

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН**

На правах рукописи



Кашин  
Алексей Сергеевич

**Развитие метода электронной микроскопии для изучения  
стехиометрических процессов с участием соединений переходных  
металлов и каталитических реакций тонкого органического синтеза в  
однородных и структурированных жидких средах**

1.4.14 – Кинетика и катализ

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
Академик РАН, д.х.н.  
В.П. Анаников

Москва – 2023

## Оглавление

Список использованных сокращений и условных обозначений.....	5
1. Введение.....	7
2. Обзор литературы.....	15
2.1. Аппаратурное оформление метода жидкофазной электронной микроскопии .....	17
2.2. Исследование механизмов формирования и превращения наночастиц в растворах при помощи электронной микроскопии .....	28
2.3. Применение жидкостной электронной микроскопии в электрохимических исследованиях.....	44
2.4. Применение жидкостной электронной микроскопии в исследовании динамики частично упорядоченных сред (soft matter).....	55
2.5. Актуальные достижения жидкостной электронной микроскопии и перспективы развития метода.....	64
3. Обсуждение результатов .....	67
3.1. Изучение динамических превращений частиц переходных металлов в органических средах и их роли в каталитических реакциях образования связей углерод-углерод.....	67
3.1.1. Динамические превращения комплексов и частиц золота в системе восстановитель/фосфиновый лиганд.....	71
3.1.2. Исследование закономерностей формирования частиц палладия в органических реакционных средах .....	75
3.1.3. Изучение роли микроструктурных эффектов в палладий-катализируемых превращениях в среде ионных жидкостей.....	87
3.2. Изучение эволюции тиолятов переходных металлов в каталитических реакциях образования связей углерод-сера.....	106
3.2.1. Синтез и изучение строения частиц тиолятов никеля .....	106
3.2.2. Исследование твердофазных превращений тиолятов никеля ..	116

3.2.3. Применение тиолятов никеля в качестве доноров тиоарильных групп в реакции C-S кросс-сочетания .....	125
3.2.4. Изучение роли тиолятов металлов в каталитическом C-S кросс-сочетании в среде ионных жидкостей при помощи электронной микроскопии.....	139
3.2.5. Применение крио-СЭМ для установления строения активной фазы в реакциях C-S кросс-сочетания, катализируемых оксидами меди .....	155
3.3. Прямое наблюдение структуры и исследование физико-химических свойств органических растворов на основе ионных жидкостей.....	158
3.3.1. Разработка методов визуализации морфологии систем ионная жидкость/вода с использованием электронной микроскопии .....	159
3.3.2. Анализ температурной динамики системы ИЖ/вода при помощи жидкостной электронной микроскопии .....	175
3.3.3. Разработка методов управления микроструктурой и реакционной способностью микродоменов в системе ИЖ/вода при помощи ультразвука .....	182
3.3.4. Исследование структуры органических растворов на основе ионных жидкостей на микроуровне при помощи СЭМ .....	193
4. Экспериментальная часть.....	203
4.1. Инструментальные методы исследования.....	203
4.2. Изучение динамических процессов с участием частиц металлов при помощи электронной микроскопии (эксперимент к разделу 3.1).....	210
4.3. Изучение строения серасодержащих координационных полимеров и динамических процессов с их участием при помощи электронной микроскопии (эксперимент к разделу 3.2) .....	221
4.4. Исследование морфологии и динамики микроструктурированных растворов на основе ионных жидкостей при помощи сканирующей электронной микроскопии (эксперимент к разделу 3.3).....	240

5. Выводы.....	253
6. Благодарности.....	255
7. Основные публикации по теме работы.....	256
8. Список использованной литературы.....	261

## Список использованных сокращений и условных обозначений

<b>СЭМ</b>	Сканирующая электронная микроскопия
<b>ПЭМ</b>	Просвечивающая электронная микроскопия
<b>СПЭМ</b>	Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
<b>РСМА</b>	Рентгеноспектральный микроанализ
<b>РФЭС</b>	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
<b>ЭСХА</b>	Электронная спектроскопия для химического анализа
<b>EXAFS</b>	Протяжённая осцилляционная структура рентгеновской полосы поглощения
<b>XANES</b>	Прикраевая структура рентгеновской полосы поглощения
<b>HERFD</b>	Детектирование по флуоресценции с высоким энергетическим разрешением
<b>ЯМР</b>	Ядерный магнитный резонанс
<b>ИЭР-МС</b>	Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением
<b>ГХ-МС</b>	Газовая хроматография – масс-спектрометрия
<b>ТГА</b>	Термогравиметрический анализ
<b>ДТГ</b>	Дифференциальная термогравиметрия
<b>SE</b>	Вторичные электроны
<b>BSE</b>	Отражённые (обратнорассеянные) электроны
<b>LA-BSE</b>	Электроны отражённые (рассеянные) под малыми углами
<b>HA-BSE</b>	Электроны отражённые (рассеянные) под большими углами
<b>КМОП</b>	Комплементарная структура металл-оксид-полупроводник
<b>ПЗС</b>	Прибор с зарядовой связью
<b>ДРТ</b>	Дуговая ртутная трубчатая лампа
<b>ИК</b>	Инфракрасное излучение
<b>УФ</b>	Ультрафиолетовое излучение (ультрафиолет)
<b>УЗ</b>	Ультразвук
<b>МГр</b>	Мегагрей (поглощённая доза ионизирующего излучения)
<b>OER</b>	Реакция выделения кислорода (в электрокатализе)
<b>NIST</b>	Национальный институт стандартов и технологий США

<b>H-PTFE</b>	Гидрофилизированный политетрафторэтилен
<b>PEEK</b>	Полиэфирэфиркетон
<b>ZSM-5</b>	Цеолит «Сокони Мобил» – 5
<b>ZIF-8</b>	Цеолитный имидазолатный каркас – 8
<b>COF-5</b>	Ковалентный органический каркас – 5
<b>МУНТ</b>	Многостенные углеродные нанотрубки
<b>ТБАБ</b>	Бромид тетрабутиламмония
<b>ТМЭДА</b>	N,N,N',N'-Тетраметилэтилендиамин
<b>BSA</b>	Бычий сывороточный альбумин
<b>ДТТ</b>	1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенилэтан)
<b>5-ГМФ</b>	5-Гидроксиметилфурфурол
<b>NMP</b>	1-Метил-2-пирролидон
<b>ДМФА</b>	N,N-Диметилформамид
<b>ДМСО</b>	Диметилсульфоксид
<b>PEPPSI</b>	Стабилизация и инициация предкатализатора, усиленная пиридином
<b>NHC</b>	N-Гетероциклический карбеновый лиганд
<b>DiPP</b>	2,6-диизопропилфенил
<b>acac</b>	Ацетилацетонат
<b>dppe</b>	1,2-Бис(дифенилфосфино)этан
<b>dba</b>	Дибензилиденацетон
<b>Py</b>	Пиридин
<b>ИЖ</b>	Ионная жидкость
<b>[C<sub>1</sub>mim]</b>	1-Метилимидазолий (катион)
<b>[C<sub>2</sub>mim]</b>	1-Этил-3-метилимидазолий (катион)
<b>[C<sub>4</sub>mim]</b>	1-Бутил-3-метилимидазолий (катион)
<b>[C<sub>4</sub>Mmim]</b>	1-Бутил-2,3-диметилимидазолий (катион)
<b>[C<sub>4</sub>Py]</b>	1-Бутилпиридиний (катион)
<b>[C<sub>4</sub>mpyr]</b>	1-Бутил-1-метилпирролидиний (катион)
<b>TFSI</b>	Бис(трифторметансульфонил)имид (анион)

## 1. Введение

### Актуальность работы

На протяжении последних десятилетий наблюдается быстрое развитие физических методов исследования строения вещества, нашедших широкое применение в химии, материаловедении и науках о жизни. Основной движущей силой структурных исследований в данных областях является поиск соотношений «структура-свойство» на различных уровнях организации материи от уровня отдельных молекул до нано- и микромасштаба. Особое значение для химии и смежных областей имеют методы изучения объектов в жидких средах, поскольку огромное число практически важных химических превращений протекает в среде различных растворителей. В настоящее время одним из наиболее привлекательных и перспективных методов исследования строения сложных химических систем является электронная микроскопия, которая позволяет осуществлять прямую визуализацию широкого круга объектов с пространственным разрешением вплоть до атомарного и тем самым получать информацию об их строении в наиболее удобной и наглядной форме. Данная особенность метода электронной микроскопии позволяет уменьшить трудозатраты при интерпретации первичных экспериментальных данных для сложных смесей, содержащих компоненты различной природы. Несмотря на очевидные преимущества использования подхода, основанного на технике электронной микроскопии, для изучения нано- и микроструктуры материи, его применение для исследования морфологии и динамики жидкофазных органических и металл-органических, в частности, каталитических систем в заметной степени затруднено. Существующие ограничения связаны с разрушающим действием электронного пучка и необходимостью осуществления измерений в условиях высокого вакуума камеры электронного микроскопа. Использование базовой конфигурации оборудования и стандартных методик проведения анализа неприемлемо при исследовании образцов, содержащих летучие компоненты и лабильные

молекулы органических соединений. Потребность в исследовании сложных химических и биологических систем в естественных средах или же в условиях минимального воздействия на образец в ходе исследования привела к росту интереса к созданию специализированных техник электронной микроскопии, позволяющих осуществлять работу в мягких условиях. Данные подходы отлично зарекомендовали себя в биологии, науках о материалах, неорганической химии, электрохимии, однако органические реакционные среды и жидкофазные каталитические системы для реакций тонкого органического синтеза до недавнего времени оставались мало изучаемыми. Принимая во внимание широкую распространенность таких систем в лабораторной и промышленной практике, а также высокую потребность в простых и надежных методах изучения протекающих в них процессов, тема настоящей работы, вне всякого сомнения, является актуальной.

### **Цель работы**

Целью настоящей диссертационной работы являлась разработка нового подхода к исследованию закономерностей протекания химических (в частности, каталитических) превращений в жидкофазных органических и металл-органических системах, основанного на прямой визуализации отдельных объектов и сложных реакционных сред на нано- и микроуровне при помощи метода электронной микроскопии. Достижение поставленной цели включало в себя решение следующих задач:

1) Анализ причин, создающих ограничения для изучения органических растворов методом электронной микроскопии. Разработка экспериментальных подходов для исследования жидкофазных систем на основе классических органических растворителей и ионных жидкостей при помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Проведение оптимизации используемых методик с точки зрения информативности и релевантности получаемых структурных данных,

удобства осуществления измерений, максимально возможной простоты аппаратного обеспечения, а также доступности расходных материалов.

2) Изучение механизмов образования и взаимопревращения металлсодержащих частиц в жидкофазных металл-органических каталитических системах, используемых в реакциях создания связей углерод-углерод, при помощи метода электронной микроскопии. Выявление ключевых путей трансформации соединений переходных металлов в ходе каталитических процессов, оказывающих влияние на активность и селективность используемых катализаторов.

3) Исследование трансформаций металлсодержащих координационных полимеров при помощи статической и динамической электронной микроскопии в твердой, а также жидкой фазе. Установление механизма формирования активных центров в каталитических реакциях образования связей углерод-сера с участием серасодержащих полимерных комплексов металлов.

4) Проведение электронно-микроскопического исследования явления формирования упорядоченной микродоменной структуры в жидкофазных системах на основе ионных жидкостей и изучение его влияния на физико-химические свойства подобных систем, а также на наблюдаемую в них каталитическую активность соединений переходных металлов.

### **Научная новизна**

Разработана комплексная методология исследования механизмов химических превращений в жидкофазных органических реакционных средах, основанная на прямой визуализации их строения с использованием электронной микроскопии, в том числе в вариантах *in situ* и *operando*.

Впервые с использованием электронной микроскопии было проведено систематическое исследование превращений металлсодержащих частиц в жидкофазных органических системах на основе соединений золота и палладия, в результате чего были предложены механизмы формирования

наноразмерной металлической фазы из различных солей и комплексов металлов, в которых ключевую роль играют процессы с участием лигандов и субстратов. Был обнаружен неизвестный ранее эффект промотирования каталитического процесса молекулами субстрата за счёт формирования устойчивых микродоменов в жидкой реакционной среде, способных концентрировать и стабилизировать частицы металлсодержащей фазы.

Применение современной техники жидкостной электронной микроскопии наряду со спектральными методами анализа, а также методами твердофазной и криогенной электронной микроскопии впервые позволило установить ключевую роль тиолятов никеля и меди в процессах образования связей углерод-сера. Были обнаружены как непосредственная каталитическая активность тиолятов металлов, так и их способность выступать в качестве посредников в процессе переноса серасодержащих органических групп. При помощи электронной микроскопии в жидкости осуществлена прямая визуализация сосуществующих в реакционной смеси компонентов динамической каталитической системы – частиц металлической меди и частиц тиолята меди, образовавшихся из единого предшественника.

Впервые с использованием метода сканирующей электронной микроскопии проведена прямая визуализация микродоменной структуры растворов на основе воды и различных ионных жидкостей. Выполнено систематическое исследование влияния природы компонентов, а также внешних условий (действие электронного пучка, нагрев, ультразвуковое воздействие) на морфологию микроструктурированных жидких смесей. При помощи разработанного метода визуализации структуры растворов были изучены механизмы инкапсуляции различных веществ в структурированные среды на основе ионных жидкостей, а также химические превращения в них.

### **Практическая значимость**

Практическая значимость полученных результатов заключается в выявлении ключевых структурных факторов, определяющих высокую

каталитическую активность широко используемых соединений переходных металлов в практически важных реакциях создания связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, что позволяет перевести на новый уровень процесс разработки новых и усовершенствования известных катализаторов для реакций тонкого органического синтеза. В частности, в работе предложены практические рекомендации для применения наноразмерных катализаторов на основе наночастиц металлов и координационных полимеров для создания высокоактивных жидкофазных каталитических систем для реакций арилирования алкенов и C-S кросс-сочетания.

