все еще находится на стадии фундаментальных исследований механизмов процесса и разработки подходов к получению функционализированных поверхностей. Тем более, иодониевые соли (имеющие более высокий потенциал восстановления, чем diaзони́евые соли), потенциально являются наиболее ценными реагентами с точки зрения пространственно-селективной модификации.

Стоит отметить, что все полученные материалы охарактеризовывались комплексом методов современного физико-химического анализа, включающим спектроскопические (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – XPS, УФ-Вид и ИК спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеивания), микроскопические (сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энерго-дисперсионным анализом – SEM-EDX, просвечивающая электронная микроскопия – TEM, атомно-силовая микроскопия – AFM) методы, а также анализ поверхностного угла смачивания. Предложенный набор методов является «золотым» стандартом в изучении процессов поверхностной модификации, и позволяет максимально

полно охарактеризовать как состояние поверхности, так и химическую структуру поверхностных групп.

1. Модификация тонких пленок золота как ключевой метод введения органических функциональных групп на поверхность.

В рамках наших исследований в качестве объекта мы выбрали тонкие пленки золота, представляющие особый интерес с точки зрения практического применения в дизайне сенсорных систем¹⁷. Для модификации нами использовались стабильные арендиазоний тозилаты (АДТ), отличающиеся высокой растворимостью в воде. Как и ожидалось, АДТ способны модифицировать поверхность свеженапыленной пленки золота



(стекло и кремний использовались в качестве подложки) уже при простом погружении пленки в раствор АДТ. В свою очередь, наложение

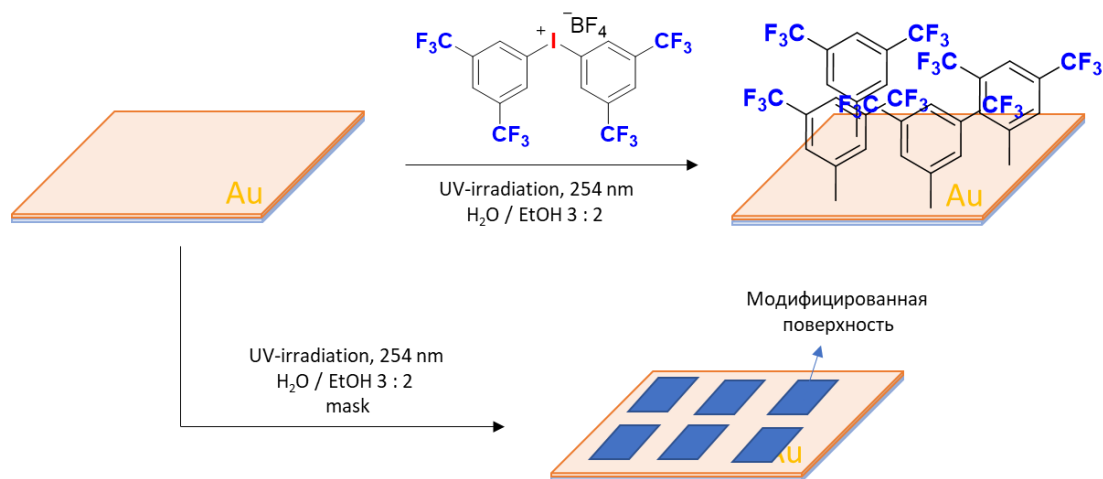
потенциала в электродной ячейке приводило к образованию более толстых и плотных слоев органических функциональных групп, причем количество слоев зависело не только от метода активации реакции, но и от природы функциональных групп. Например, присутствие перфтороктильного заместителя существенно затрудняло образование полифениленовых слоев даже в случае электрохимической модификации.¹⁸

В случае же иодониевых солей (на примере ди-(3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний тетрафторбората) спонтанной модификации поверхности пленок золота не происходило. Однако, простое

¹⁷ Ahmad A. A. L., Marutheri Parambath J. B., Postnikov P. S., Guselnikova O., Chehimi M. M., Bruce M. R. M., Bruce A. E., Mohamed A. A. Conceptual Developments of Aryldiazonium Salts as Modifiers for Gold Colloids and Surfaces // *Langmuir*. – 2021. – Т. 37, №30. – С.8897–8907.

¹⁸ Guselnikova O., Postnikov P., Elashnikov R., Trusova M., Kalachyova Y., Libansky M., Barek J., Kolska Z., Svorcik V., Lyutakov O. Surface modification of Au and Ag plasmonic thin films via diazonium chemistry: Evaluation of structure and properties // *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Т. 516. – С. 274-285.

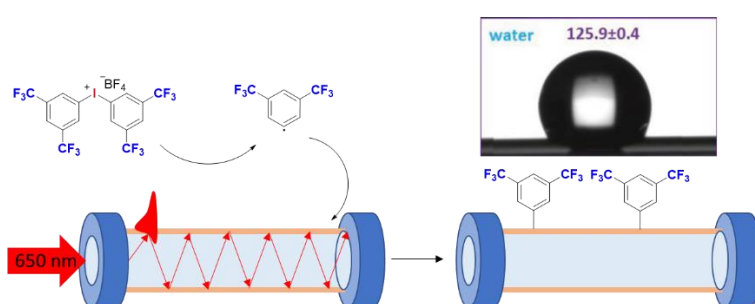
облучение субстратов УФ-лампой в растворе иодониевой соли приводило к увеличению угла смачивания, свидетельствующего о ковалентной прививке органических радикалов на поверхность. Использование света для активации иодониевых солей представляется важным преимуществом – так, простое применение фотолитографической маски позволяет создавать на поверхности специфические паттерны с формой, аналогичной применяемой маске.



Стоит отметить, что использование ди-(3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний тетрафторбората позволяет существенно увеличить угол смачивания и сделать поверхность гидрофобной.¹⁹

2. Плазмон-иницируемый гомолиз связей C-I в структуре иодониевых солей

В поисках альтернативных методов активации иодониевых солей для поверхностной химии мы обратили внимание на реакции, инициируемые плазмой. Тонкие пленки золота способны возбуждать поверхностный плазмон-поляритон, и, следовательно, энергия плазмона может быть использована для гомолиза связи C-I в структуре

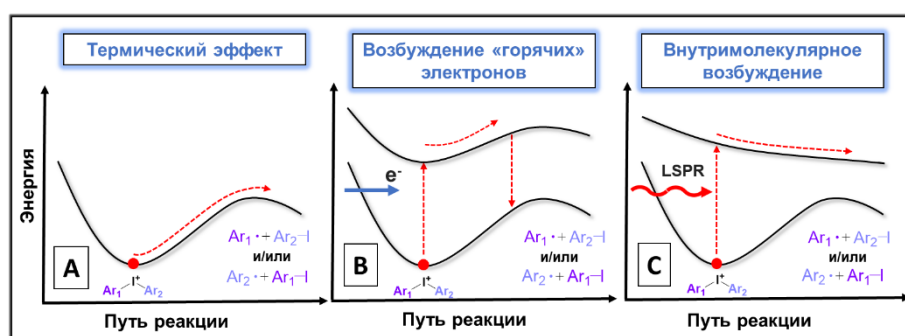


плазмона может быть использована для гомолиза связи C-I в структуре

¹⁹ Guselnikova O., Miliutina E., Elashnikov R., Burtsev V., Chehimi M. M., Svorcik V., Yusubov M., Lyutakov O., Postnikov P. Chemical modification of gold surface via UV-generated aryl radicals derived 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyliodonium salt // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Т. 136., 105211.

иодониевых солей. Однако, при этом, возбуждение плазмона требует больших длин волн, чем при УФ-опосредованной модификации поверхностей. Для проверки данного факта мы слегка изменили условия эксперимента – тонкая пленка золота наносилась на ядро оптического волокна, предварительно освобожденного от оболочки. Оптическое волокно погружалось в раствор ди-(3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний тетрафторбората и свет пропусклся сквозь волокно для возбуждения плазмона на границе золото-раствор. Подобный дизайн эксперимента позволял контролировать процесс модификации – подключение УФ-спектрофотометра позволило регистрировать сдвиг положения плазмонного резонанса, свидетельствующего об изменении диэлектрической проницаемости среды в результате ковалентного связывания с функциональными группами. Процесс может быть остановлен и опять возобновлен с другой иодониевой солью для формирования поверхностей, несущих различные функциональные группы.²⁰

Плазмон-инициируемая функционализация поверхности пленок золота привлекла наше особое внимание с точки зрения механистических исследований процесса плазмонной активации органических реакций. На



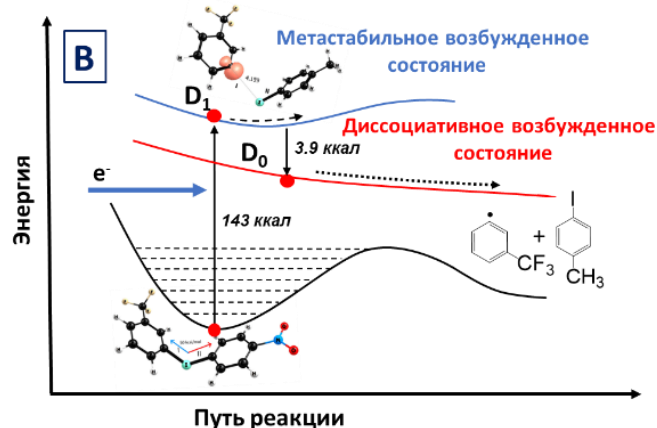
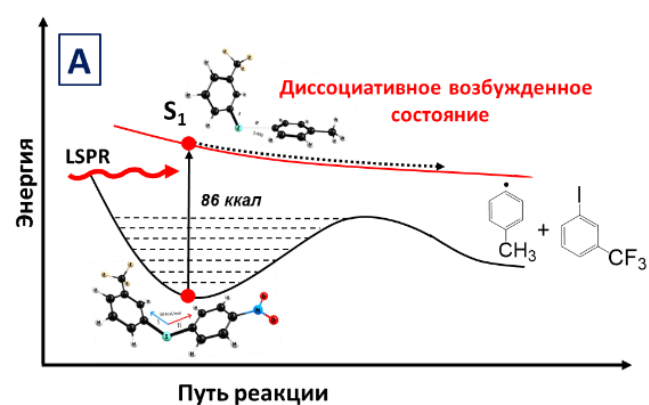
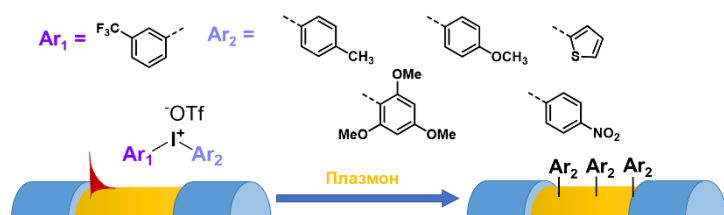
сегодняшний день
учеными
обсуждаются 3
возможных
теории
взаимодействия
плазмона с

