

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

02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия

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, разработку методологического аппарата и применение 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 все чаще используются для разработки концептуально новых подходов к трансформации органических веществ. В свою очередь, появление новых методов превращений органических субстратов привело и к необходимости изучения механизмов таковых трансформаций с целью прогнозирования и анализа реакционной способности.

Особая роль в современной химии и науке о материалах отводится высокореакционноспособным органическим реагентам, способным вступать в широкий ряд различного рода превращений. К таковым, в первую очередь, можно отнести арилдиазониевые соли и соединения гипервалентного иода (СПИ), 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. Именно поэтому разработка новых реагентов на основе СПИ является крайне **актуальной** задачей.

Крайне востребованным и **актуальным** является и разработка методов создания новых материалов с использованием иодониевых солей. В отличие от арилдиазониевых 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-иницируемых 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-иницируемых 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 исследований.

Таким образом, предлагаемое диссертационное исследование является основой для формирования нового междисциплинарного научного направления на стыке органической и физической химии, посвященного вопросам трансформации органических веществ на поверхности материалов.

**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.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. Разработка удобных и простых методов синтеза  $\lambda^5$ - и  $\lambda^3$ -иоданов и исследование их реакционной способности в окислительных трансформациях органических соединений.
2. Разработка методов ковалентной модификации поверхности тонких наноразмерных материалов с использованием иодониевых 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  $\lambda^5$ - и  $\lambda^3$ -иоданов с использованием Oxone® как дешевого и доступного окислителя.
2. Продемонстрирован высокий синтетический потенциал новых реагентов – органосульфатных 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 иодоксобола – 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-иницируемые 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-иницируемых 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 диазониевых солей, а также трансформации поверхностных органических групп.

#### **Практическая значимость.**

1. Предложены удобные и эффективные методы синтеза ряда  $\lambda^5$ - и  $\lambda^3$ -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 иодоксобола.
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  $\alpha$ -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 с использованием плазмон-активных наночастиц золота.

#### Список публикаций.

- (1) Filimonov, V. D.; Trusova, M.; Postnikov, P.; Krasnokutskaya, E. A.; Lee, Y. M.; Hwang, H. Y.; Kim, H.; Chi, K. W. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: Their preparation, structures, and synthetic applicability. *Organic Letters* **2008**, *10* (18), 3961.
- (2) Trusova, M. E.; Krasnokutskaya, E. A.; Postnikov, P. S.; Choi, Y.; Chi, K. W.; Filimonov, V. D. A Green Procedure for the Diazotization-Iodination of Aromatic Amines under Aqueous, Strong-Acid-Free Conditions. *Synthesis-Stuttgart* **2011**, DOI:10.1055/s-0030-1260046 10.1055/s-0030-1260046(13), 2154.
- (3) Postnikov, P. S.; Guselnikova, O. A.; Yusubov, M. S.; Yoshimura, A.; Nemykin, V. N.; Zhdankin, V. V. Preparation and X-ray Structural Study of Dibenziodolium Derivatives. *J Org Chem* **2015**, *80* (11), 5783.
- (4) 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**, *57* (37), 4254.
- (5) 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**, *5* (9), 1128.

- (6) 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**, *516*, 274.
- (7) 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**, *6* (1), 18.
- (8) Yoshimura, A.; Fuchs, J. M.; Middleton, K. R.; MaskaeV, 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**, *23* (66), 16738.
- (9) 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**, *23* (3), 691.
- (10) 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. *J Org Chem* **2017**, *82* (22), 11742.
- (11) 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**, *5* (22).
- (12) Guselnikova, O.; Olshtern, 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**, *122* (46), 26613.
- (13) Miliutina, E.; Guselnikova, O.; Bainova, P.; Kalachyova, Y.; Elashnikov, R.; Yusubov, M. S.; Zhdankin, V. V.; Postnikov, P.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. Plasmon-Assisted Activation and Grafting by Iodonium Salt: Functionalization of Optical Fiber Surface. *Advanced Materials Interfaces* **2018**, *5* (20).
- (14) 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**, *14*, 849.
- (15) 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. *Chem Commun (Camb)* **2018**, *54* (73), 10363.