Детальное изучение свойств серасодержащих координационных полимеров – тиолятов никеля позволило выявить новый тип твердофазной реакции образования связи углерод-сера, приводящей к образованию не только органического продукта C-S сочетания, но и к селективному получению высокоструктурированных бинарных неорганических материалов (сульфидов и оксидов никеля), являющихся основой для создания новых источников генерации и хранения электроэнергии.

На основе обнаруженного при помощи метода электронной микроскопии явления микроструктурирования в смесях ионная жидкость/вода и разработанных подходов к управлению морфологией таких систем были предложены методы получения наночастиц металлов в жидких микрореакторах, а также продемонстрированы возможности практического использования жидких сред с микродоменной структурой для хранения токсичных отходов и стабилизации биомолекул.

### **Положения, выносимые на защиту**

1) Разработанные подходы к применению метода электронной микроскопии для изучения механизмов химических процессов в среде органических растворителей.

2) Установленные механизмы образования каталитически активных частиц нуль-валентных металлов в растворе в присутствии органических субстратов и лигандов.

3) Выявленные пути превращения частиц тиолятов металлов в твёрдой фазе и в среде органических растворителей, имеющие ключевое значение для каталитического синтеза сераорганических соединений.

4) Обнаруженные закономерности формирования жидких микрофаз в бинарных и многокомпонентных системах на основе ионных жидкостей (ИЖ), связь микроструктуры реакционных сред на основе ИЖ с наблюдаемой каталитической активностью.

5) Особенности микроструктуры смесей на основе ИЖ, определяющие характер их динамического поведения под действием электронного пучка, внешнего нагрева и ультразвука.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность результатов обеспечивается тем, что на различных этапах исследования, таких как: (1) наблюдение структуры и динамики изучаемых систем при помощи электронной микроскопии и спектральных методов, (2) определение качественного и количественного состава реакционных смесей, (3) характеристика продуктов реакции, (4) контроль чистоты используемых реактивов, применялись современные инструментальные методы анализа, реализуемые на сертифицированном научном оборудовании. В ходе работы были использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты статей и книг. При интерпретации данных рентгеновской спектроскопии и масс-спектрометрии (ГХ-МС) использовалась научная информация, депонированная в базах данных NIST. Результаты работы получали экспертную оценку ведущих

специалистов в соответствующей области науки в ходе рецензирования подготовленных к публикации статей.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих международных конференциях: International Conference «New Emerging Trends in Chemistry» (Yerevan, Armenia, 2023), 6th International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Moscow, Russia, 2022), Gordon Research Conference on Liquid Phase Electron Microscopy «Exploring, Understanding and Controlling Nanoscale Structure and Dynamics in Liquid» (Lucca (Barga), Italy, 2020), International Conference «Catalysis and Organic Synthesis» (Moscow, Russia, 2019), 23rd Conference on Organometallic Chemistry «EuCOMC-XXIII» (Helsinki, Finland, 2019), 4th Conference on In-Situ and Correlative Electron Microscopy «CISCHEM-2018» (Saarbrücken, Germany, 2018), Microscience Microcopy Congress «MMC-2017» (Manchester, UK, 2017), 5th UK FIB & EM sample preparation user group meeting (Manchester, UK, 2017), 1st German-Russian Interdisciplinary Student Workshop: «Nanoscale Interdisciplinary Research: Physics, Chemistry, Biology, Mathematics» (Moscow, Russia, 2017), 20th Conference on Organometallic Chemistry «EuCOMC-XX» (St. Andrews, UK, 2013).

### **Публикации**

По теме диссертационного исследования опубликовано 22 статьи в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, включенных в библиографические и реферативные базы данных (Web of Science, Scopus), 1 глава в книге и 7 тезисов докладов на международных научных конференциях.

### **Структура и объем работы**

Представленная диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части,

выводов, благодарностей, списка опубликованных работ по теме диссертации и списка использованной литературы. Материал диссертации изложен на 290 страницах машинописного текста и включает в себя 97 рисунков, а также 17 таблиц. Библиография насчитывает 267 наименований.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в формулировке цели и задач исследования, обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также обобщении полученных результатов. Автор самостоятельно выполнял все СЭМ- и ПЭМ-измерения с использованием инфраструктуры ИОХ РАН, разрабатывал методики анализа, собирал экспериментальные установки, регистрировал и интерпретировал данные электронной микроскопии. Обработка СЭМ-изображений с использованием алгоритмов машинного обучения осуществлялась сотрудниками Лаборатории № 30 ИОХ РАН и ЮРГПУ (ИПИ) им. М.И. Платова (группа доц. Р.Г. Зайцева). Химические эксперименты выполнялись как автором лично, так и в ходе совместных исследований с сотрудниками Лаборатории № 30 ИОХ РАН, ЮРГПУ (ИПИ) им. М.И. Платова (лаборатория проф., д.х.н. В.М. Чернышева) и СПбГУ (лаборатория академика В.П. Ананикова). Физико-химические исследования, проведённые в рамках сформулированных автором задач, осуществлялись сотрудниками Лаборатории № 30 ИОХ РАН (ЯМР, масс-спектрометрия, инструментальные хроматографические методы), НИЦ «Курчатовский институт» (РФЭС, рентгеноабсорбционная спектроскопия), Европейского центра синхротронного излучения (рентгеноабсорбционная спектроскопия, при личном участии автора), СПбГУ, МГУ, НИТУ МИСиС (СЭМ, при личном участии автора), ИНЭОС РАН (ТГА). Автор осуществлял подготовку публикаций по результатам исследований и представлял доклады на конференциях.

## 2. Обзор литературы

Исследование строения вещества на различных уровнях организации материи, в том числе выявление корреляций между структурой и химической активностью, стало в настоящее время важным элементом в передовых научных разработках в области химии, материаловедения, биологии и в ряде других сфер. Инструментальные методы, созданные на основе достижений квантовой физики, успешно освоенные химиками в течение прошлого века, широко используются для исследования структуры и динамики веществ на молекулярном, супрамолекулярном, нано- и микроуровнях. Спектроскопические методы в настоящее время занимают лидирующие позиции в структурных исследованиях благодаря своей универсальности и возможности получения исчерпывающих структурных данных для сложных химических систем, в частности, многокомпонентных реакционных смесей [1–4]. При проведении анализа спектроскопическими методами образцы подвергают воздействию электромагнитного излучения. Эффект записывается в виде спектра, т.е. набора энергий излучения, частот или длин волн, на которые реагирует образец, с учётом их относительных интенсивностей. На следующем этапе записанные спектральные данные переводятся в структуру с использованием спектральных баз данных, опубликованных спектров для аналогичных систем или теоретического моделирования. Качество интерпретации зависит от конкретной химической системы и используемого спектрального метода. Интерпретация данных спектроскопии для вновь открытых, уникальных и сложных систем, как правило, связана с большой степенью неоднозначности. Та же проблема возникает в случае использования дифракционных методов, таких как рентгеноструктурный анализ и дифракция нейтронов, для изучения химических процессов в динамике. Хотя дифрактограммы являются надёжным и мощным источником структурной информации, анализ и интерпретация данных не является тривиальной задачей для широкого круга исследователей [5–7]. Кроме того, значительная часть дифракционных

исследований может быть проведена только для кристаллических образцов, что ограничивает возможности для проведения динамических измерений. Стоит также отметить, что анализ методом дифракции нейтронов невозможен без использования ядерного реактора или испарительного источника нейтронов, а современные рентгеновские методы анализа зачастую требуют применения специализированных источников синхротронного излучения, что заметно ограничивает возможности для рутинного использования.

Методы, основанные на микроскопии, могут быть применены для решения самого широкого круга проблем. Ключевым преимуществом микроскопии является то, что она позволяет визуализировать различные объекты напрямую, давая исследователям наглядную информацию о характеристиках изучаемых систем. Использование дополнительных методов, таких как рентгеноспектральный микроанализ, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, электронная микроскопия с фильтрацией по энергии, способствует увеличению объема получаемой структурной информации за счет возможности определения химического (в первую очередь, элементного) состава изучаемых систем [8–10]. По сравнению со спектральными методами использование микроскопии в общем случае позволяет исключить наиболее трудоемкие и ресурсоемкие этапы интерпретации данных. Среди различных видов микроскопии особое место занимает электронная микроскопия благодаря её высокому пространственному разрешению вплоть до уровня отдельных атомов, приемлемого временного разрешения и применимости к самым разнообразным образцам. С момента своего изобретения в начале 1930-х годов электронная микроскопия внесла огромный и неоценимый вклад в области химии, наук о жизни, материаловедения, наук о земле и т. д. При этом применение классической электронной микроскопии связано с одним базовым ограничением. Данный метод работает только с твердыми образцами, тогда как жидкие образцы должны быть заморожены или

высушены перед исследованием. Удаление же растворителя зачастую меняет морфологию анализируемых систем, что существенно искажает результаты визуализации. Более того, динамические исследования процессов в изначально жидких системах после их затвердевания невозможны.

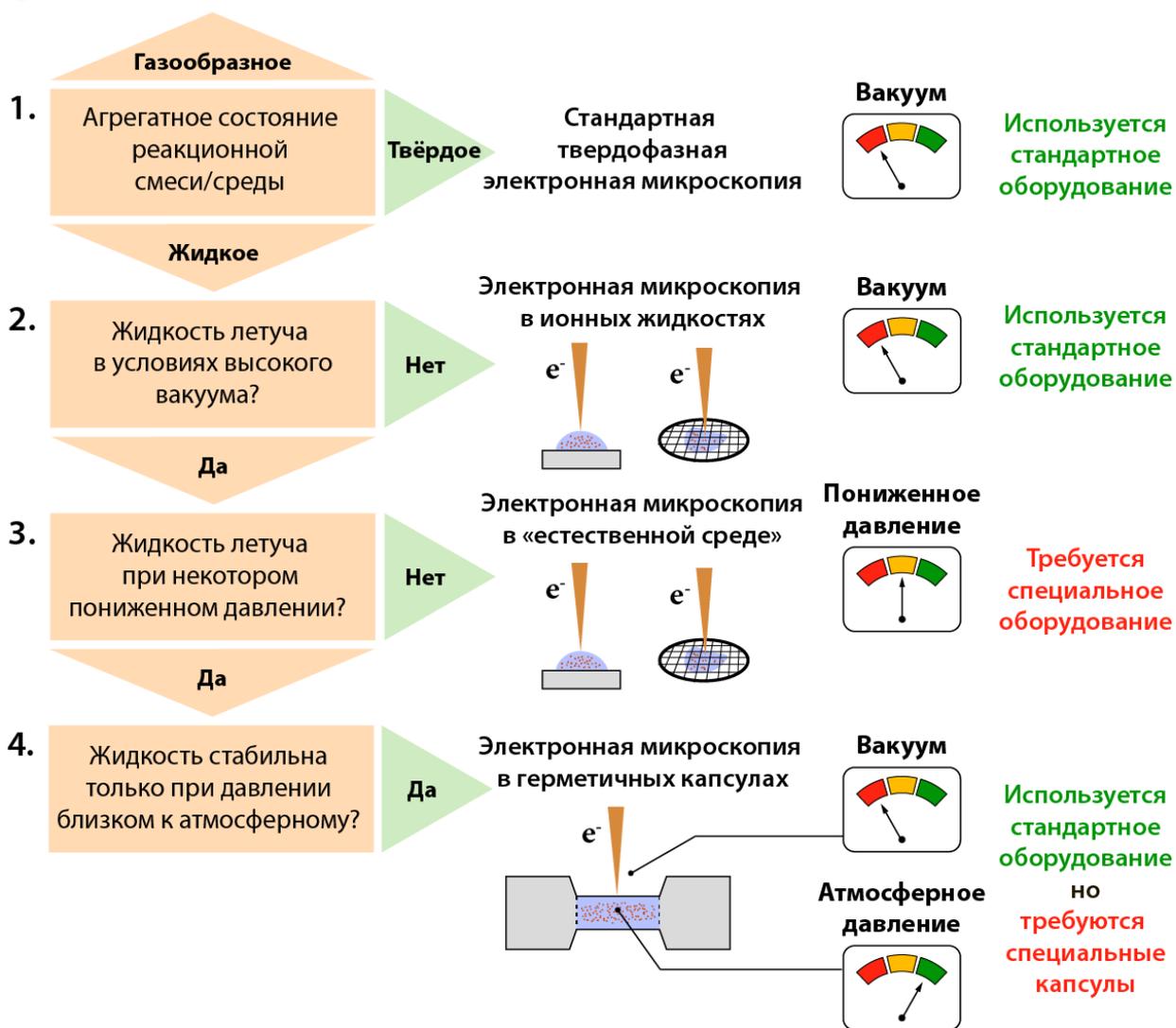
За последние десятилетия быстрый прогресс в развитии приборной базы и в создании микроэлектромеханических систем произвел революцию в области электронной микроскопии, сделав возможными прямые наблюдения сложных жидкофазных смесей. Электронные микроскопы стали простыми в обращении инструментами для широкого круга ученых, делающими доступными исследования динамических физических и химических процессов на микро- и наноуровне [11–16]. В данном обзоре будут рассмотрены основные понятия, лежащие в основе метода жидкофазной электронной микроскопии, а также будут даны избранные примеры использования жидкофазной сканирующей и (сканирующей) просвечивающей электронной микроскопии в химии наночастиц, электрохимии, а также химии частично упорядоченных сред (или так называемой «мягкой материи» от англ. *soft matter*). Все описанные экспериментальные подходы можно объединить термином *in situ* наблюдения, что подразумевает как статические измерения в естественных условиях, так и наблюдение динамики системы в режиме реального времени. Однако стоит отметить, что наблюдения за функционированием электрохимических или каталитических систем также могут быть отнесены к разряду *operando* экспериментов [17–19].