органическими молекулами – термическая (возбуждение плазмона вызывает нагрев окружающего пространства - A), теория активации за счет взаимодействия с «горячими» носителями заряда (дырками или электронами,

²⁰ Miliutina E., Guselnikova O., Bainova P., Kalachyova Y., Elashnikov R., Yusubov M. S., Zhdankin V. V., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O. Plasmon-Assisted Activation and Grafting by Iodonium Salt: Functionalization of Optical Fiber Surface // Advanced Materials Interfaces. – 2018. – Т. 5, № 20, 1800725.

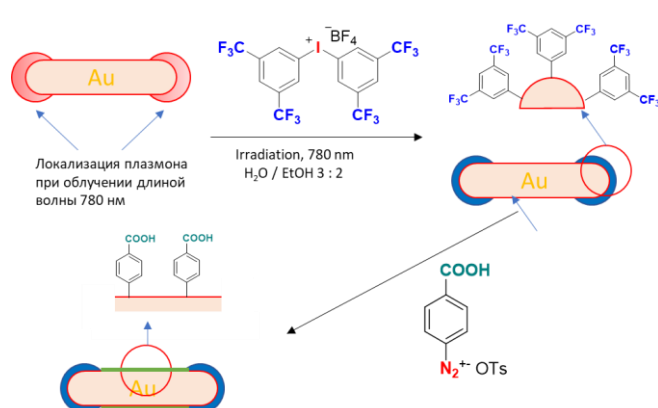
возникающими в результате распада плазмона и экситирующимися с поверхности наноматериала - В) и теория, связанная с вертикальным возбуждением молекулы, сопровождающегося образованием синглетного или триплетного возбужденного состояния (С). Все три теории на данный момент находят свое подтверждение и, зачастую, являются камнем преткновения в спорах о природе плазмонного инициирования органических реакций.

В свою очередь, несимметричные иодониевые соли могут пролить свет



на механизм протекания данного процесса – в данном случае, региоселективность разрыва связи C-I может служить как термодинамический дескриптор процесса с точки зрения механизмических исследований. Дизайн эксперимента не отличался от предыдущего, однако в качестве реагентов мы использовали серию несимметричных иодониевых солей, содержащих 3-трифторметилфенильный заместитель и электронодонорные арилы (за исключением соли, содержащий 4-нитрофенильный заместитель). Данные соли вводились в реакцию ковалентной модификации под действием плазмона. Как оказалось, в случае использования плазмона на поверхность прививались исключительно электроноизбыточные заместители (за

исключением электронодефицитного 4-нитрофенила, где наблюдалось образование смешанных слоев). Столь высокая селективность взаимодействия не характерна для иодониевых солей в принципе. К тому же, термическое инициирование реакции приводило к образованию смешанных слоев, что позволило исключить термическую теорию плазмонной инициации. Для проверки остальных теорий были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты методом TDDFT (B3LYP10/def2-TZVP). Взаимодействие с горячим электроном приводит к образованию радикала D_1 в возбужденном состоянии, которое, в свою очередь, релаксирует до основного диссоциативного состояния D_0 . Его распад приводит к образованию трифторметилфенильного радикала, что не согласуется с результатами эксперимента. В свою очередь, внутримолекулярное возбуждение иодоний-катиона с образованием S_1 состояния приводит к самопроизвольному гомолизу C-I связи с образованием электрон-избыточного радикала. Таким образом, с использованием экспериментальных и теоретических подходов нам удалось доказать, что распад иодониевых солей при плазмонном инициировании протекает по механизму внутримолекулярного возбуждения, сопровождающегося гомолизом C-I связи с образованием электрон-избыточного радикала, взаимодействующего с поверхностью.²¹

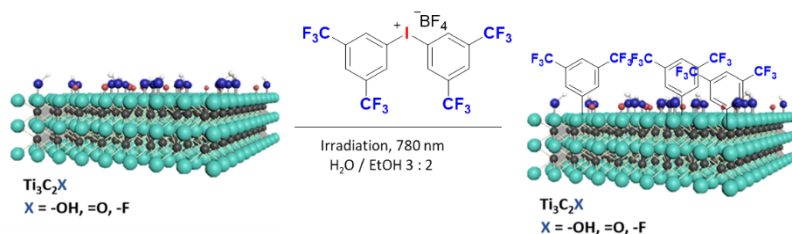


Разработанные методы плазмон-инициируемой модификации поверхности легли в основу создания методов поверхностно-контролируемой функционализации поверхности анизотропных наноматериалов,

²¹ Miliutina E., Guselnikova O., Soldatova N. S., Bainova P., Elashnikov R., Fitl P., Kurten T., Yusubov M. S., Švorčík V., Valiev R. R., Chehimi M. M., Lyutakov O., Postnikov P. S. Can Plasmon Change Reaction Path? Decomposition of Unsymmetrical Iodonium Salts as an Organic Probe // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – T. 11, № 14. – С. 5770-5776.

таких как наностержни золота. Плазмон, в данном случае, может быть возбужден в двух направлениях – продольном и поперечном – и локализован, соответственно, на концах частицы и ее гранях. Мы использовали данный эффект для пространственно-селективной модификации наностержней золота с использованием комбинации иодониевой и диазониевой химии. На первом этапе суспензия наночастиц обрабатывалась раствором ди-(3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний тетрафторбората при облучении длиной волны 630 нм – при этом ковалентная модификация проходила лишь на концах частицы. На втором этапе, к отмытой суспензии добавлялся раствор 4-карбокситрифторметилбензолдиазоний тозилата для спонтанной модификации граней наночастиц. Данный подход позволяет тонко регулировать поверхностные свойства поверхностей наночастиц.²²

Многообещающее развитие методы плазмон-инициируемой функционализации получили в области ковалентной модификации поверхности 2D-материалов. Так, мы разработали методы ковалентной модификации МХенов состава Ti_3C_2X ($X = OH, =O, F$) полученных методом эксфолиации МАХ-фазы. МХены представляют собой многообещающий материал для использования в современной энергетике в силу уникальных электронных свойств, к которым относится и способность возбуждать плазмон на поверхности. Тем не менее, МХены обладают низкой стабильностью в атмосфере воздуха, связанной с окислением поверхности и потерей свойств. Мы предположили, что введение функциональных групп на поверхность материала позволит существенно увеличить их стабильность и



снизить окисляемость. Модификация поверхности в данном случае осуществлялась с

²² Olshtrem A., Guselnikova O., Postnikov P., Trelin A., Yusubov M., Kalachyova Y., Lapcak L., Cieslar M., Ulbrich P., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-assisted grafting of anisotropic nanoparticles - spatially selective surface modification and the creation of amphiphilic SERS nanoprobe // *Nanoscale*. – 2020. – Т. 12, № 27. – С. 14581-14588.

использованием эксфолиированных хлопьев МХена при облучении на длине волны 780 нм в растворе ди-(3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний тетрафторбората. Согласно данным XPS, модификация проходила с вовлечением как самого титана, так и через образование кислородных мостиков (связей С-О) с поверхностными группами. Модификация с использованием иодониевых солей приводила к существенной гидрофобизации поверхности (при нанесении хлопьев на подложки угол смачивания достигал 150°). Более того, увеличивалась и стабильность МХенов к кислороду воздуха – содержание фазы TiO₂ после выдерживания в течение 7 дней на воздухе модифицированных МХенов было в 3,5 меньше, чем для исходных.²³

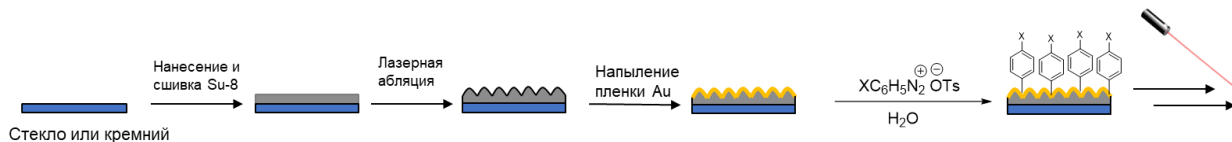
2.3. Плазмон-инициируемые реакции органических веществ на поверхности материалов: от дизайна функциональных поверхностей к механизмам и практическому применению

Третья, и заключительная часть доклада посвящена реакциям на поверхностях плазмонных материалов, их механизмам и применению в создании полезных устройств.