- (16) 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**, 2018 (5), 640.
- (17) Guselnikova, O.; Marque, S. R. A.; Tretyakov, E. V.; Mares, D.; Jerabek, V.; Audran, G.; Joly, J. P.; Trusova, M.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. et al. Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (20), 12414.
- (18) 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. *Prog Org Coatings* **2019**, 136.
- (19) 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**, 35 (6), 2023.
- (20) 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**, 300.
- (21) 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. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7 (45), 14181.
- (22) 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**, 2019 (10), 2081.
- (23) 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**, 24 (5).
- (24) 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. *Chem Commun (Camb)* **2019**, 55 (54), 7760.
- (25) Audran, G.; Bagryanskaya, E. G.; Marque, S. R. A.; Postnikov, P. New Variants of Nitroxide Mediated Polymerization. *Polymers (Basel)* **2020**, 12 (7).
- (26) 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 CO<sub>2</sub> sensing in water. *Micropor Mesopor Mat* **2020**, 309.

- (27) 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 Appl Mater Interfaces* **2020**, 12 (25), 28110.
- (28) Miliutina, E.; Guselnikova, O.; Soldatova, N. S.; Bainova, P.; Elashnikov, R.; Fitl, P.; Kurten, T.; Yusubov, M. S.; Svorcik, V.; Valiev, R. R. et al. Can Plasmon Change Reaction Path? Decomposition of Unsymmetrical Iodonium Salts as an Organic Probe. *J Phys Chem Lett* **2020**, 11 (14), 5770.
- (29) Olshtrem, A.; Guselnikova, O.; Postnikov, P.; Trelin, A.; Yusubov, M.; Kalachyova, Y.; Lapcak, L.; Cieslar, M.; Ulbrich, P.; Svorcik, V. et al. Plasmon-assisted grafting of anisotropic nanoparticles - spatially selective surface modification and the creation of amphiphilic SERS nanoprobos. *Nanoscale* **2020**, 12 (27), 14581.
- (30) Yusubov, M. S.; Postnikov, P.; Yoshimura, A.; Zhdankin, V. V. Benziodoxole-Derived Organosulfonates: The Strongest Hypervalent Iodine Electrophiles and Oxidants. *Synlett* **2020**, 31 (4), 315.
- (31) 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**, 12, 4154-4161.
- (32) O. Guselnikova, L. Phuong, I. Panov, J. Váňa, E. Andris, L. Rulíšek, A. Trelin, P. Postnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov. Plasmon-assisted click chemistry under low temperature: inverse temperature effect on reaction rate. *Chemical Science*, **2021**, 12, 5591-5598.
- (33) O. Guselnikova, P. Postnikov, J. Kosina, V. Svorcik, O. Lyutakov. A breath of fresh air for atmospheric CO<sub>2</sub> utilization: plasmon-assisted preparation of cyclic carbonate at ambient conditions. *J. Mat. Chem. A.*, **2021**, 9, 8462-8469.
- (34) M. Erzina, O. Guselnikova, E. Miliutina, A. Trelin, P. Postnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov. Plasmon-assisted transfer hydrogenation: kinetic control of reaction chemoselectivity through light illumination mode. *J. Phys. Chem. C.*, **2021**, 125, 19, 10318–10325.
- (35) Yoshimura, A., Huss, C., Liebl, M., Rohde, G., Larson, S., Frahm, G., Luedtke, M., Schumacher, T., Gardner, Z., Zhdankin, V., Postnikov, P., Yusubov, M., Kitamura, T. and Saito, A. Preparation, structure, and reactivity of pseudocyclic  $\beta$ -trifluorosulfonyloxy vinylbenziodoxolone derivatives. *Adv. Synth. Catal.*. Accepted Author Manuscript, 2021, DOI: 10.1002/adsc.202100341