## **2.1. Аппаратурное оформление метода жидкофазной электронной микроскопии**

Значительный интерес к наблюдениям за жидкофазными образцами с помощью электронной микроскопии проявился уже на ранних этапах ее развития, поскольку возможность исследования жидких образцов могла бы открыть новые горизонты в исследованиях живой материи и других

динамических систем [20]. Современный же прогресс в области изучения химических процессов в структурированных системах [21–26] определил важность применения электронной микроскопии в химических исследованиях. Как было сказано выше, жесткие условия электронной микроскопии, а именно высокий вакуум внутри камеры образца и разрушающее действие электронного пучка, накладывают существенные ограничения на состав и агрегатное состояние изучаемых объектов. Чем чувствительнее образец к условиям в камере микроскопа, тем более сложное и дорогостоящее оборудование требуется для его наблюдения (Рисунок 1).

 Не применимо в общем случае



**Рисунок 1.** Классификация методов электронной микроскопии в зависимости от агрегатного состояния исследуемого образца.

Газообразные образцы не дают изображения в электронной микроскопии и могут быть использованы только в специальных экспериментах, связанных с применением электронной спектроскопии и сопутствующих методов исследования [27–30]. Твердые объекты, как правило, стабильны в условиях камеры микроскопа и могут быть изучены с использованием стандартных методик (Рисунок 1, п. 1). Эта возможность также доступна и в случае нелетучих жидкостей, таких как ионные жидкости, которые являются органическими солями, плавящимися при низкой температуре (во многих случаях – ниже комнатной) и имеющими чрезвычайно низкое давление паров, что делает их стабильными в условиях высокого вакуума (Рисунок 1, п. 2) [31–33]. Если наблюдения невозможны в условиях высокого вакуума, то для предотвращения или замедления испарения образца давление в камере микроскопа можно увеличить, создав разреженную газовую среду. Этот подход известен как электронная микроскопия в «естественной среде» (Рисунок 1, п. 3). Основная идея этого метода заключается в повышении давления вблизи образца при сохранении желаемого уровня вакуума в других зонах микроскопа. Для достижения этой цели пространство внутри электронного микроскопа разделяют на несколько секций с небольшими отверстиями (диафрагмами), которые не преграждают путь электронному пучку, но позволяют использовать независимые режимы откачки для каждой секции и поддерживать строго определенное давление внутри них. В результате образцы во время наблюдения находятся в специальной разреженной газовой среде, а остальные части микроскопа работают в условиях высокого вакуума. При такой конфигурации оборудования потери в величине пространственного разрешения, вызванные рассеянием электронного пучка на молекулах газа, относительно невелики. Основные возможности, которые даёт микроскопия в «естественной среде» это: (1) исследование образцов в атмосфере насыщенного водяного пара и (2) исследование образцов в атмосфере реакционных газов, что позволяет изучать реакции на границе раздела газ/твёрдое тело. Следует отметить, что

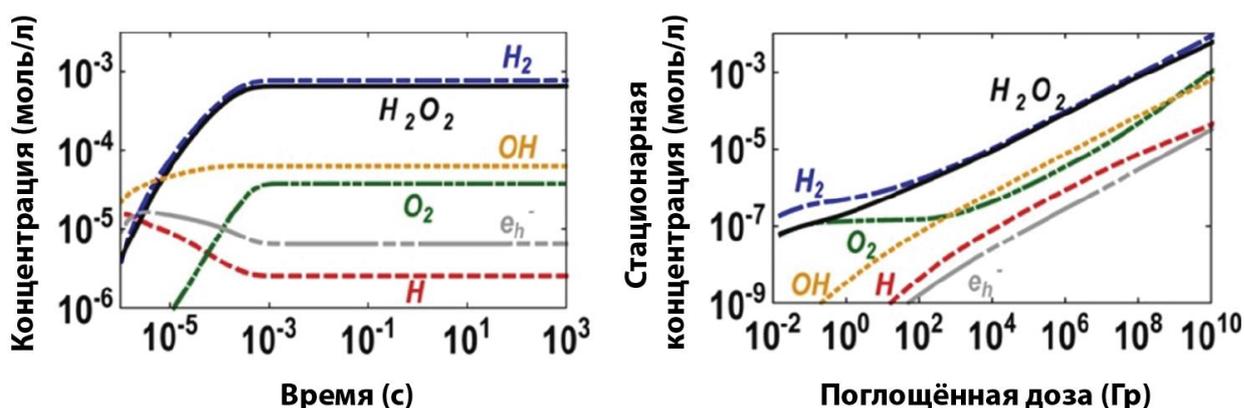
описанная методика имеет ограничения по давлению в камере образца (типичный диапазон давлений составляет от 0,1 мбар до 20 – 30 мбар) и требует использования специального электронного микроскопа, собранного в заводских условиях. Наблюдения с помощью сканирующей электронной микроскопии в «естественной среде» в атмосфере разреженного водяного пара внесли заметный вклад в изучение биологических и других систем, содержащих воду [34–36]. А микроскопия в среде реакционных газов стала востребованным инструментом для прямого наблюдения динамики гетерогенных катализаторов в системах газ/твёрдое тело и газ/жидкость/твёрдое тело. Основные достижения в этой области динамической электронной микроскопии досконально описаны в ряде обзоров [37–46]. Стоит, однако, отметить, что условия разреженной газовой атмосферы не соответствуют параметрам реакций, обычно проводимых в лаборатории и на производстве, и являются, в некотором смысле, компромиссными. Для создания и поддержания атмосферных условий во время проведения исследования были разработаны и успешно внедрены в практику герметичные камеры (также могут быть названы капсулами и ячейкам) для *in situ* наблюдений (Рисунок 1, п. 4). С первых лет существования электронной микроскопии важным направлением совершенствования технической базы метода было создание подобных устройств [20,47]. Принцип их работы основан на том, что электронный пучок в микроскопе обычно имеет достаточно высокую энергию для прохождения через небольшую плёнку жидкости или лёгкую мембрану. Таким образом, упаковка образца в капсулу с тонким окном не создает существенных препятствий для наблюдений при помощи электронного микроскопа, хотя и несколько ограничивает пространственное разрешение. В то же время наличие барьера между исследуемой жидкостью и камерой микроскопа позволяет предотвратить испарение образца.

Низкое давление внутри камеры электронного микроскопа является не единственным фактором, ограничивающим возможности наблюдения

жидких образцов. Взаимодействие между жидкостью и электронным пучком оказывает влияние не только на качество изображения, но и на химическое поведение изучаемых жидких систем. В настоящее время эффект электронного пучка подробно описан для случая водных сред, поскольку вода является широко используемым растворителем в химии наночастиц и «мягкой материи». Кроме того, вода, несомненно, является ключевой составляющей объектов живой природы. Некоторые исследования показали, что радиолит воды, происходящий под действием электронного пучка, является ключевым процессом, способным изменить химическое поведение водного раствора [48–50]. В то же время сообщается, что локальный нагрев образца электронным пучком незначителен из-за высокой теплопроводности воды [51]. Недавние же исследования, в свою очередь, показали, что рост температуры водной среды в области действия электронного пучка может составлять несколько десятков градусов [52]. В работе в качестве нанотермометров были использованы частицы золота. Температура образца определялась на основании величины термического расширения кристаллической решётки металла, полученной в результате исследования методом электронной дифракции. Справедливость использованной модели была оценена в экспериментах с внешним программируемым нагревом, которые продемонстрировали хорошую корреляцию между величинами общей температуры внутри ячейки, определённой на основании сопротивления нагревателя, и локальной температуры в области действия электронного пучка, определённой по предложенной методике с использованием частиц золота. Измерения же величины локального нагрева в ячейке, функционирующей при комнатной температуре, показали, что рост температуры под действием электронного пучка может достигать 25 – 30°C при плотности тока до  $3 \text{ e}/\text{Å}^2\text{c}$  ( $1 \text{ e}/\text{Å}^2\text{c} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}/\text{Å}^2\text{c} = 16 \text{ А}/\text{м}^2$ ).

Химическим результатом взаимодействия между водой и электронами является образование ряда различных частиц, включая водородные и гидроксильные радикалы, сольватированные электроны, а также

нейтральные частицы, такие как молекулы водорода, кислорода и перекиси водорода. Теоретический расчёт концентрации продуктов радиолитической чистой воды электронным пучком показал, что стационарные концентрации активных частиц от микро- до миллимолярных могут достигаться за 1 мкс облучения (Рисунок 2) [49].



**Рисунок 2.** Расчётные графики зависимости концентрации частиц, генерируемых при радиолитической чистой воды электронным пучком (при мощности дозы 75 МГр/с), от времени (слева) и зависимости стационарной концентрации тех же частиц от величины поглощённой дозы (справа) [49].

Таким образом, в условиях наблюдения методом электронной микроскопии в результате взаимодействия электронного пучка с водой могут иметь место различные кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции. Для получения надежных и воспроизводимых результатов важен контроль величины электронной дозы. Следует отметить, что процесс радиолитической чистой воды в неводных средах, в том числе ионных жидкостях, в настоящее время менее изучен по сравнению с системами на водной основе.

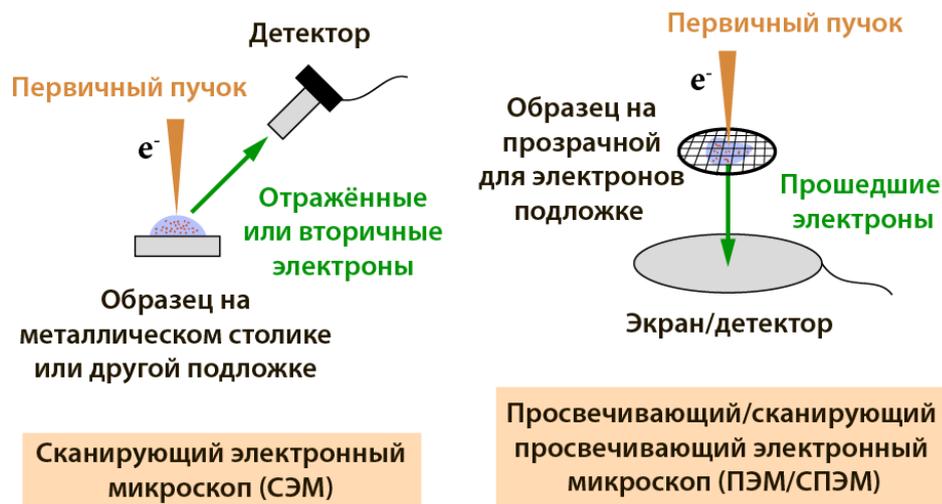
Физико-химические свойства жидких сред также накладывают ограничения на пространственное разрешение электронно-микроскопических изображений. Эта тема подробно обсуждается в недавно опубликованном обзоре [53]. В общем случае пространственное разрешение для жидких образцов ограничено двумя различными факторами. Первый фактор – это допустимая величина электронной дозы (т.е. плотности заряда падающих

частиц, обычно измеряемой в электронах на квадратный ангстрем) и, как следствие, достижимый уровень контраста для конкретного образца. Эти параметры определяют максимальное отношение сигнал/шум и, как следствие, предел разрешающей способности. Вторым фактором является состав и толщина слоев жидкости и окон ячеек (Рисунок 1, п. 4), которые определяют вероятность рассеяния электронов. Процесс рассеяния приводит уширению распределения электронов по энергиям и, соответственно, к увеличению хроматической абберации в ПЭМ или к размытию сфокусированного пучка в СЭМ или СПЭМ.

Ограничение величины электронной дозы для жидких проб становится еще более важным фактором в случае наблюдения динамических процессов в режиме реального времени. Основной характеристикой любого метода исследования, связанного с наблюдением динамических явлений, является временное разрешение, которое определяется длиной временного интервала между двумя измерениями и временем, необходимым для получения одного набора данных. Наилучшее разрешение может быть достигнуто для методов, позволяющих проводить серию быстрых и коротких измерений. В принципе, современная цифровая аппаратура для электронной микроскопии позволяет получать несколько десятков кадров в секунду, но следует иметь в виду, что при постоянной величине суммарной электронной дозы более высокая частота кадров приводит к меньшему соотношению сигнал/шум для одиночного кадра и, как было замечено выше, меньшему пространственному разрешению. Таким образом, необходимо найти компромисс, чтобы зафиксировать достоверные видеоданные с адекватным временным и пространственным разрешением или же использовать специализированные подходы, позволяющие преодолеть ограничения стандартных методик анализа [54–57].

Если говорить о технике электронной микроскопии, то в настоящее время доступно множество комбинаций методов, позволяющих проводить исследование жидких образцов. Далее, в рамках настоящего обзора, будет

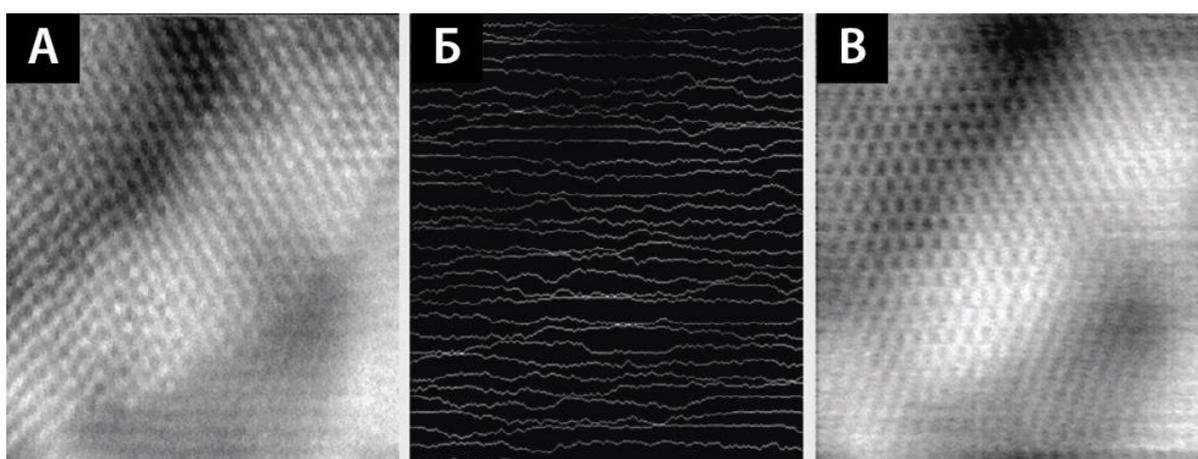
проведена классификация доступных экспериментальных подходов. В первую очередь необходимо отметить, что для экспериментов с жидкой фазой доступны два типа электронных микроскопов: СЭМ – сканирующий электронный микроскоп (также в отечественной практике широко используется название РЭМ – растровый электронный микроскоп) и ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** Принципиальная схема устройства сканирующего и (сканирующего) просвечивающего электронного микроскопа.