Вдохновленные успехами в области плазмон-катализируемой модификации материалов, мы приняли решение более внимательно исследовать различные органические реакции, протекающие на границе раздела фаз между поверхностью плазмон-активного материала и окружающей средой. В качестве объектов исследования мы использовали иерархические 2D-наноструктуры на основе тонких пленок золота, иммобилизованных на поверхности пленок фоторезистивного полимера Su-8, полученных методами абляции с использованием эксимерного лазера. Использование таких подложек позволяет проводить реакции с

²³Olshtrema A., Chertopalov, S., Guselnikova, O., Valiev, R., Perminova, A., Cieslar, M., Elashnikov, R., Fitl, P., Postnikov, P., Lancok, J., Svorcik, V., Lyutakov O. Plasmon-assisted MXene Grafting: Tuning of Surface Termination and Stability Enhancement // 2D Materials. – 2021. Accepted manuscript

использованием принципов *in operando* спектроскопии в силу способности возбуждать поверхностный плазмон-поляритон при облучении длиной волны 780 нм, являющейся стандартной для спектрометров комбинационного рассеивания.

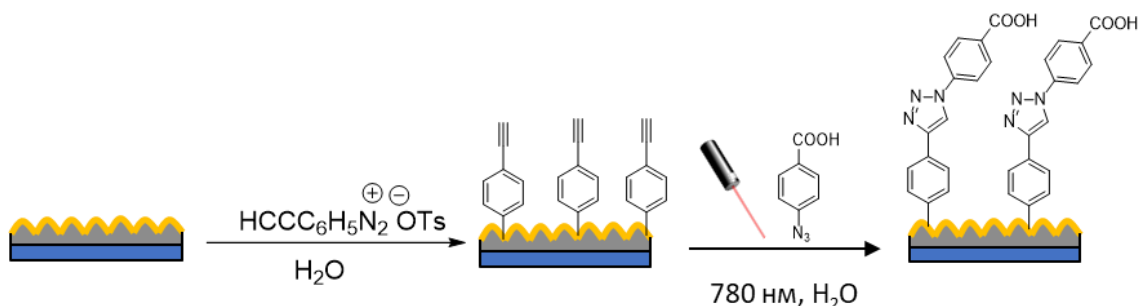


Данные пленки модифицировались с использованием разработанных нами методов и подходов к ковалентной функционализации пленок золота с использованием арендиазоний тозилатов. В отличие от иодониевых солей, диазониевые соли позволяют получать более плотные покрытия, что существенно облегчает анализ кинетических закономерностей протекания реакций поверхностных функциональных групп.

В общем виде, кинетические эксперименты с использованием подложек реализовывались следующим образом: на поверхность пленки с ковалентно привитыми функциональными группами наносился раствор реагентов и исследуемый образец подвергался облучению с использованием Рамановского спектрометра, снабженного лазером с длиной волны 780 нм. Параметры облучения (мощность и продолжительность облучения) оптимизировались для каждой реакции. В дальнейшем, структура поверхностных функциональных групп анализировалась с использованием комплекса методов, описанных выше для модификации поверхностей иодониевыми солями. Стоит отметить, что во всех исследованиях плазменная природа химического превращения доказывалась в ряде контрольных экспериментов, включающих как термический контроль (с использованием термопар или термокамер) с целью исключения влияния нагрева, так и изменение длины волны облучения (использование коротковолнового облучения) для исключения фотокаталитических процессов.

1. Плазмон-инициируемые реакции азид-алкинного циклоприсоединения

Наши исследования по плазмон-индуцируемой конверсии органических функциональных групп были начаты с реакции азид-алкинного циклоприсоединения (ААЦ). Для этого на поверхность периодической пленки золота с использованием 4-этинилбензолдiazоний тозилата были привиты 4-этинилфенильные группировки.

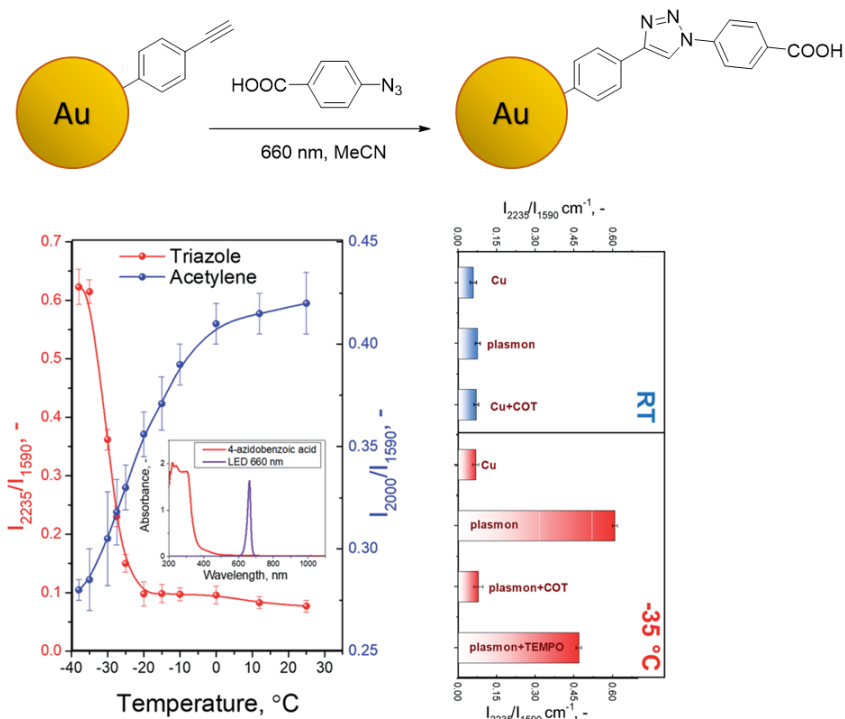


После этого, плазмон-активные субстраты погружались в раствор 4-азидобензойной кислоты и облучались в Рамановском спектрометре на длине волны 780 нм. Исчезновение полосы колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (2098 см^{-1}) и появление полосы колебаний связей триазольного кольца (2023 см^{-1}) позволили получить кинетические кривые при различных мощностях лазера (от 4 до 18 мВт/мкм^2) и рассчитать константы скорости. Как оказалось, при мощности 18 мВт/мкм^2 полная конверсия поверхностных этинильных групп достигалась менее, чем за 50 сек облучения. Контрольные эксперименты доказали плазмонную природу превращения и позволили исключить эффекты нагревания реакционной массы. Данный метод может считаться одним из самых быстрых и щадящих подходов к проведению реакции ААЦ на поверхности.²⁴

Реакция ААЦ показала себя удобным инструментом и для исследования основных закономерностей плазмон-инициируемых реакций. Не менее важным является исследование механизма процесса – как с точки зрения

²⁴ Guselnikova O., Postnikov P., Chehimi M. M., Kalachyovaa Y., Svorcik V., Lyutakov O. Surface Plasmon-Polariton: A Novel Way To Initiate Azide-Alkyne Cycloaddition // Langmuir. – 2019. – Т. 35, № 6. – С. 2023-2032.

выяснения природы взаимодействия плазмона с органическими молекулами, так и природы самого циклоприсоединения. И, очевидно, что принципиальным вопросом в протекании данной реакции является возможность термической инициации процесса.



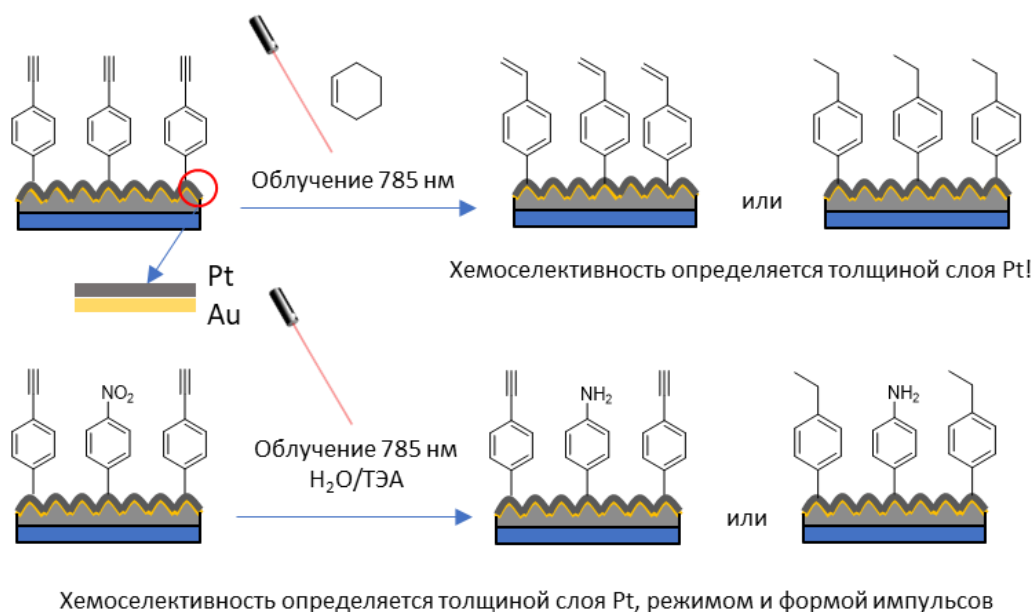
Для исследований в данном направлении нами были получены наночастицы золота (средний размер 13 нм) с привитыми 4-этинилфенильными группами.²⁵ Данные частицы помещались в раствор 4-азидобензойной кислоты в ацетонитриле и облучались LED-источником света на длине волны 660 нм при разных температурах (от -35°C до 25 °C). При каждой из температур определялась конверсия исходных функциональных групп по исчезновению характеристичной полосы колебаний связи C≡C (2000 см⁻¹) и появлению полосы колебаний связей триазольного кольца (2235 см⁻¹). Результаты проведенных исследований в сочетании с данными контрольных экспериментов с использованием циклооктатетраена (COT) и TEMPO позволили предложить механизм протекания процесса и явление ускорения плазмон-катализируемой реакции

²⁵ Kalachyova Y., Olshtrem A., Guselnikova O. A., Postnikov P. S., Elashnikov R., Ulbrich P., Rimpelova S., Švorčík V., Lyutakov O. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Near-IR Photoactive Functionalized Gold Multibranching Nanoparticles // ChemistryOpen. – 2017. – T. 6, № 2. – С. 254-260.

