

Гомолиз алкоксиаминов как удобный инструмент в исследованиях механизма плазмон-активируемых реакций

**Д.Е. Воткина¹, А. Горбунова¹, О.А. Гусельникова¹, П.В. Петунин¹,
С. Марк², П.С. Постников¹**

¹Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

²Institute of Radical Chemistry, Aix-Marseille university, Av. Esc. Normandie Niemen, Marseille Cedex, 20, Marseille, France, 13397
e-mail: dev2@tpu.ru

Применение плазмон-активных субстратов в качестве катализаторов позволяет эффективно конвертировать солнечную энергию в химическую, минимизируя зависимость от энергоемких условий (высокие температуры, давление), характерных для традиционного гетерогенного катализа [1]. Подобные системы, использующие возобновляемые источники энергии, способствуют развитию «зеленых» технологий и открывают новые направления в химическом синтезе [2].

Несмотря на очевидные преимущества нового подхода к инициации реакций, механизмы активации при возбуждении на поверхности плазмонного резонанса до сих пор остаются неясными. Существует три основных гипотезы: плазмонный нагрев, перенос высокоэнергетичных заряженных частиц и внутримолекулярное возбуждение [3]. И ни одна из выдвинутых теорий не рассматривает «химический» аспект реакции.

В первую очередь, мы подняли вопрос о статусе реакции азосочетания 4-нитротиофенола как модельной [4]. Так, при плазмонном возбуждении наблюдалась десорбция тиола, вызывающая каскад побочных процессов, что в свою очередь значительно осложняет интерпретацию последующих результатов. В качестве альтернативы нами была предложена реакция гомолиза связи C-ON в алкоксиаминах – это однокомпонентная реакция первого порядка, легко контролируемая методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

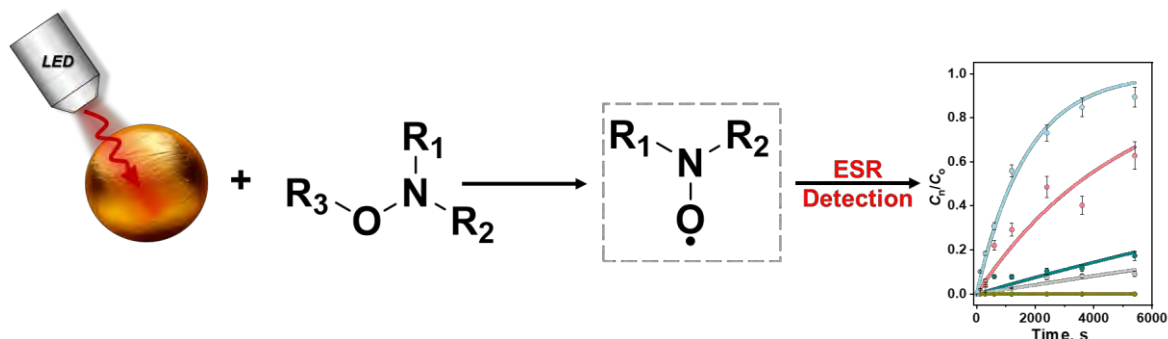


Рис. 1. Концепция исследования механизма плазмон-иницируемых реакций

Полученные константы скорости позволили нам понять роль гибридизации молекулярных орбиталей с уровнем Ферми наночастицы и установить механизм плазмон-индуцированного гомолиза. [5] Более того, нам удалось реализовать плазмон-опосредованный асимметричный органический катализ с использованием оптически активных зондов [6] и раскрыть важность размера наночастиц в плазмонном катализе [7]. Представленные результаты открывают перспективы для тонкой настройки плазмон-индуцированных реакций, что способствует повышению эффективности и безопасности их применения в химической технологии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-73-00127).

Список литературы

1. Applications of plasmon-enhanced nanocatalysis to organic transformations / A. Gellé, T. Jin, L. de la Garza [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, is. 2. – P. 986–1041.
2. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles / S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, M. Morabito // *Nature Materials*. – 2015. – Vol. 14, is. 6. – P. 567–576.
3. Kazuma E. Mechanistic studies of plasmon chemistry on metal catalysts / E. Kazuma, Y. Kim // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58, is. 15. – P. 4800–4808.
4. Revising model reactions in plasmonic chemistry: From nitrothiophenol coupling to alkoxyamine homolysis / A. Gorbunova, D.E. Votkina, O. Semyonov [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2025. – Vol. 15, is. 13. – P. 11163–11176.
5. Uncovering the role of chemical and electronic structures in plasmonic catalysis: The case of homolysis of alkoxyamines / D. Votkina, P. Petunin, E. Miliutina [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2023. – Vol. 13, is. 5. – P. 2822–2833.
6. Plasmon-assisted chemistry using chiral gold helicoids: Toward asymmetric organic catalysis / P. Bainova, J.-P. Joly, M. Urbanova [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2023. – Vol. 13, is. 19. – P. 12859–12867.
7. Size-dependent plasmonic activity of AuNPs for the rational design of catalysts for organic reactions / D. Votkina, A. Trelin, V. Semin [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2024. – Vol. 14, is. 13. – P. 3707–3718.