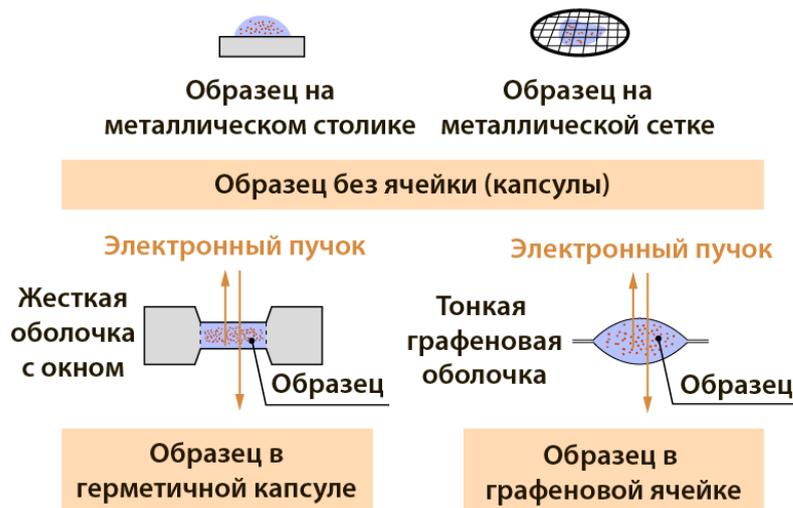
В СЭМ поверхность образца сканируется сфокусированным электронным пучком. Его взаимодействие с образцом приводит к обратному рассеянию (отражению) падающих электронов, эмиссии вторичных электронов атомами облучаемых материалов и эмиссии различных видов электромагнитного излучения. Детекторы, подключенные к компьютеру, анализируют результат воздействия электронного пучка на образец в каждой точке, а интенсивность отклика образца преобразуется в яркость соответствующего пикселя на изображении. Создание изображений нано- и микрообъектов методом ПЭМ происходит по иному принципу. Широкий электронный пучок равномерно освещает всю интересующую область образца. После взаимодействия с образцом прошедшие электроны собираются объективной линзой, а затем проецируются на экран с помощью набора электромагнитных линз, дающих увеличенное изображение образца.

Использование детектора прошедших электронов в сочетании со сканированием образца используется в сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). По сравнению с СЭМ, ПЭМ имеет более высокое пространственное разрешение и предоставляет информацию о внутренней структуре образца, однако в случае ПЭМ толщина образца ограничена примерно 100 нанометрами, поэтому для проведения реакции внутри электронного микроскопа требуются специально разработанные миниатюризированные установки. Кроме того, возможность использования различных детекторов в СЭМ для построения изображения дает возможность визуализировать различные свойства образца. Важной особенностью методов СЭМ и СПЭМ, которая делает их незаменимыми при изучении образцов, чувствительных к действию электронного пучка, является возможность применения техники выборочного сканирования для снижения эффекта радиолитического повреждения [54,56]. Облучение лишь малой доли исследуемой области образца позволяет предотвратить его разрушение под пучком, а применение компьютерных алгоритмов обработки полученных изображений обеспечивает сохранение всей требуемой структурной информации даже при атомарном разрешении (Рисунок 4) [54].



**Рисунок 4.** Изображения частицы диоксида церия с атомарным разрешением, полученные при сканировании 100% (А) и 6,25% (Б) площади исследуемой области, а также восстановленное из (Б) изображение (В) [54].

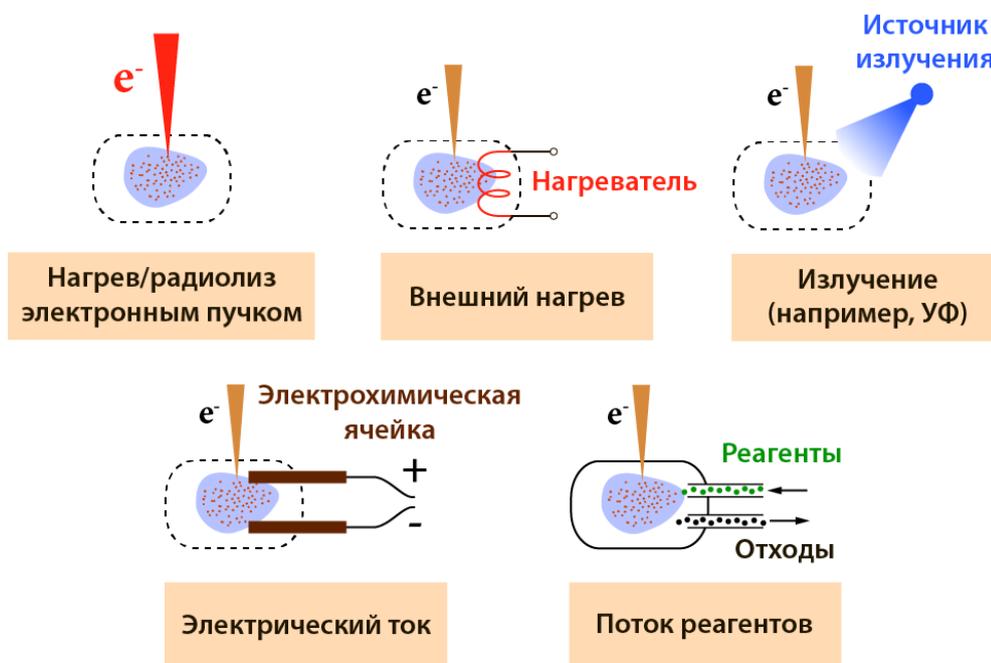
Другим типом классификации техник жидкостной электронной микроскопии является классификация по типу держателя (или подложки) для образца (Рисунок 5). Если инкапсуляция образца не требуется, например, в случае наблюдения в среде ионных жидкостей, то образец наносится на металлический столик в виде небольшой капли (обычно не более 1 мкл) или же на стандартную металлическую сетку для ПЭМ в виде тонкой плёнки. Если жидкие компоненты исследуемого образца нестабильны в условиях низкого давления, необходимо использовать герметичные капсулы с прозрачными для электронного пучка окнами. Перед проведением исследования капсула заполняется каплей жидкой пробы, закрывается мембраной, запечатывается (с использованием естественной адгезии, эластичного уплотнения или эпоксидной смолы) и переносится в электронный микроскоп. В качестве альтернативы запечатанную капсулу, интегрированную в проточную систему, можно заполнять с помощью шприцевого насоса.



**Рисунок 5.** Схематичное изображение держателей (подложек) для образцов, используемых в жидкофазной электронной микроскопии.

В настоящее время доступны капсулы в различном исполнении от наноразмерных ячеек, в которых используются углеродные нанотрубки [58,59], графеновые свёртки [60,61] или графеновые листы [62–65], до более

сложных сборок на основе углеродной плёнки [66–68] и крупных капсул, подходящих для исследования микроколичеств образцов [69–72]. Сочетание жидкостных капсул для электронной микроскопии с различными типами воздействия на образец позволяет проводить исследования химических превращений, инициируемых электронным пучком, нагревом, облучением, электрическим током и т.п. (Рисунок 6).



**Рисунок 6.** Классификация реакторов для жидкостной электронной микроскопии по типу воздействия на образец.

Наиболее простой способ инициирования химических превращений внутри электронного микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с жидкой реакционной смесью, приводящему к радиолизу чувствительных к пучку компонентов раствора. Данный подход не требует использования специализированного оборудования, но требует верификации полученного результата на предмет соответствия процессов, происходящих под действием электронного пучка, процессам, происходящим в ходе реакции в колбе. Более совершенные держатели образцов позволяют проводить различные виды химических экспериментов с использованием внешних источников тепла или электромагнитного излучения (например,

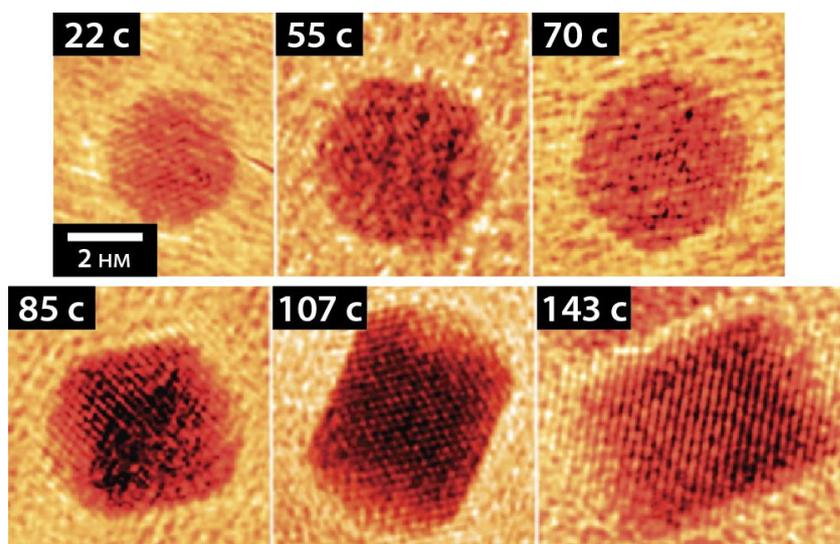
ультрафиолета). Электрохимические ячейки, собранные внутри электронного микроскопа, могут быть использованы для изучения процессов в батареях и связанных с ними системах. Реакторы проточного типа позволяют наблюдать быстрые химические превращения при смешении двух растворов. Во всех описанных случаях влияние электронного пучка можно контролировать путем оптимизации параметров получения изображений; следовательно, наблюдаемые закономерности могут быть вполне обоснованно перенесены на реальные химические системы. Несмотря на это, полностью исключить эффект электронного пучка невозможно, поэтому необходимо проводить контрольные эксперименты в стандартном лабораторном масштабе. Например, наночастицы можно синтезировать в колбе в отсутствие электронного пучка и охарактеризовать их морфологию независимо. Сравнение электрохимических параметров ячейки, измеренных в условиях электронной микроскопии и вне камеры микроскопа, также является надёжным методом подтверждения результатов. В последующих разделах будут приведены конкретные литературные примеры использования описанных выше методик в механистических исследованиях в химии.

## **2.2. Исследование механизмов формирования и превращения наночастиц в растворах при помощи электронной микроскопии**

Стремительный прогресс в области *in situ* электронной микроскопии неразрывно связан с большой потребностью в специальных приборах для решения современных задач в области нанотехнологий. Химические свойства наночастиц имеют особое значение, как основополагающие для разработки наноразмерных катализаторов, а также различных материалов и устройств. Пределы применимости электронной микроскопии идеально соответствуют масштабу, с которым оперирует нанохимия. Большинство исследований в области нанохимии сосредоточено на процессах на границе раздела твердое тело/жидкость, таких как образование, рост и химическая модификация наночастиц. Высокий уровень контраста между различными

фазами, достигаемый, как в СЭМ, так и в ПЭМ, позволяет надёжно зарегистрировать изменения морфологии частиц в ходе реакции.

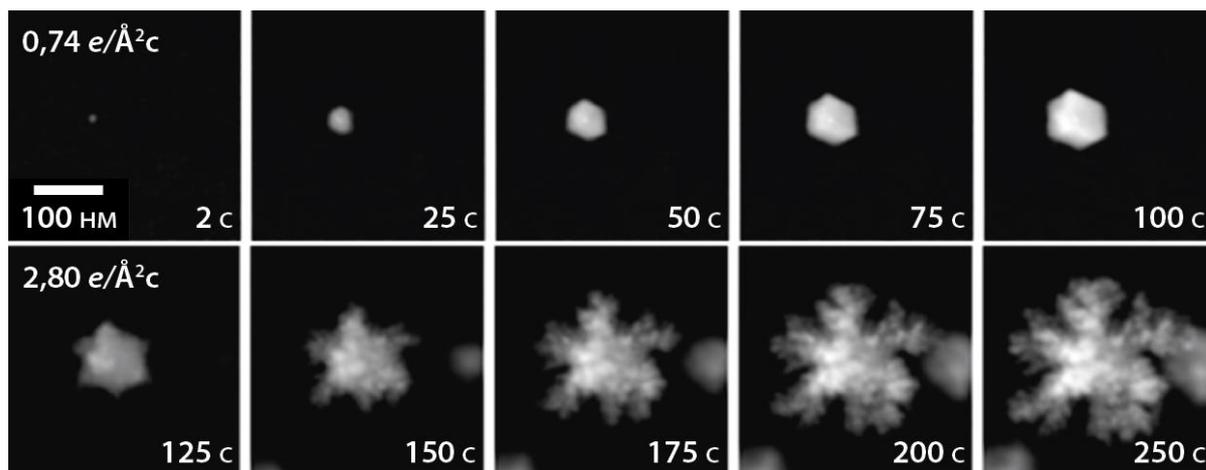
Формирование и рост наночастиц металлов из растворов широко изучались с помощью электронной микроскопии. Проводимые исследования по синтезу наночастиц внутри электронного микроскопа охватывают широкий спектр металлов, включая платину [63,73–76], серебро [77–80], золото [81–89], палладий [90,91], никель [92] и висмут [93]. Одним из ярких примеров экспериментов в данной области является наблюдение эволюции структуры растущих кристаллов платины с атомарным разрешением, проведённое с использованием просвечивающего электронного микроскопа, оснащенного чувствительной высокоскоростной камерой [74] (Рисунок 7).