при снижении температуры. Предположительно, реакция проходит через образование триплетного возбужденного состояния (подтвержденного с использованием квантово-химических расчетов), время жизни которого увеличивается при снижении температуры.²⁶

2. Плазмон-инициируемые реакции генерирования водорода: от восстановления кратных связей к практическому применению.

Не менее интересным направлением в области химии плазмонного резонанса являются реакции восстановления кратных связей с использованием процессов *in situ* генерации водорода из растворителей. В данном случае на поверхность решетки золота наносился слой платины для эффективного генерирования водорода под действием плазмона.



На первом этапе исследований мы проверили принципиальную возможность восстановления поверхностных 4-этинилфениленовых групп до соответствующих этил- или винил-замещенных продуктов с использованием циклогексена в качестве донора водорода. Облучение гибридных решеток с иммобилизованными группами в среде циклогексена приводило к восстановлению C≡C связи с высокой хемоселективностью, определяющейся

²⁶ Guselnikova O., Váňa J., Phuong L. T., Panov I., Rulíšek L., Trelin A., Postnikov P., Švorčík V., Andris E., Lyutakov O. Plasmon-assisted click chemistry at low temperature: an inverse temperature effect on the reaction rate // Chemical Science. – 2021. – Т. 12, № 15. – С. 5591-5598.

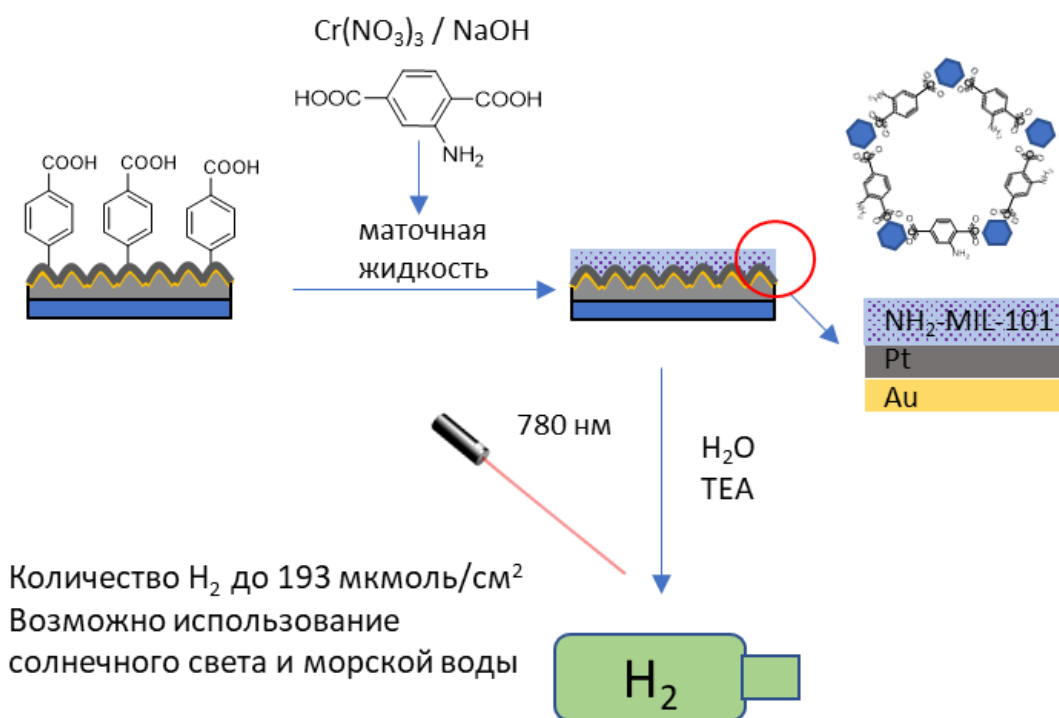
толщиной слоя платины на поверхности, что открывает новые возможности для контроля за селективностью процесса в дизайне материалов.²⁷

Кроме влияния структуры плазмон-активного субстрата, мы исследовали также и возможность управления хемоселективностью процессов плазмон-инициируемого восстановления с использованием режимов освещения. Как оказалось, переход от постоянного освещения к импульсным режимам с относительно низкой частотой приводит к увеличению конверсии функциональных групп даже при использовании смеси вода/триэтанолamina в качестве источника водорода. Более того, форма пульса при облучении также может влиять на реакционную способность и хемоселективность превращений – так, использование импульса синусоидальной формы позволяет селективно восстанавливать нитрогруппы в присутствии этинильных групп на одной поверхности.²⁸

Исследования реакций восстановления на плазмон-активных подложках легли в основу создания устройств для получения водорода из воды. Однако, для максимизации эффективности устройства и количества выделяющегося водорода мы разработали новый дизайн материала, включающий модификацию поверхности материала 4-карбоксифенильными группами с последующим выращиванием метал-органического каркаса NH₂-MIL-101 на основе хрома и аминотерефталевой кислоты.

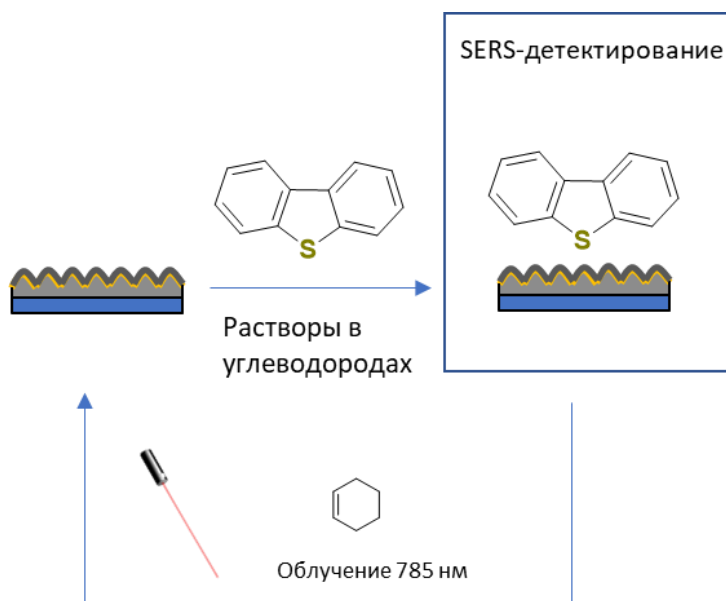
²⁷ Guselnikova O., Olshtram A., Kalachyova Y., Panov I., Postnikov P., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon Catalysis on Bimetallic Surface - Selective Hydrogenation of Alkynes to Alkanes or Alkenes // Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – T. 122, № 46. – С. 26613-26622.

²⁸ Erzina M., Guselnikova O., Miliutina E., Trelin A., Postnikov P., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-Assisted Transfer Hydrogenation: Kinetic Control of Reaction Chemoselectivity through a Light Illumination Mode // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021.- T. 125, №19. – С. 10318–10325.



Слой метал-органического каркаса необходим для максимизации эффективности процесса получения водорода за счет нескольких факторов: (1) химической природы каркаса (обратимое превращение Cr³⁺ ↔ Cr²⁺ под действием плазмона); (2) физических свойств каркаса, способствующих разделению зарядов в плазмонном процессе; и (3) «водородофобности» материала, что способствует максимально быстрому удалению водорода с поверхности плазмонного чипа. Комбинация данных факторов позволила генерировать водород с высокой эффективностью вплоть до 193 мкмоль/см² в час.²⁹

²⁹ Guselnikova O., Trelin A., Miliutina E., Elashnikov R., Sajdl P., Postnikov P., Kolska Z., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-Induced Water Splitting - Through Flexible Hybrid 2D Architecture up to Hydrogen from Seawater under NIR Light // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2020. – Т. 12, № 25. – С. 28110-28119.



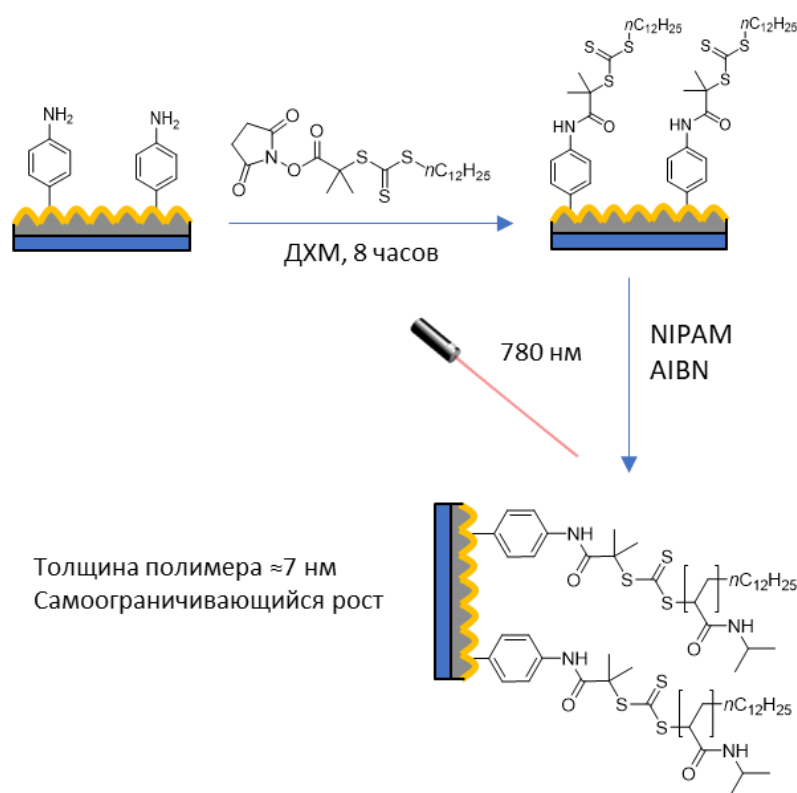
Реакции плазмон-катализируемого получения водорода нашли свое применение и в области дизайна сенсорных материалов. Полученные нами решетки золота могут быть использованы для прямого детектирования серусодержащих гетероциклов в топливе.