**Рисунок 7.** Микрофотографии различных стадий процесса радиолитического синтеза кубических частиц платины из раствора  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  [74].

Реакционная смесь содержала  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  в качестве источника платины и смесь олеиламина, олеиновой кислоты и пентадекана в соотношении 4,5:1,5:4. Реакция контролировалась при помощи электронного пучка. ПЭМ-анализ в режиме реального времени позволил напрямую наблюдать процесс ступенчатого формирования различных граней кубических кристаллов наночастиц платины и оценить скорости роста частицы по различным направлениям. Для количественной оценки наблюдаемого

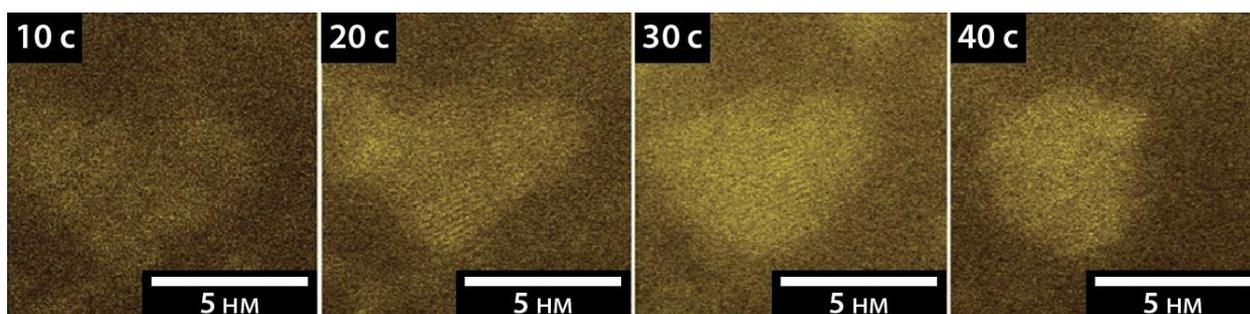
процесса был проведен кинетический анализ данных электронной микроскопии, который показал, что за образование кубических частиц ответственно явление замедления роста в направлении грани  $\{100\}$ . Аналогичный подход был применен и при исследовании образования частиц золота из водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  под действием пучка электронов различной интенсивности [84] (Рисунок 8).



**Рисунок 8.** Микрофотографии различных стадий процесса радиолитического синтеза частиц золота при различной величине плотности тока пучка [84].

Восстановление комплекса золота происходило под действием радикалов и сольватированных электронов, образующихся при радиоллизе воды в условиях облучения электронным пучком. Важным моментом исследования была возможность управления реакцией путем регулирования параметров электронного пучка. При низких концентрациях предшественника (1 ммоль/л) увеличение скорости радиолиза за счёт практически четырёхкратного увеличения плотности тока пучка с  $0,74 \text{ e}/\text{\AA}^2\text{s}$  до  $2,80 \text{ e}/\text{\AA}^2\text{s}$  позволило осуществить переход от кинетического к диффузионному контролю протекания процесса, что привело в результате к образованию золотых дендритов вместо крупных кристаллических частиц. При более высоких концентрациях комплекса золота влияние параметров облучения образца на морфологию частиц было незначительным.

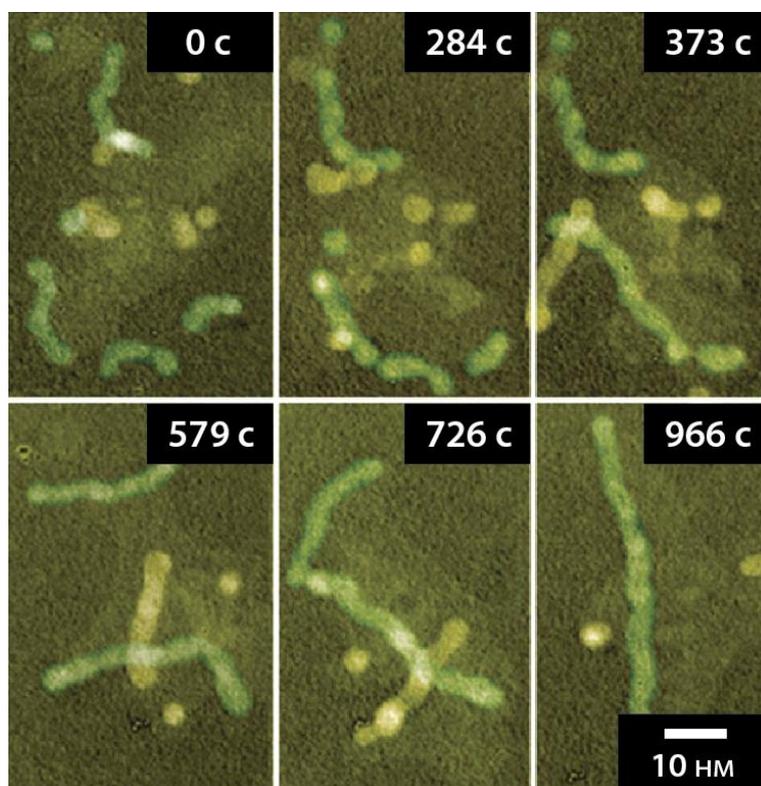
Механизм роста частиц золота на ранних стадиях процесса был изучен при помощи СПЭМ в графеновой ячейке [89]. Реакцию получения частиц золота проводили в водной среде в условиях радиолиза электронным пучком, в качестве растворимого золотосодержащего предшественника использовали  $\text{NaAuCl}_4$ . Наблюдение за ростом индивидуальной частицы золота в режиме СПЭМ с использованием кольцевого темнопольного детектора позволили вначале зафиксировать образование зон повышенной плотности внутри изначально гомогенного раствора, которые соответствовали скоплению атомов золота (0), а затем проследить процесс формирования на их основе облака кластеров и наблюдать его коллапс с образованием целевой наночастицы золота (Рисунок 9).



**Рисунок 9.** Раскрашенные микрофотографии, полученные методом темнопольной СПЭМ, демонстрирующие процесс образования частицы золота в растворе через стадию формирования облака кластеров [89].

Применение жидкостной электронной микроскопии в изучении процессов синтеза наночастиц не ограничивается чистыми металлами. Химия биметаллических систем также может быть исследована путём прямого микроскопического наблюдения. Образование наноразмерных структур из раствора двух соединений различных металлов наблюдали при помощи электронной микроскопии для систем Pt/Fe [94–96], Pt/Ni [97], Pt/Au [98], Pt/Pd [99], а также Au/Ag [98], Au/Rh [100] и Au/Cu [101]. Так, были проведены наблюдения различных стадий роста наностержней  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  из раствора  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  и  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  при помощи ПЭМ [94]. Механизм образования

частиц включал формирование и рост зародыша, а также переориентацию и слияние наночастиц, что приводило к появлению окончательной стрержневой морфологии (Рисунок 10).



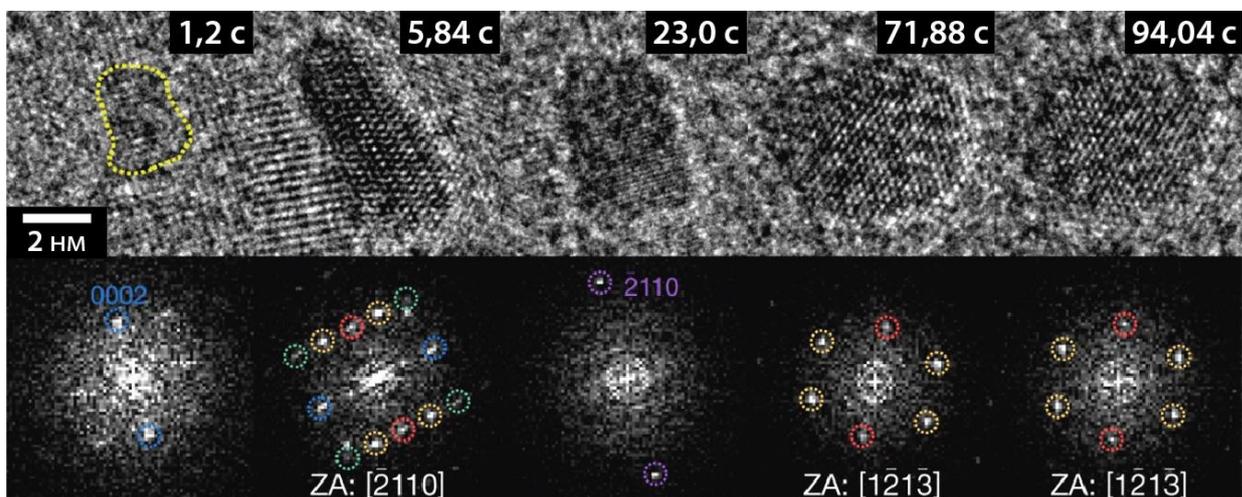
**Рисунок 10.** Раскрашенные ПЭМ-микрофотографии, демонстрирующие механизм ключевой фазы формирования наностержней Pt<sub>3</sub>Fe за счёт переориентации и слияния наноразмерных интермедиагов [94].

Использование предварительно сформированных наночастиц для осаждения второго металла также позволяет наблюдать процессы, происходящие в биметаллических системах. Исследования формирования металлического слоя на ядре наночастиц при помощи электронной микроскопии проводились для Pd [102,103] или Ag [104–106] на золоте, а также для золота на платине [107] и платины на палладии [108]. Данные ПЭМ, полученные в режиме реального времени, позволили обнаружить два пути формирования слоя серебра на золотых нанокубах, погруженных в раствор нитрата серебра и аскорбиновой кислоты, используемой в качестве восстановителя [104]. Авторы наблюдали рост слоя серебра за счет

реализации механизма присоединения металла атом-за-атомом и за счет коалесценции небольших металлических зародышей. Одной из уникальных работ по данному направлению исследований является изучение роста германиевых нановолокон на каплях жидкого галлия [109]. Нанокapли жидкого металла, полученные восстановлением нитрата галлия (III) цитратом натрия, помещали в водный раствор  $\text{GeO}_2$  в присутствии тетрабората натрия и наблюдали за поведением системы при помощи ПЭМ в режиме реального времени. Постепенное восстановление германия электронным пучком приводило сначала к образованию галлий-германиевого сплава с увеличением размера нанокapель, а затем и к формированию отдельной германиевой фазы, представляющей собой нановолокна, растущие из жидких капель.

Образование метастабильной неметаллической фазы в условиях синтеза наночастиц металла наблюдали в графеновой жидкостной ячейке в эксперименте по восстановлению  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  электронным пучком. Реакцию проводили в водном растворе в присутствии изопропанола в качестве ловушки частиц-окислителей, например, гидроксильных радикалов, образующихся при радиоллизе воды. Для изучения процесса использовали метод просвечивающей электронной микроскопии. Высокое пространственное разрешение данного метода позволило пронаблюдать дифракционные полосы, характеризующие ряд кристаллографических плоскостей в кристаллической решётке образовавшихся частиц и построить по ним соответствующие дифрактограммы с использованием преобразования Фурье (Рисунок 11). Анализ полученных Фурье-образов показал, что наблюдаемые частицы имели гексагональную плотноупакованную решётку, что не характерно для металлического палладия и его соединений. Результаты измерений методами рентгеноспектрального микроанализа и спектроскопии энергетических потерь электронов указывали на образование гидроксида палладия  $\text{PdH}_x$ , который, однако, согласно литературным данным имеет кубическую гранцентрированную решётку. На основании всех

имеющихся фактов авторами был сделан вывод об образовании метастабильного гидрида палладия, образующегося в условиях радиолиза воды, приводящего к резкому локальному повышению концентрации водорода в зоне наблюдения.



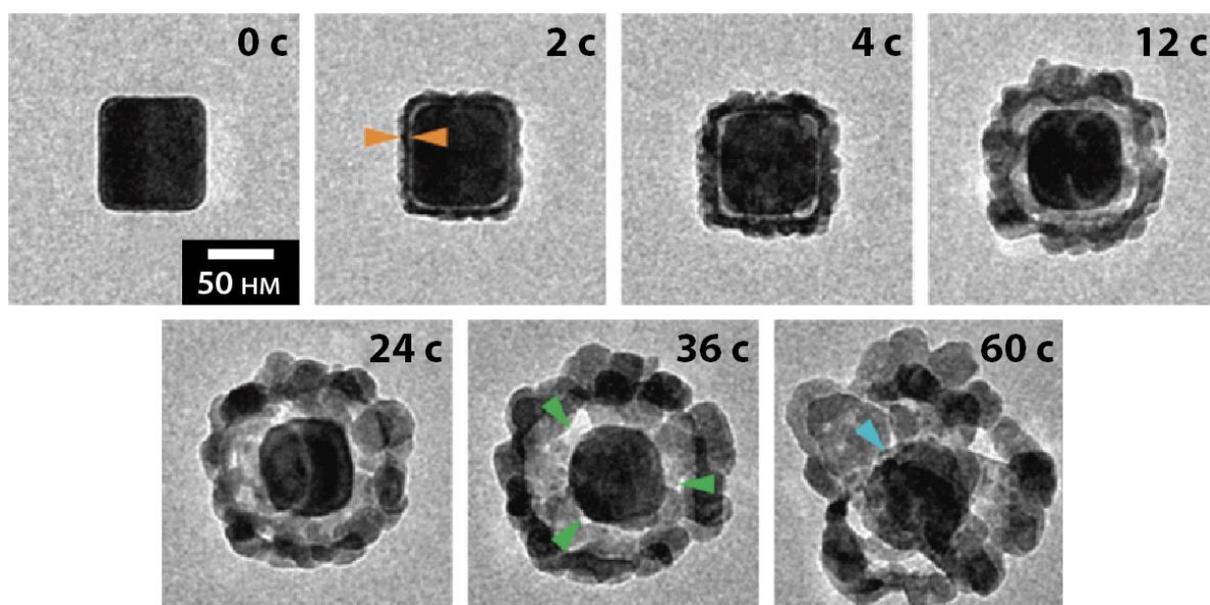
**Рисунок 11.** ПЭМ-микрофотографии высокого разрешения и соответствующие им Фурье-образы (дифрактограммы), полученные на различных этапах формирования частиц, образующихся при восстановлении  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  электронным пучком  $[110]$ . ZA – ось зоны.

В дополнение к наблюдениям за образованием металлических частиц, жидкофазная электронная микроскопия в реальном времени была успешно применена в исследованиях, посвящённых изучению процессов роста частиц оксидов [111–114] и сульфидов [115,116] различных элементов, частиц гидроксида [117] и оксалата [118] церия, карбоната кальция [119,120], гидроксиапатита [121,122], а также металл-органических каркасов [123–129] и других наноструктур [130]. Интересным примером изучения динамики роста смешанных структур в условиях ПЭМ-наблюдения является исследование формирования оболочки из  $\text{ZnO}$  на поверхности золотых наночастиц [131]. На примере ступенчатого формирования слоя оксида цинка продемонстрирована роль электронного пучка, как на стадии активации предшественника в жидкой среде, так и при последующей кристаллизации аморфной оболочки в условиях классической твердофазной микроскопии.

Гидролиз растворённого в реакционной смеси уротропина, стимулированный электронным пучком, приводил к повышению pH среды и образованию гидроксидных комплексов цинка из исходного  $Zn(NO_3)_2$ . Последующая дегидратация полученных цинксодержащих частиц в присутствии стабилизатора – бромиды цетилтриметиламмония давала в результате гибридные ZnO/Au структуры с аморфной оболочкой, содержащей значительное количество фрагментов алкиламмониевой соли. Кристаллизация оксидной оболочки на следующей стадии производилась *in situ* под действием электронного пучка, однако не в жидкой среде, а непосредственно в вакууме камеры электронного микроскопа. Активное разложение стабилизатора и удаление его в жёстких условиях позволило осуществить желаемый процесс при одновременном ПЭМ-наблюдении.

Методики прямого наблюдения эволюции наночастиц в растворе при помощи электронной микроскопии может для изучения реакционной способности наночастиц в различных химических системах. Так, в условиях окислительно-восстановительных реакций наночастицы металлов растворяются в жидких средах либо с образованием гомогенного раствора, либо с выделением новой нанофазы в случае реакции замещения. Во всех случаях характер изменения морфологии на границе раздела твердое тело/жидкость даёт представление о механизме процесса. Одним из примеров подобных исследований является наблюдение превращений металлической фазы в реакциях гальванического замещения. Механизм этого превращения довольно сложен, но его можно непосредственно наблюдать с помощью жидкофазной электронной микроскопии [132,133]. Различные этапы образование полых наноструктур золота из частиц серебра в растворе соли золота были зарегистрированы с помощью ПЭМ [133] (Рисунок 12). Покрытые поливинилпирролидоном серебряные нанокубы помещали в проточную ячейку и обрабатывали водным раствором  $Au^+$  или  $Au^{3+}$  при разных температурах. За ходом реакции непрерывно следили с помощью ПЭМ. Исследование показало, что образование полых структур в ходе

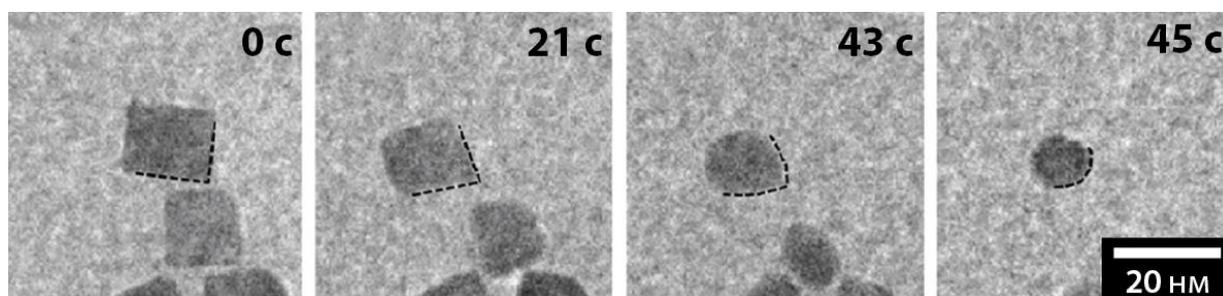
реакции гальванического замещения обусловлено наноразмерным эффектом Киркендалла. Механизм реакции между частицами Ag и раствором  $\text{Au}^{3+}$  при комнатной температуре показан на Рисунке 12. Ключевой особенностью процесса является образование пустоты между растворяющейся частицей серебра и формирующейся золотой оболочкой, которая разделяет процессы растворения и осаждения в пространстве и приводит к образованию полых структур после реакции.



**Рисунок 12.** Микрофотографии различных стадий реакции гальванического замещения между серебряными нанокубами и раствором соли золота (III) при комнатной температуре [133]. Оранжевые стрелки указывают на золотую оболочку, образовавшуюся на поверхности частиц Ag, зеленые стрелки – на поры, образовавшиеся в сформированной оболочке, синие стрелки – на места, где происходит вторичная реакция гальванического замещения.

В тех случаях, когда в реакции образуются только растворимые продукты, о механизме процесса можно судить по характерным изменениям формы наночастиц в процессе растворения. Методом ПЭМ был изучен процесс травления наночастиц благородных металлов в реакционноспособных жидких средах в условиях действия электронного пучка на примерах частиц Au [134–136], Pd [137] и Pd/Pt [138]. Данный подход был использован для кинетического анализа реакции между

частицами палладия и раствором  $\text{Fe}^{3+}$  [137]. Критический радиус частиц, связанный с резким изломом кинетической кривой, измерялся непосредственно на ПЭМ-изображениях. Эволюция морфологии отдельных частиц палладия, а также экранирующий эффект соседних частиц в реакции окислительного травления были зарегистрированы на видео (Рисунок 13). Аналогичный подход, сочетающий визуализацию методом электронной микроскопии с кинетическими измерениями был использован для изучения процесса травления частиц золота в растворе  $\text{Fe}^{3+}$ , что позволило обнаружить короткоживущие наноразмерные интермедиаты реакции [135].



**Рисунок 13.** Микрофотографии различных стадий окислительного травления наночастиц палладия раствором соли железа (III) [137].

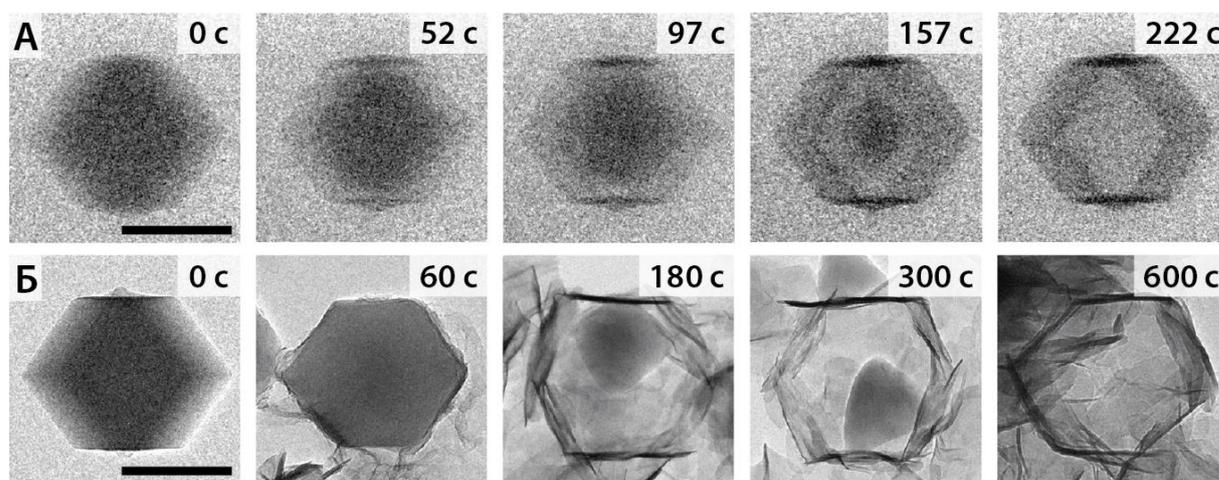
Замена монометаллических наночастиц на частицы сплавов и использование в качестве среды для исследования реакционных растворов для селективного растворения одного из металлов позволяет изучать процессы синтеза сложных наноструктур в ходе контролируемого травления. Данный подход был использован для прямой визуализации процесса образования пор в наностержнях AuAg при помощи темнопольной СПЭМ [139]. Для растворения серебра использовали сильно разбавленный (14 мкмоль/л) водный раствор азотной кислоты, который пропускали непосредственно через жидкостную ячейку для электронной микроскопии в ходе наблюдения.

Возможность использования различных добавок для селективного растворения металлических наночастиц и их роль в управлении процессом

радиолиза под действием электронного пучка изучалась в работах [140,141]. На примере радиолитического растворения золотых наночастиц в среде водного раствора хлорида железа (III) с добавкой различных гаогеноводородов было показано, что прямое взаимодействие продуктов радиолиза воды (например, гидроксильных радикалов) с металлом неэффективно и не приводит к его растворению [140]. Использование соли железа в качестве медиатора позволяет перехватывать активные радикалы в растворе с образованием реакционноспособных железосодержащих частиц-окислителей, которые могут напрямую взаимодействовать с металлическим золотом. В свою очередь, изменение стандартного окислительно-восстановительного потенциала золота в присутствии различных галогенидных анионов может быть использовано для контроля скорости растворения золотых частиц, которая заметно возрастает в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Помимо солей железа, для управления процессом радиолитического травления частиц благородных металлов в водной среде могут быть использованы другие редокс-активные добавки, причём их природа способна в значительной степени влиять на селективность процесса. В работе [141] прямое ПЭМ-наблюдение растворения частиц палладия, золота и платины проводилось в среде солянокислых растворов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{VO}^{2+}$ . В результате было показано, что условия для медленного и селективного радиолитического травления палладия могут быть созданы с использованием добавок соединений ванадия (IV), тогда как соли хрома (III) способствуют растворению как палладия, так и менее активного золота с заметной скоростью, полное же растворение всех трёх металлов может быть осуществлено лишь в присутствии наиболее реакционноспособных церийсодержащих частиц.

Круг химических процессов, которые можно наблюдать с помощью электронной микроскопии, не ограничивается реакциями с наночастицами металлов. *In situ* подход был успешно использован для визуализации процессов растворения частиц оксидов кремния [142] и церия [143], а также

сульфида висмута (III) [144] в жидкой среде под действием электронного пучка. Механизмы реакций десицирования цеолита ZSM-5 [145] и образования слоистого двойного гидроксида из металл-органического каркаса ZIF-8 [146] были изучены при помощи прямого наблюдения методом электронной микроскопии. С целью исключения влияния электронного пучка на морфологию частиц слоистого двойного гидроксида цинка-кобальта, получаемого в условиях жидкостной ячейки внутри электронного микроскопа, было проведено сравнение структуры металлсодержащей фазы в *in situ* и *ex situ* экспериментах (Рисунок 14) [146].

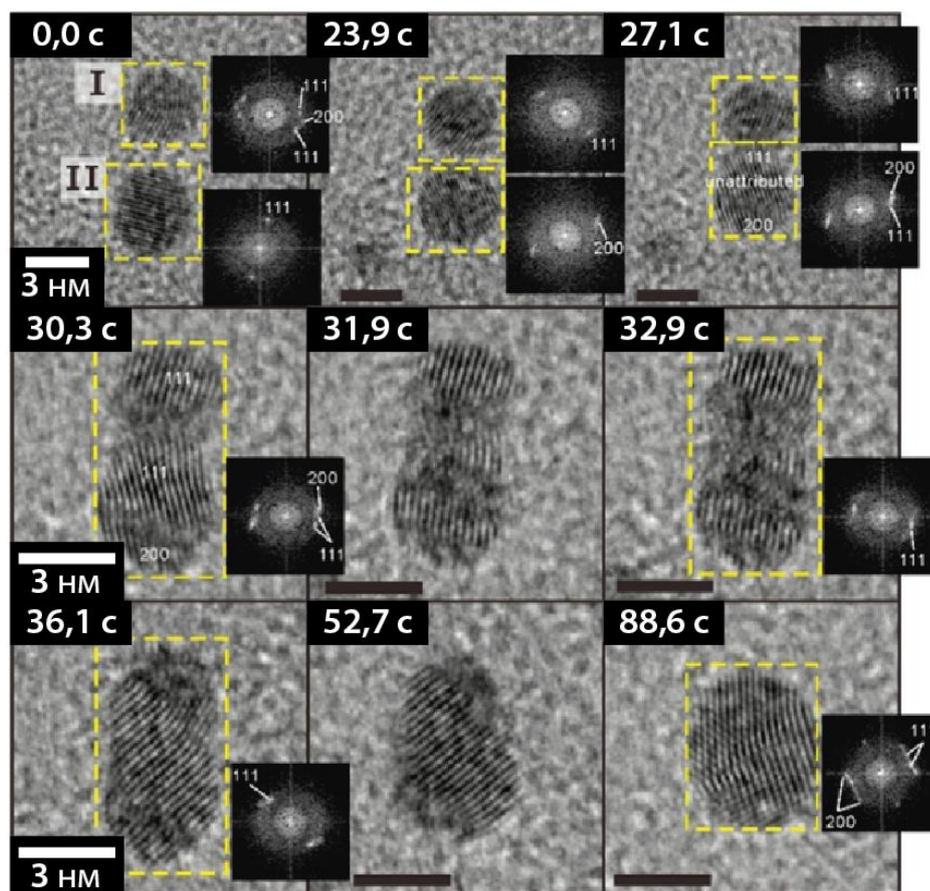


**Рисунок 14.** Изменение морфологии частиц ZIF-8 в ходе его превращения в слоистый двойной гидроксид цинка-кобальта в условиях *in situ* эксперимента в жидкостной ячейке для ПЭМ (А) и в условиях *ex situ* эксперимента в колбе с последующим ПЭМ-анализом (Б) [146].