Однако, основной проблемой является необратимое отравление поверхности сенсорного элемента. При погружении сенсора в циклогексен с последующим облучением на длине волны 785 нм приводит к полному удалению хемосорбированных групп с поверхности. Интересно, что данный процесс возможен даже при облучении решеток солнечным светом, хотя и с несколько меньшей скоростью.³⁰

3. Реакции плазмон-иницируемой полимеризации на поверхности материалов.

Широкое разнообразие химических превращений функциональных групп на поверхности материалов позволило предположить, что плазмон способен инициировать и процессы контролируемой полимеризации. Данное направление является актуальным не только с точки зрения обнаружения новых превращений, катализируемых плазмоном. Контролируемый рост полимерных цепей крайне востребован и для создания материалов с функциональными свойствами.

³⁰ Guselnikova O., Samant R., Postnikov P., Trelin A., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-assisted self-cleaning sensor for the detection of organosulfur compounds in fuels // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Т. 7, № 45. – С. 14181-14187.



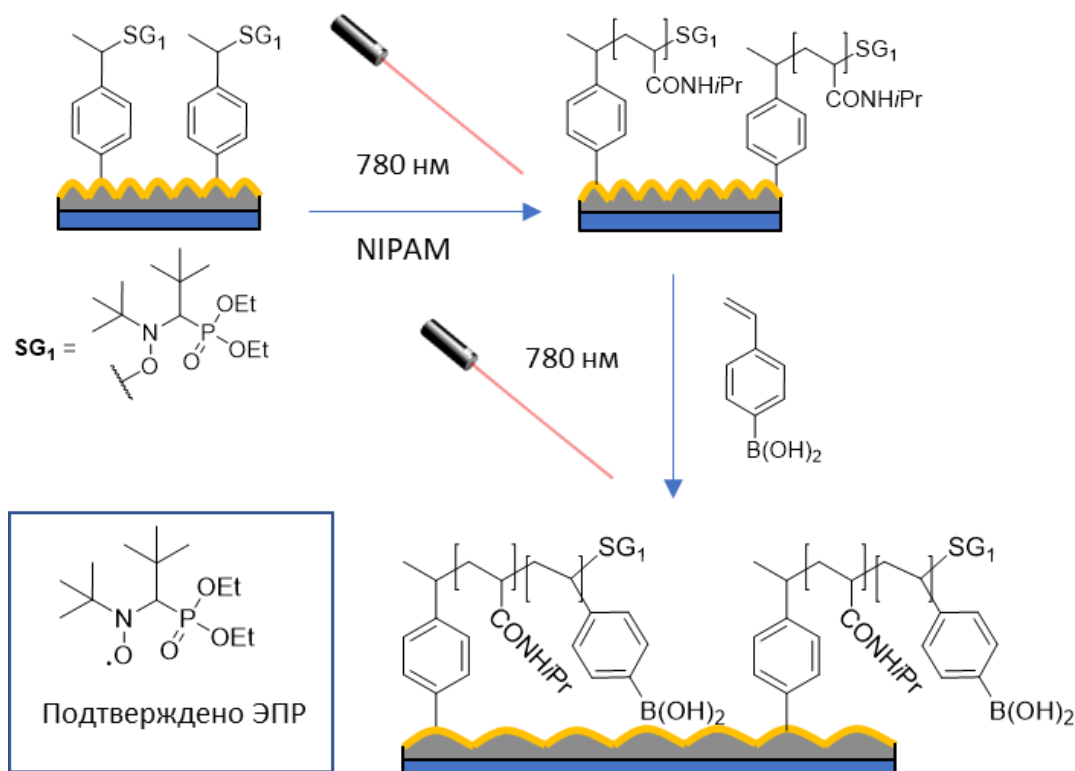
Наши исследования были начаты с исследования процессов RAFT-полимеризации (полимеризации с обратимой передачей цепи) на поверхности решеток золота. Для этой цели на поверхность решеток привались 4-аминофениленовые группы, выступающие в роли субстрата для

дальнейшего взаимодействия с N-гидроксисукцинимидным эфиром RAFT-агента. Полученный конъюгат использовался для полимеризации N-изопропилакриламида (NIPAM) в присутствии азобисизобутиронитрила в качестве инициатора. Кинетика полимеризации оценивалась по SERS-спектрам при различных мощностях излучения. Нами было обнаружено, что мощность облучения не влияет на толщину полимерного слоя (7 нм), а полимеризация имеет самоограничивающийся характер, что связано, в первую очередь с физической природой возникновения плазмона.³¹

Успехи в RAFT-полимеризации подвигли нас на изучение процессов нитроксид-опосредованной полимеризации (nitroxide-mediated polymerization, NMP). Несмотря на простоту и доступность, NMP в современных вариантах имеет ряд серьезных ограничений, связанных, в первую очередь, с жесткими

³¹ Erzina M., Guselnikova O., Postnikov P., Elashnikov R., Kolska Z., Miliutina E., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-Polariton Induced, "from Surface" RAFT Polymerization, as a Way toward Creation of Grafted Polymer Films with Thickness Precisely Controlled by Self-Limiting Mechanism // Advanced Materials Interfaces. – 2018. – Т. 5, № 22. 1801042.

условиями проведения процесса гомолиза алкоксиаминов для генерирования активных радикалов.³²



Однако, открытые нами реакции гомолиза связей C-I позволяют полагать, что энергия плазмона способна вызывать гомолиз алкоксиаминов. В рамках предварительных экспериментов мы показали, что возбуждение плазмона на поверхности решеток золота не влияет на стабильность нитроксидов.³³ В дальнейшем, для полимеризации на поверхность решеток золота ковалентно прививался алкоксиамин с использованием разработанных методов. Полимеризация проводилась при погружении решетки в раствор NIPAM и облучении на длине волны 780 нм. Кинетические исследования с использованием SERS-спектроскопии показали, что полимеризация прекращается после 60 минут облучения, что связано с физической природой распространения плазмона. Однако, процесс полимеризации может быть

³² Audran G., Bagryanskaya E. G., Marque S. R. A., Postnikov P. New Variants of Nitroxide Mediated Polymerization // *Polymers (Basel)*. – 2020. – Т. 12, № 7, 1481.

³³ Guselnikova O., Postnikov P., Marque S. R. A., Švorčík V., Lyutakov O. Beyond common analytical limits of radicals detection using the functional SERS substrates // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Т. 300., 127015.

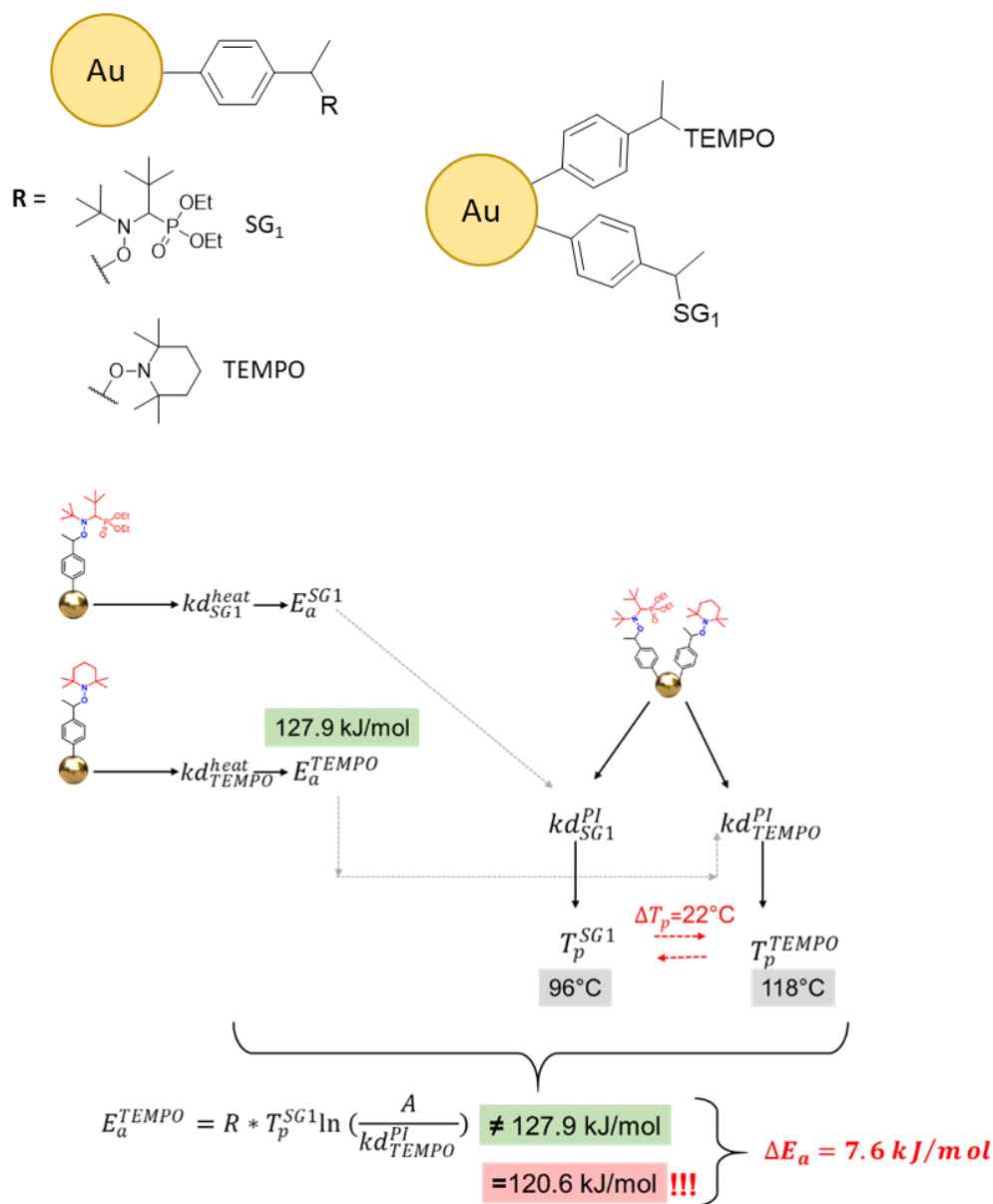
остановлен после 30 минут и раствор мономера для получения сополимеров, как было показано нами на примере 4-винилбензолборной кислоты. Важным преимуществом является то, что NMP-полимеризация для данных мономеров в классических условиях при высоких температурах не может быть осуществлена из-за протекания побочных реакций. Разработанный метод получения сополимеров на поверхности плазмон-активных решеток золота был применен для создания сенсора для природных гликопротеинов – маркеров ранней смертности.³⁴

4. Алкоксиамины как модельные молекулы в кинетических исследованиях плазмон-иницируемого гомолиза C-O связей.