Металл-органический каркас ZIF-8 обрабатывали раствором нитрата кобальта (II) в среде вода/этанол (2:1 по объему) в колбе при комнатной температуре и в жидкостной ячейке в условиях ПЭМ-наблюдения с использованием одинаковых концентраций соли металла (5 мг/мл). Морфологию частиц, выделенных их реакционной смеси через определённые промежутки времени, характеризовали при помощи твердофазного ПЭМ. Сравнение данных ПЭМ для двух типов экспериментов позволило сделать

заключение о пренебрежимо малом влиянии электронного пучка на ход реакции в растворе (Рисунок 14).

Использование стабильных в вакууме ионных жидкостей в качестве растворителей представляет собой разумную альтернативу применению летучих растворителей в герметичных капсулах для наблюдения химических процессов в жидкой фазе с помощью электронной микроскопии. Экспериментальный подход, основанный на восстановлении солей металлов под действием электронного пучка, был применен для изучения процесса образования наночастиц золота в среде ионных жидкостей [147,148]. Раствор  $\text{NaAuCl}_4$  в ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  использовали в качестве модельной реакционной смеси для СЭМ-наблюдения формирования частиц металлического золота, однако использование относительно небольшого увеличения не позволило наблюдать эволюцию структуры отдельных частиц золота в ходе роста [147]. Эта проблема была решена с помощью метода ПЭМ [148]. Тот же источник золота ( $\text{NaAuCl}_4$ ) и смесь равных объемов ионных жидкостей  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  и  $[\text{PrMe}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$  использовали для прямого осаждения золота внутри микроскопа в условиях облучения электронным пучком. Высокое пространственное разрешение ПЭМ, доступное даже для жидких сред, позволило наблюдать образование, рост, коалесценцию металлических зародышей в масштабе отдельных частиц. Результаты этого исследования представляют собой наглядную визуализацию классической теории роста частиц (Рисунок 15). Отсутствие аномального поведения ионных жидкостей под действием электронного пучка по сравнению с использовавшимися ранее классическими растворителями свидетельствует о достоверности экспериментальных данных и высоком потенциале использованной методики.



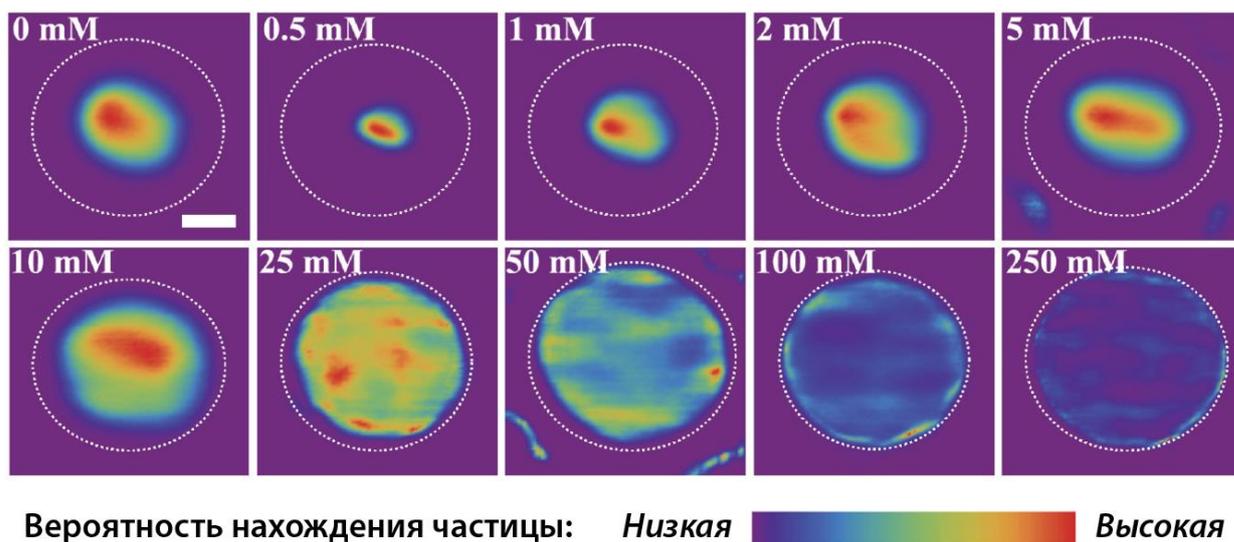
**Рисунок 15.** ПЭМ-микрофотографии высокого разрешения, демонстрирующие процесс слияния наноразмерных интермедиатов при формировании частиц золота из  $\text{NaAuCl}_4$  в среде ионных жидкостей [148]. На вставках приведены Фурье-образы (дифрактограммы) областей изображений, выделенных жёлтыми пунктирными рамками.

Другим способом инициирования химических реакций в ионных жидкостях внутри микроскопа является облучение ультрафиолетом непосредственно внутри камеры микроскопа [149,150]. Этот тип инициирования был успешно применен при наблюдении фотонуклеации частиц золота с помощью ПЭМ в реакционной смеси, состоящей из предшественника  $\text{HAuCl}_4$ , фотокатализатора на основе оксида титана (рутила) и ионной жидкости  $[\text{PrMe}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$  в качестве растворителя [149]. Образование частиц металлического золота обнаружено на основании анализа картин электронной дифракции до и после реакции. Фотокоррозия частиц  $\text{ZnO}$  в среде ионной жидкости под действием облучения

ультрафиолетовым лазером была успешно изучена при помощи ПЭМ высокого разрешения [150]. С использованием специально разработанной установки были изучены изменения строения кристаллической решетки оксида цинка в ходе растворения. Прямая визуализация этих изменений с помощью ПЭМ выявила преимущественную реакционную способность выпуклых краев с терминальными атомами кислорода.

Следует отдельно отметить, что жидкофазная электронная микроскопия наночастиц пригодна не только для наблюдения за химическими реакциями, но также может быть использована для отслеживания динамики наночастиц в растворе без изменения их химического состава [51,151–159]. Наблюдаемые процессы включают: движение нанообъектов в жидкой среде, физические взаимодействия между двумя частицами и агрегацию наночастиц с образованием сверхрешеток. В работе [160] динамическая электронная микроскопия была использована в качестве экспериментального метода оценки влияния добавок электролита на величину силы электростатического отталкивания между оболочкой из диоксида кремния и свободно перемещающейся внутри неё частицей диоксида титана. Наблюдение проводили в водной среде при помощи СПЭМ, в качестве добавки использовали хлорид лития в концентрации от 0,5 ммоль/л до 250 ммоль/л. Скорость движения частицы внутри оболочки была слишком высока для того, чтобы точно зафиксировать её положение на одиночном СПЭМ-изображении, поэтому вместо анализа траектории движения частицы проводилось построение тепловой карты её возможного местонахождения. Размытые индивидуальные изображения бинаризовали так, чтобы выделить только те участки, на которых присутствовала частица диоксида титана, полученную маску накладывали на исходные изображения, а затем проводили усреднение полученных данных с последующим построением карты вероятностей нахождения частицы в определённых точках. Сравнение карт, построенных при различных концентрациях добавки хлорида лития показало, что данный электролит в значительной степени

экранирует электростатическое взаимодействие между частицами, что приводит к росту вероятности нахождения ядра вблизи оболочки (Рисунок 16). Количественные данные, полученные на основании СПЭМ-измерений, отлично согласовывались с данными теоретических расчётов, выполненных с использованием уравнения Пуассона-Больцмана.



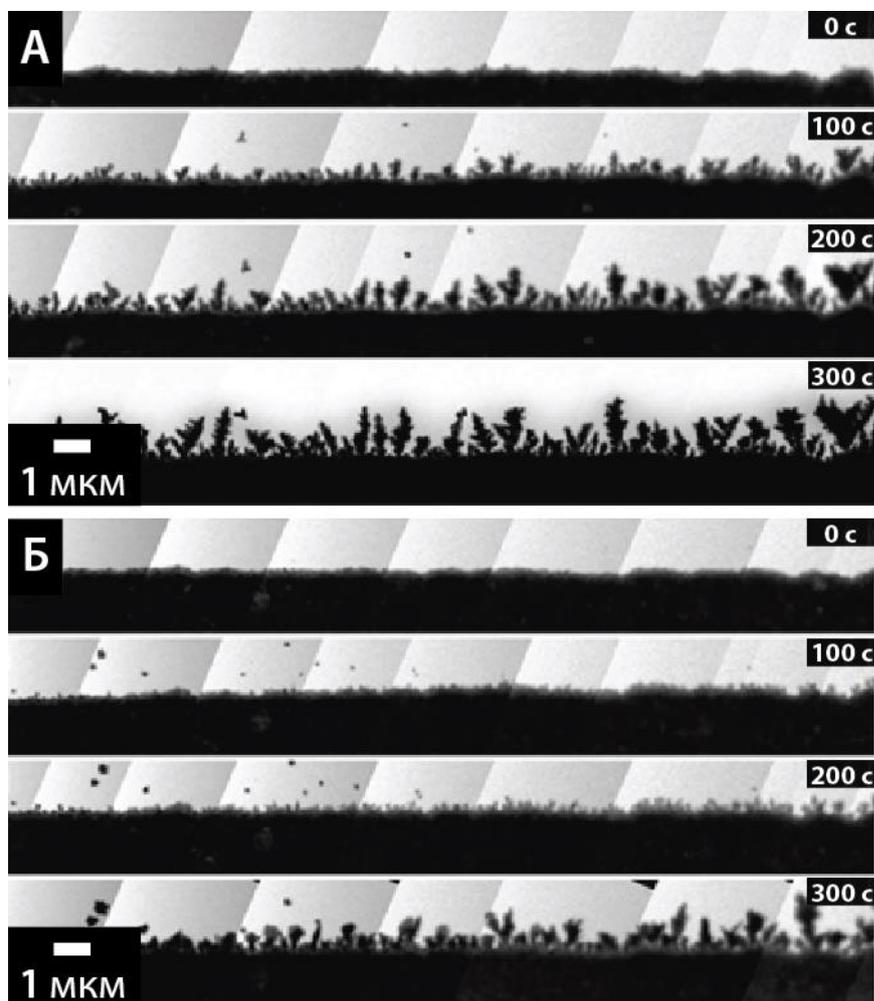
**Рисунок 16.** Карты распределения вероятностей нахождения частицы диоксида титана в различных точках внутри оболочки из диоксида кремния (обозначена пунктиром), построенные на основании СПЭМ-измерений в среде водных растворов хлорида лития с различной концентрацией электролита (mM – ммоль/л) [160].

Современные методы электронной микроскопии, в том числе методы прямого наблюдения процессов в герметичных ячейках и в среде ионных жидкостей, были успешно использованы для отслеживания динамики и химических превращений наночастиц в растворе. Взаимодействие исследуемых объектов с электронным пучком, растворами различных реагентов или электромагнитным излучением инициировало ряд процессов внутри электронного микроскопа, которые в деталях были зарегистрированы на видео. Изучение закономерностей образования и превращения наночастиц в растворах внесло заметный вклад в материаловедение и открыло новую главу в исследовании механизмов химических процессов на наноуровне.

### **2.3. Применение жидкостной электронной микроскопии в электрохимических исследованиях**

Реакции наночастиц под действием различных реагентов и/или электронного пучка успешно изучаются при помощи жидкофазной электронной микроскопии, в том числе и с использованием простых и доступных экспериментальных установок. Тем не менее, следует отметить, что потенциал данного метода выходит далеко за рамки простой химии на границе раздела твердое тело/жидкость. Использование современных достижений в области миниатюризации аналитического оборудования позволяет наблюдать за электрохимическими процессами непосредственно внутри камеры электронного микроскопа за счет использования компактных электрохимических ячеек. Пионерские работы в этой области были посвящены электроосаждению металлической меди [161–164]. Образование частиц меди из раствора её сульфата под действием электрического тока наблюдали непосредственно внутри электронного микроскопа в микроячейках [161]. При помощи ПЭМ были зарегистрированы процессы зародышеобразования и роста частиц меди на рабочем электроде. Извлечение количественных данных, таких как размеры отдельных кластеров меди, из ПЭМ-изображений позволило проанализировать кинетику реакции [162–164]. Электрохимическое осаждения меди было использовано в последующих исследованиях в качестве модельного процесса для проведения кинетических измерений на основе данных электронной микроскопии [165]. Анализ изменения формы границы раздела между частицами металлической меди и жидкой средой в ходе реакции позволил зафиксировать точку переключения между кинетическим и диффузионным контролем роста частиц, а также указал на важность учёта латеральной диффузии ионов металла при описании кинетики электроосаждения. В последующих работах данный метод был распространён и на другие металлосодержащие системы. С его помощью было изучено формирование металлических дендритов из растворов нитрата свинца [166] и сульфата

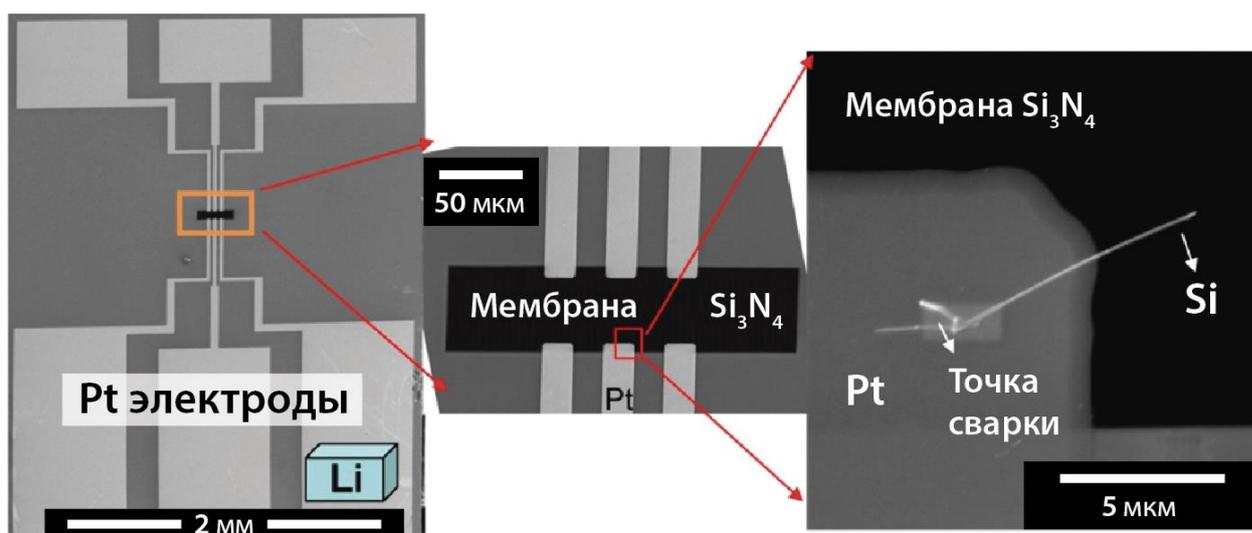
цинка [167], а также исследована роль добавки висмута в образовании гладких ZnAu покрытий на золотом электроде в электролите на основе ZnSO<sub>4</sub> (Рисунок 17) [168].