Инициирование процессов NMP-полимеризации начинается со стадии гомолиза алкоксиамина, протекающего с образованием стабильного нитроксида и алкильного радикала, причем кинетические закономерности данного процесса являются хорошо изученными. Реакция протекает согласно кинетическому уравнению первого порядка, а концентрация нитроксильного радикала может быть легко определена методом ЭПР. Все это делает гомолиз алкоксиаминов притягательным процессом для изучения кинетических закономерностей протекания реакций, а, следовательно, и выяснения природы плазмонного катализа. Для кинетических исследований нами были синтезированы наночастицы золота с иммобилизованными на поверхности алкоксиаминами – TEMPO и SG₁. На первом этапе кинетика гомолиза исследовалась в условиях нагрева для учета взаимодействия с поверхностью золота. Полученные кинетические данные реакции гомолиза алкоксиаминов использовались в качестве исходных для анализа кинетики плазмон-иницируемого гомолиза для гибридных наночастиц, имеющих оба алкоксиамина на поверхности. Мы предположили, что в случае гомолиза

³⁴ Guselnikova O., Marque S. R. A., Tretyakov E. V., Mares D., Jerabek V., Audran G., Joly J. P., Trusova M., Svorcik V., Lyutakov O., Postnikov P. Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Т. 7, № 20. – С. 12414-12419.

алкоксиаминов, вызванного термическими эффектами плазмона, кажущаяся температура процесса (определенная по кинетическим кривым) для обоих алкоксиаминов должна быть одинаковой.

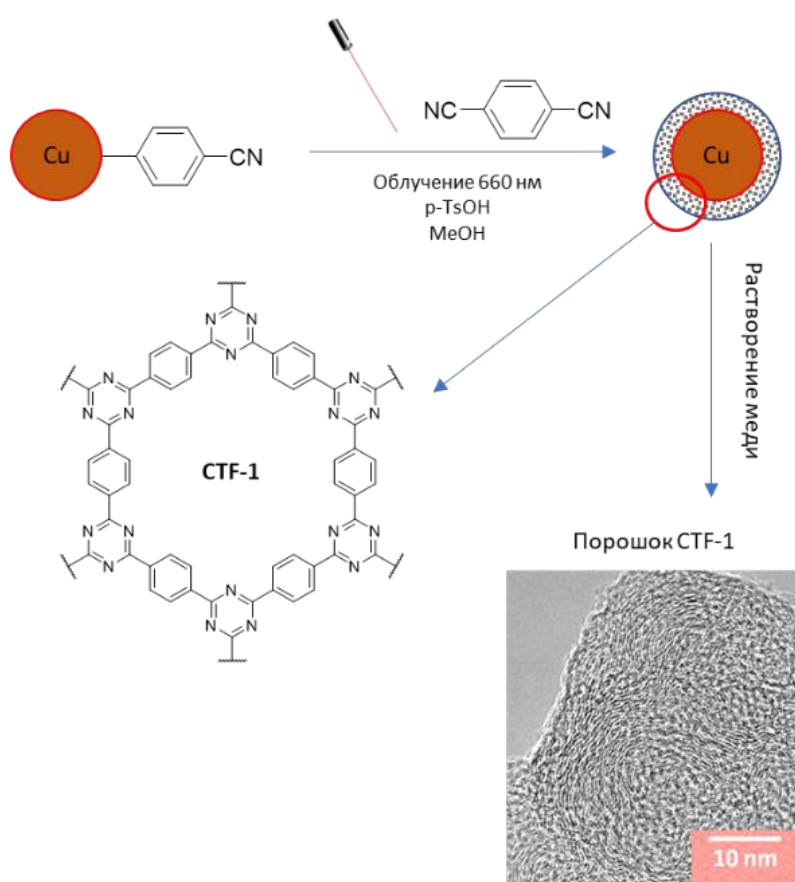


Если действие плазмона связано с процессами возбуждения электронов или их переноса, то кажущаяся температура процесса должна быть разной для разных алкоксиаминов. Экспериментальные исследования кинетических закономерностей плазмон-инициируемой реакции позволили выявить весомые отличия в кажущихся температурах гомолиза двух алкоксиаминов – 22 °С. Данное различие может объясняться лишь не термическими эффектами плазмонного инициирования реакций. Более того, сравнение

энергий активации алкоксиаминов в условиях плазмонного инициирования позволило выявить, что как минимум 7,6 кДж/моль энергии не может быть связано с термическими эффектами.³⁵

5. Плазмон-иницируемые реакции в синтезе ковалентных органических каркасов и циклических карбаматов.

Очевидно, что плазмонное инициирование органических реакций имеет значительный потенциал для практического применения в органическом



синтезе. Для

демонстрации

синтетического

потенциала мы

использовали реакцию

получения 2D структур

триазинового типа

(ковалентный

органический каркас, CTF-

1) по реакции конденсации

1,4-дицианобензола на

поверхности плазмон-

активных наночастиц

меди. Наночастицы меди в

данном случае

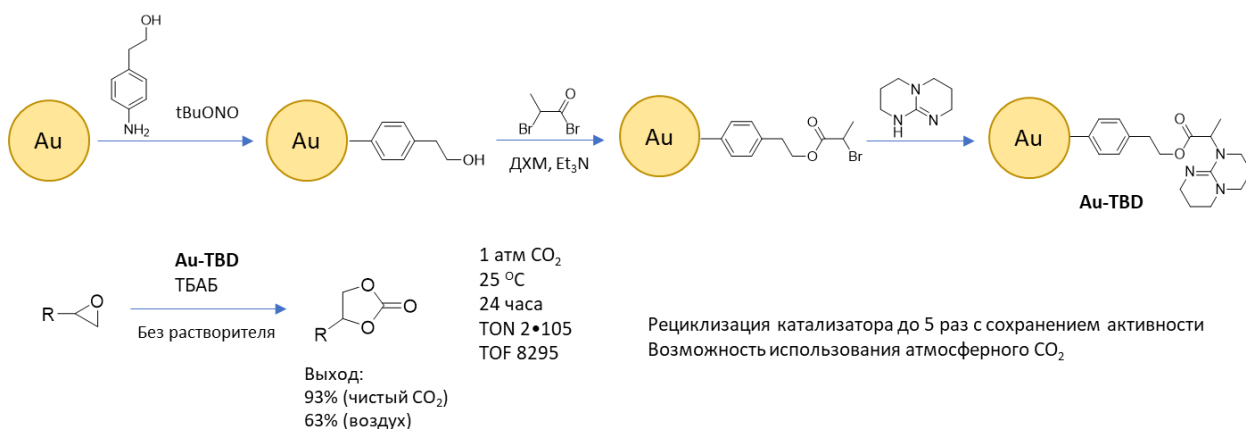
представляют собой более дешевую и технологичную альтернативу золоту.

На первом этапе наночастицы меди модифицировались 4-цианобензолдiazоний тозилатом. Полученные материалы погружались в раствор 1,4-дицианобензола в MeOH с добавками p-TsOH в качестве источника протонов. Облучение реакционной массы LED с длиной волны

³⁵ Guselnikova O., Audran G., Joly J.-P., Trelin A., Tretyakov E., Švorčík V., Lyutakov O., Marque S. R. A., Postnikov P. S. Establishing plasmon contribution to chemical reactions: alkoxyamines as thermal probe // Chemical Science. – 2021. – T. 12, № 11. – С. 4154-4161.

660 нм приводило к росту ковалентного органического каркаса STF-1 на поверхности наночастиц уже при комнатной температуре, что выгодно отличает данный метод от известных процессов. В дальнейшем, медь может быть легко растворена с образованием порошка STF-1 с высокой удельной поверхностью. На сегодняшний день данный метод синтеза отличается наиболее низким энергопотреблением и высокой эффективностью.³⁶

Тем не менее, более актуальной задачей является развитие каталитических методов синтеза полезных продуктов с использованием плазмон-активных наночастиц. Мы обратили внимание на одну из самых актуальных реакций в современной технологии органических веществ – присоединение CO₂ к эпоксидам, традиционно требующей относительно высоких давлений CO₂ и температур. Нами была разработана новая каталитическая система на основе наночастиц золота, содержащих ковалентно-привитый 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (TBD). Фрагмент TBD был необходим для захвата молекул CO₂ и последующей активации полученного аддукта.



Разработанный катализатор показал высокую эффективность при конверсии эпоксидов в циклические карбонаты при комнатной температуре и атмосферном давлении газа, причем TON составил 8295, что является лидером для подобных каталитических систем. Контрольные эксперименты

³⁶ Guselnikova O., Kalachyova Y., Elashnikov R., Cieslar M., Kolska Z., Sajdl P., Postnikov P., Svorcik V., Lyutakov O. Taking the power of plasmon-assisted chemistry on copper NPs: Preparation and application of COFs nanostructures for CO₂ sensing in water // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – Т. 309, 110577.

показали, что каталитическая активность непосредственно связана с возбуждением плазмона на поверхности конъюгата.³⁷

3. Заключение и выводы

Таким образом, приведенный научный доклад посвящен развитию нового междисциплинарного направления в химической науке, находящегося на стыке органической и физической химии, а также наук о материалах. Методы органической химии, включающие синтез и применение иодониевых и diaзониевых солей, служат основой для создания продвинутых материалов, которые, в свою очередь, обогащают и развивают современный методологический комплекс синтетических методов за счет вновь открытых реакций, инициируемых плазмоном.

К ключевым результатам проведенных исследований можно отнести:

1. Экологичные, удобные и простые методы получения широкого ряда λ^5 - и λ^3 -иоданов, включающих новые реагенты для генерирования ариновых интермедиатов и окислители с рекордной окисляющей способностью, а также новые синтетические методы с их участием.
2. Методы модификации поверхности тонких пленок золота и других плазмон-активных материалов с использованием иодониевых и diaзониевых солей.
3. Новые плазмон-инициируемые трансформации органических функциональных групп на поверхности – восстановление, азид-алкинное циклоприсоединение, гомолиз C-O связи в структуре алкоксиаминов, региоселективный гомолиз C-I связей в структуре иодониевых солей, конденсация нитрилов в триазины.
4. Механизм плазмон-инициируемых трансформаций, включающий внутримолекулярное возбуждение органических молекул.

³⁷ Guselnikova O., Postnikov P., Kosina J., Kolska Z., Trelin A., Svorcik V., Lyutakov O. A breath of fresh air for atmospheric CO₂ utilisation: a plasmon-assisted preparation of cyclic carbonate at ambient conditions // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – T. 9, № 13. – С. 8462-8469.

5. Практически полезные методы получения циклических карбонатов, ковалентных органических каркасов, а также методы генерирования водорода из воды в мягких условиях.

Список литературы.

1. Soldatova N., **Postnikov P.**, Troyan A. A., Yoshimura A., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Mild and efficient synthesis of iodylarenes using Oxone as oxidant // *Tetrahedron Letters*. – **2016**. – Т. 57, № 37. – С. 4254-4256.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.08.038>
(2016) Импакт-фактор: 2,193. Квартиль: **Q2**
2. Yusubov M. S., **Postnikov P. S.**, Yusubova R. Y., Yoshimura A., Jürjens G., Kirschning A., Zhdankin V. V. 2-Iodoxybenzoic Acid Tosylates: the Alternative to Dess–Martin Periodinane Oxidizing Reagents // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – **2017**. – Т. 359, № 18. – С. 3207-3216.
<https://doi.org/10.1002/adsc.201700776>
(2017) Импакт-фактор: 5.123. Квартиль: **Q1**
3. Yusubov M. S., Soldatova N. S., **Postnikov P. S.**, Valiev R. R., Yoshimura A., Wirth T., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. 2-Iodoxybenzoic acid ditriflate: The most powerful hypervalent iodine(v) oxidant // *Chemical Communications*. – **2019**. – Т. 55, № 54. – С. 7760-7763.
<https://doi.org/10.1039/C9CC04203B>
(2019) Импакт-фактор: 5,996. Квартиль: **Q1**
4. Yoshimura A., Nguyen K. C., Klasen S. C., **Postnikov P. S.**, Yusubov M. S., Saito A., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Hypervalent Iodine-Catalyzed Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles from Aldoximes and Nitriles // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – **2016**. – Т. 5, № 9. – С. 1128-1133.
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201600247>
(2016) Импакт-фактор: 2,788. Квартиль: **Q2**
5. Yoshimura A., Huss C. D., Liebl M., Rohde G. T., Larson S. M., Frahm G. B., Luedtke M. W., Schumacher T. J., Gardner Z. S., Zhdankin V. V., **Postnikov P. S.**, Yusubov M. S., Kitamura T., Saito A. Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic β -Trifluorosulfonyloxy Vinylbenziodoxolone Derivatives // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – **2021**. – Т. 363, № 13. – С. 3365-3371.

<https://doi.org/10.1002/adsc.202100341>

(2020) Импакт-фактор: 5.837. Квартиль: **Q1**

6. Yoshimura A., Klasen S. C., Shea M. T., Nguyen K. C., Rohde G. T., Saito A., **Postnikov P. S.**, Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic Benziiodoxole Tosylates: New Hypervalent Iodine Oxidants and Electrophiles // *Chemistry*. – **2017**. – Т. 23, № 3. – С. 691-695.

<https://doi.org/10.1002/chem.201604475>

(2017) Импакт-фактор: 5,160. Квартиль: **Q1**

7. Yusubov M. S., **Postnikov P.**, Yoshimura A., Zhdankin V. V. Benziiodoxole-Derived Organosulfonates: The Strongest Hypervalent Iodine Electrophiles and Oxidants // *Synlett*. – **2020**. – Т. 31, № 4. – С. 315-326.

<https://doi.org/10.1055/s-0039-1690761>

(2020) Импакт-фактор: 2,454. Квартиль: **Q2**

8. Yoshimura A., Nguyen K. C., Rohde G. T., **Postnikov P. S.**, Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Hypervalent Iodine Reagent Mediated Oxidative Heterocyclization of Aldoximes with Heterocyclic Alkenes // *Journal of Organic Chemistry*. – **2017**. – Т. 82, № 22. – С. 11742-11751.

<https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01462>

(2017) Импакт-фактор: 4,805. Квартиль: **Q1**

9. Yoshimura A., Makitalo C. L., Jarvi M. E., Shea M. T., **Postnikov P. S.**, Rohde G. T., Zhdankin V. V., Saito A., Yusubov M. S. Sulfonylimino Group Transfer Reaction Using Imino-lambda(3)-iodanes with I(2) as Catalyst Under Metal-free Conditions // *Molecules*. – **2019**. – Т. 24, № 5, 979.

<https://doi.org/10.3390/molecules24050979>

(2019) Импакт-фактор: 3,267. Квартиль: **Q2**

10. **Postnikov P. S.**, Guselnikova O. A., Yusubov M. S., Yoshimura A., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation and X-ray Structural Study of Dibenziiodolium Derivatives // *Journal of Organic Chemistry*. – **2015**. – Т. 80, № 11. – С. 5783-8.

<https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00741>

(2015) Импакт-фактор: 4,785. Квартиль: **Q1**.

11. Soldatova N., **Postnikov P.**, Kukurina O., Zhdankin V. V., Yoshimura A., Wirth T., Yusubov M. S. One-pot synthesis of diaryliodonium salts from arenes and aryl iodides with Oxone-sulfuric acid // *Beilstein J Org Chem.* – **2018.** – Т. 14. – С. 849-855.
<https://doi.org/10.3762/bjoc.14.70>
(2018) Импакт-фактор: 2,595. Квартиль: **Q2**
12. Soldatova N., **Postnikov P.**, Kukurina O., Zhdankin V. V., Yoshimura A., Wirth T., Yusubov M. S. Facile One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Salts from Arenes and Aryl Iodides with Oxone // *ChemistryOpen.* – **2017.** – Т. 6, № 1. – С. 18-20.
<https://doi.org/10.1002/open.201600129>
(2017) Импакт-фактор: 2,801. Квартиль: **Q2**
13. Soldatova N. S., **Postnikov P. S.**, Yusubov M. S., Wirth T. Flow Synthesis of Iodonium Trifluoroacetates through Direct Oxidation of Iodoarenes by Oxone (R) // *European Journal of Organic Chemistry.* – **2019.** – Т. 2019, № 10. – С. 2081-2088.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900220>
(2019) Импакт-фактор: 2,889. Квартиль: **Q2**
14. Yoshimura A., Shea M. T., Guselnikova O., **Postnikov P. S.**, Rohde G. T., Saito A., Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation and structure of phenolic aryliodonium salts // *Chemical Communications.* – **2018.** – Т. 54, № 73. – С. 10363-10366.
<https://doi.org/10.1039/C8CC06211K>
(2018) Импакт-фактор: 6,164. Квартиль: **Q1**
15. Yusubov M. S., Soldatova N. S., **Postnikov P. S.**, Valiev R. R., Svitich D. Y., Yusubova R. Y., Yoshimura A., Wirth T., Zhdankin V. V. Reactions of 1-Arylbenziodoxolones with Azide Anion: Experimental and Computational Study of Substituent Effects // *European Journal of Organic Chemistry.* – **2018.** – Т. 2018, № 5. – С. 640-647.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201701595>
(2018) Импакт-фактор: 3,029. Квартиль: **Q2**
16. Yoshimura A., Fuchs J. M., Middleton K. R., Maskaeв A. V., Rohde G. T., Saito A., **Postnikov P. S.**, Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature // *Chemistry.* – **2017.** – Т. 23, № 66. – С. 16738-16742.

- <https://doi.org/10.1002/chem.201704393>
(2017) Импакт-фактор: 5,160. Квартиль: **Q1**
17. Ahmad A. A. L., Marutheri Parambath J. B., **Postnikov P. S.**, Guselnikova O., Chehimi M. M., Bruce M. R. M., Bruce A. E., Mohamed A. A. Conceptual Developments of Aryldiazonium Salts as Modifiers for Gold Colloids and Surfaces // *Langmuir*. – **2021**. – Т. 37, № 30. – С. 8897–8907.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00884>
(2020) Импакт-фактор: 3.882. Квартиль: **Q2**
18. Guselnikova O., **Postnikov P.**, Elashnikov R., Trusova M., Kalachyova Y., Libansky M., Barek J., Kolska Z., Svorcik V., Lyutakov O. Surface modification of Au and Ag plasmonic thin films via diazonium chemistry: Evaluation of structure and properties // *Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects*. – **2017**. – Т. 516. – С. 274-285.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.040>
(2017) Импакт-фактор: 2,829. Квартиль: **Q2**
19. Guselnikova O., Miliutina E., Elashnikov R., Burtsev V., Chehimi M. M., Svorcik V., Yusubov M., Lyutakov O., **Postnikov P.** Chemical modification of gold surface via UV-generated aryl radicals derived 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)iodonium salt // *Progress in Organic Coatings*. – **2019**. – Т. 136., 105211.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105211>
(2019) Импакт-фактор: 4,469. Квартиль: **Q1**
20. Miliutina E., Guselnikova O., Bainova P., Kalachyova Y., Elashnikov R., Yusubov M. S., Zhdankin V. V., **Postnikov P.**, Švorčík V., Lyutakov O. Plasmon-Assisted Activation and Grafting by Iodonium Salt: Functionalization of Optical Fiber Surface // *Advanced Materials Interfaces*. – **2018**. – Т. 5, № 20, 1800725.
<https://doi.org/10.1002/admi.201800725>
(2018) Импакт-фактор: 4,713. Квартиль: **Q1**
21. Miliutina E., Guselnikova O., Soldatova N. S., Bainova P., Elashnikov R., Fitl P., Kurten T., Yusubov M. S., Švorčík V., Valiev R. R., Chehimi M. M., Lyutakov O., **Postnikov P. S.** Can Plasmon Change Reaction Path? Decomposition of Unsymmetrical Iodonium Salts as an Organic Probe // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – **2020**. – Т. 11, № 14. – С. 5770-5776.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01350>

- (2020) Импакт-фактор: 6,475. Квартиль: **Q1**
- 22.Olshtrem A., Guselnikova O., **Postnikov P.**, Trelin A., Yusubov M., Kalachyova Y., Lapcak L., Cieslar M., Ulbrich P., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-assisted grafting of anisotropic nanoparticles - spatially selective surface modification and the creation of amphiphilic SERS nanoprobe // *Nanoscale*. – **2020**. – Т. 12, № 27. – С. 14581-14588.
<https://doi.org/10.1039/D0NR02934C>
(2020) Импакт-фактор: 7,790. Квартиль: **Q1**
- 23.Olshtrema A., Chertopalov, S., Guselnikova, O., Valiev, R., Perminova, A., Cieslar, M., Elashnikov, R., Fitl, P., **Postnikov, P.**, Lancokc, J., Svorcik, V., Lyutakov O. Plasmon-assisted MXene Grafting: Tuning of Surface Termination and Stability Enhancement // *2D Materials*. – **2021**. Accepted manuscript.
(2020) Импакт-фактор: 7.103. Квартиль: **Q1**
- 24.Guselnikova O., **Postnikov P.**, Chehimi M. M., Kalachyovaa Y., Svorcik V., Lyutakov O. Surface Plasmon-Polariton: A Novel Way To Initiate Azide-Alkyne Cycloaddition // *Langmuir*. – **2019**. – Т. 35, № 6. – С. 2023-2032.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03041>
(2019) Импакт-фактор: 3,557. Квартиль: **Q2**
- 25.Kalachyova Y., Olshtrem A., Guselnikova O. A., **Postnikov P. S.**, Elashnikov R., Ulbrich P., Rimpelova S., Švorčík V., Lyutakov O. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Near-IR Photoactive Functionalized Gold Multibranched Nanoparticles // *ChemistryOpen*. – **2017**. – Т. 6, № 2. – С. 254-260.
<https://doi.org/10.1002/open.201600159>
(2017) Импакт-фактор: 2,801. Квартиль: **Q2**
- 26.Guselnikova O., Váňa J., Phuong L. T., Panov I., Rulíšek L., Trelin A., **Postnikov P.**, Švorčík V., Andris E., Lyutakov O. Plasmon-assisted click chemistry at low temperature: an inverse temperature effect on the reaction rate // *Chemical Science*. – **2021**. – Т. 12, № 15. – С. 5591-5598.
<https://doi.org/10.1039/D0SC05898J>
(2020) Импакт-фактор: 9.825. Квартиль: **Q1**

27. Guselnikova O., Olshtrem A., Kalachyova Y., Panov I., **Postnikov P.**, Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon Catalysis on Bimetallic Surface - Selective Hydrogenation of Alkynes to Alkanes or Alkenes // *Journal of Physical Chemistry C*. – **2018**. – Т. 122, № 46. – С. 26613-26622.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07398>
(2018) Импакт-фактор: 4,309. Квартиль: **Q1**
28. Erzina M., Guselnikova O., Miliutina E., Trelin A., **Postnikov P.**, Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-Assisted Transfer Hydrogenation: Kinetic Control of Reaction Chemoselectivity through a Light Illumination Mode // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. - Т. 125, № 19. - С. 10318–10325.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11535>
(2020) Импакт-фактор: 4,126. Квартиль: **Q2**
29. Guselnikova O., Trelin A., Miliutina E., Elashnikov R., Sajdl P., **Postnikov P.**, Kolska Z., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-Induced Water Splitting - Through Flexible Hybrid 2D Architecture up to Hydrogen from Seawater under NIR Light // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – **2020**. – Т. 12, № 25. – С. 28110-28119.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c04029>
(2020) Импакт-фактор: 9,229. Квартиль: **Q1**
30. Guselnikova O., Samant R., **Postnikov P.**, Trelin A., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-assisted self-cleaning sensor for the detection of organosulfur compounds in fuels // *Journal of Materials Chemistry C*. – **2019**. – Т. 7, № 45. – С. 14181-14187.
<https://doi.org/10.1039/C9TC03690C>
(2019) Импакт-фактор: 7,059. Квартиль: **Q1**
31. Erzina M., Guselnikova O., **Postnikov P.**, Elashnikov R., Kolska Z., Miliutina E., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon-Polariton Induced, "from Surface" RAFT Polymerization, as a Way toward Creation of Grafted Polymer Films with Thickness Precisely Controlled by Self-Limiting Mechanism // *Advanced Materials Interfaces*. – **2018**. – Т. 5, № 22. 1801042.
<https://doi.org/10.1002/admi.201801042>
(2018) Импакт-фактор: 4,713. Квартиль: **Q1**

32. Audran G., Bagryanskaya E. G., Marque S. R. A., **Postnikov P.** New Variants of Nitroxide Mediated Polymerization // *Polymers (Basel)*. – 2020. – Т. 12, № 7, 1481.
<https://doi.org/10.3390/polym12071481>
(2020) Импакт-фактор: 4,329. Квартиль: **Q1**
33. Guselnikova O., **Postnikov P.**, Marque S. R. A., Švorčík V., Lyutakov O. Beyond common analytical limits of radicals detection using the functional SERS substrates // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Т. 300., 127015.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127015>
(2019) Импакт-фактор: 7,100. Квартиль: **Q1**
34. Guselnikova O., Marque S. R. A., Tretyakov E. V., Mares D., Jerabek V., Audran G., Joly J. P., Trusova M., Svorcik V., Lyutakov O., **Postnikov P.** Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Т. 7, № 20. – С. 12414-12419.
<https://doi.org/10.1039/C9TA01630A>
(2019) Импакт-фактор: 11,301. Квартиль: **Q1**
35. Guselnikova O., Audran G., Joly J.-P., Trelin A., Tretyakov E., Švorčík V., Lyutakov O., Marque S. R. A., **Postnikov P. S.** Establishing plasmon contribution to chemical reactions: alkoxyamines as thermal probe // *Chemical Science*. – 2021. – Т. 12, № 11. – С. 4154-4161.
<https://doi.org/10.1039/D0SC06470J>
(2020) Импакт-фактор: 9.825. Квартиль: **Q1**
36. Guselnikova O., Kalachyova Y., Elashnikov R., Cieslar M., Kolska Z., Sajdl P., **Postnikov P.**, Svorcik V., Lyutakov O. Taking the power of plasmon-assisted chemistry on copper NPs: Preparation and application of COFs nanostructures for CO₂ sensing in water // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – Т. 309, 110577.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110577>
(2020) Импакт-фактор: 5,455. Квартиль: **Q1**
37. Guselnikova O., **Postnikov P.**, Kosina J., Kolska Z., Trelin A., Svorcik V., Lyutakov O. A breath of fresh air for atmospheric CO₂ utilisation: a plasmon-assisted preparation of cyclic carbonate at ambient conditions // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Т. 9, № 13. – С. 8462-8469.

Автор выражает благодарность научному консультанту проф., д.х.н. Юсубову М.С. за поддержку и участие в подготовке материалов, директору ИШХБМТ, д.х.н. Трусовой М.Е. за создание продуктивной рабочей атмосферы и помощь в написании работы и академику РАН Кукушкину В.Ю. за ценные советы при подготовке доклада. Автор благодарен профессорам Шворчику В. и Лютакову О. (УХТ, г Прага), Марку С. и Аудрану Ж. (Университет Экс-Марсель), Чехими М.М. (ИТОДИС, Париж), Вирту Т. (Университет Кардиффа), Иошимуре А. и Жданкину В.В. (Университет Миннесоты Дулут). Автор отдельно отмечает своих учеников (к.х.н. Гусельникову О.А., к.х.н. Солдатову Н.С., к.х.н. Петунина П.В.) и членов научной группы, а также коллектив школы, без которых данная работа не могла состояться. Особая благодарность выражается профессорам В.Д. Филимонову и Е.А. Краснокутской за влияние на становление научной карьеры.