**Рисунок 17.** ПЭМ-микрофотографии поверхности золотого электрода на различных этапах электроосаждения ZnAu в режиме осаждение/релаксация в среде водного ZnSO<sub>4</sub> (А) и водного ZnSO<sub>4</sub> + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Б) [168].

Современный прогресс в области создания и внедрения в повседневную практику литий-ионных аккумуляторов послужил толчком к проведению множества исследований, освещающих особенности механизмов электрохимических процессов в элементах на основе лития. Большую роль в этих исследованиях сыграла жидкофазная электронная микроскопия, поскольку она позволяла напрямую наблюдать за функционированием

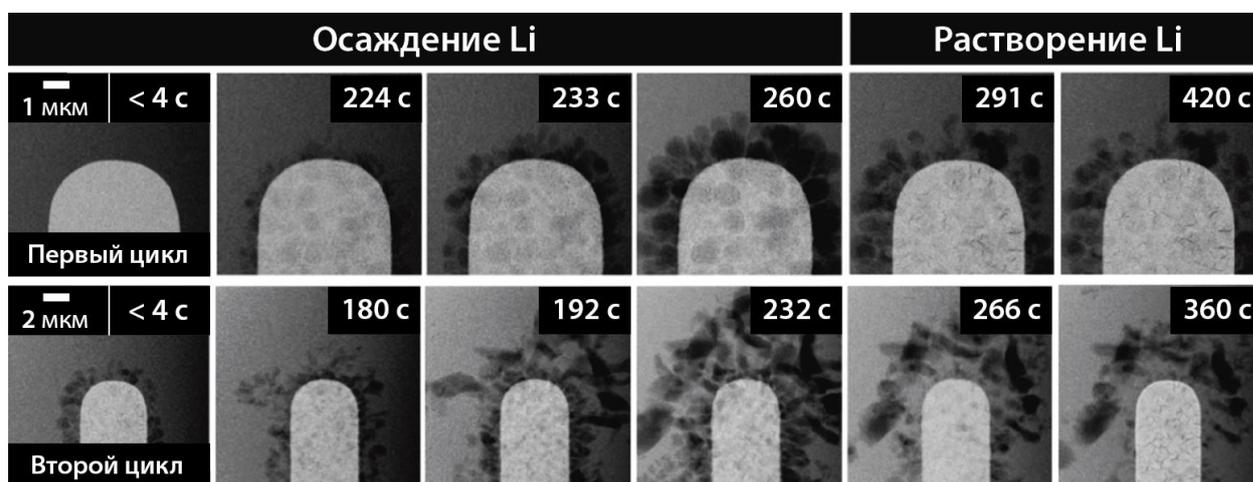
микробатарей, собранных внутри камеры микроскопа. Одна из первых электрохимических ячеек на основе жидкого электролита, специально адаптированная для электронной микроскопии, была описана в 2013 году [169]. Основой ячейки служили платиновые микроэлектроды (Рисунок 18). К одному из них был прикреплен кусок кремниевой нанопроволоки (анод), а на другой нанесено небольшое количество металлического лития (катод). Ячейка была заполнена раствором перхлората лития в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната в соотношении 3:7 по объему и имела полностью закрытую конфигурацию, которая защищала жидкую фазу от действия высокого вакуума. С помощью ПЭМ в данных условиях удалось наблюдать процессы литиирования и делитиирования кремниевого электрода.



**Рисунок 18.** Микрофотографии электрохимической ячейки для электронного микроскопа при различном увеличении. Общий вид ячейки, изображение области с резервуаром для электролита, закрытым проницаемой для электронного пучка мембраной, и микрофотография отдельного платинового электрода с прикрепленной к нему кремниевой нанопроволокой [169].

Контроль процессов осаждения металлического лития литиирования анода является одной из важнейших задач химии литий-ионных аккумуляторов. Неконтролируемый рост металлической литиевой фазы может вызвать короткое замыкание или привести к образованию

электрохимически изолированного «мертвого» лития. Наблюдение процесса литирования анода имеет особое значение для оптимизации условий работы аккумулятора. Осаждение лития из жидкого электролита на инертных металлических электродах описано в ряде опубликованных работ [170–176]. Закономерности образования металлической фазы наблюдали непосредственно с помощью электронной микроскопии. Например, в работе [172] сообщалось о проведении динамических СПЭМ-исследованиях поведения платинового электрода, работающего в присутствии раствора  $\text{LiPF}_6$  в пропиленкарбонате. Были детально зарегистрированы процессы, протекающие в ходе нескольких циклов зарядки/разрядки (Рисунок 19).



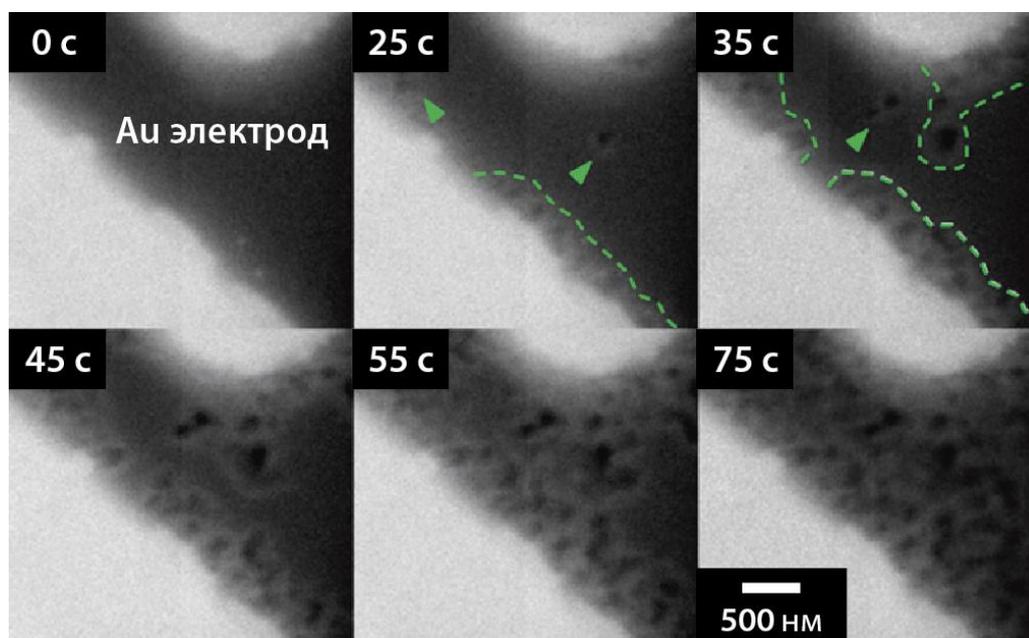
**Рисунок 19.** Микрофотографии, иллюстрирующие различные стадии процессов осаждения и растворения лития на платиновом электроде в растворе  $\text{LiPF}_6$  внутри миниатюризованной электрохимической ячейки (показаны два последовательных цикла осаждения/растворения) [172].

Зарождение и рост частиц металлического лития наблюдались во время первого цикла осаждения. СПЭМ-наблюдения обратного процесса растворения позволили выявить неполную обратимость реакции и наличие остаточной электроактивной литиевой фазы. Повторная зарядка и разрядка ячейки показала, что металл, оставшийся после завершения первого цикла зарядки/разрядки способствует образованию частиц «мёртвого» лития, отделённых от платинового электрода.

Изменения во внутренней структуре электрода из благородного металла в процессе литирования также были выявлены с помощью жидкофазной электронной микроскопии [174]. Эволюцию морфологии золотого электрода в результате электрохимического процесса в электролите на основе LiTFSI (бис(трифторметансульфонил)имид лития, LiNTf<sub>2</sub>) наблюдали с помощью ПЭМ (Рисунок 20). Интерметаллическое соединение AuLi образовывалось в виде нанодоменов на золотом электроде в результате процесса литирования.

Среди всех литий-ионных батарей литий-кислородные (Li-O<sub>2</sub>) аккумуляторы считаются наиболее перспективным типом благодаря их высокой емкости. *In situ* электронная микроскопия позволяет наблюдать образование фазы Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в типичных условиях функционирования аккумулятора [177–180]. Так, например, был изучен характер изменения структуры поверхности рабочего золотого электрода, погруженного в насыщенный кислородом раствор LiTFSI в диметилсульфоксиде [177]. ПЭМ-измерения в режиме реального времени позволили пронаблюдать процесс образования фазы Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхности электрода и ключевой побочный процесс отрыва частиц Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ведущий к снижению ёмкости батареи. Возможность использования данного подхода для исследования более сложной системы Li-O<sub>2</sub>, содержащей катализатор RuO<sub>2</sub>, была наглядно продемонстрирована в одной из недавних работ [180]. В предложенной экспериментальной установке частицы катализатора прикреплялись к золотому электроду, и вся конструкция погружалась в раствор перхлората лития в диметилсульфоксиде. Исследование этой микробатареи методом СПЭМ выявило роль RuO<sub>2</sub> в образовании и разложении фазы Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и промежуточного растворимого соединения LiO<sub>2</sub>. Недавние исследования родственных натрий-кислородных аккумуляторов при помощи просвечивающей электронной микроскопии позволили в реальном времени наблюдать образование частиц надпероксида натрия и деградацию их

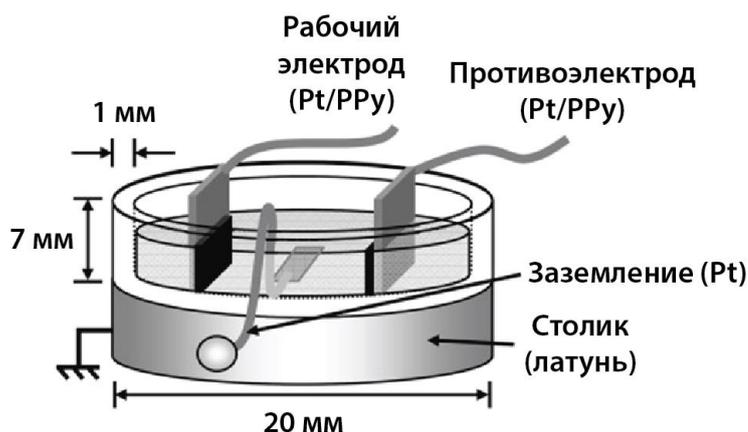
поверхности под действием жидкой среды, вероятно, ответственную за плохую циклируемость источников тока данного типа [181].



**Рисунок 20.** ПЭМ-изображения золотого электрода в среде жидкого электролита на основе  $\text{LiNTf}_2$  на различных этапах литирования (зеленые стрелки указывают места начала литирования, а пунктирная линия обозначает границы зоны литирования) [174].

Методики жидкофазной электронной микроскопии, основанные на использовании ионных жидкостей, нашли ряд применений и в исследованиях электрохимических процессов. Важным свойством ионных жидкостей является их хорошая электропроводность, что делает их привлекательными средами для изучения процессов, протекающих под действием электрического тока. Электрохимические ячейки, содержащие в качестве электролитов ионные жидкости, могут быть собраны непосредственно в камере электронного микроскопа и использованы для прямого наблюдения различных реакций [182–185]. Так, в одной из ранних работ была предложена простая ячейка для исследования электрохимического поведения плёнок полипиррола с помощью СЭМ [183]. Установка состояла из двух платиновых электродов, покрытых полипиррольной плёнкой, погруженной в

стеклянную кювету, заполненную ионной жидкостью  $[C_4mim][NTf_2]$ . Поведение плёнки полипиррола исследовали при различных значениях потенциала, приложенного к рабочему электроду. Изучали зависимость толщины плёнки от потенциала на основании СЭМ-измерений. Сопоставление данных электронной микроскопии с полученной в параллельных экспериментах циклической вольтамперограммой для той же системы позволило сделать вывод о том, что уменьшение и увеличение толщины плёнки происходит в окислительных и восстановительных условиях, соответственно. Ключевой особенностью используемой установки, которая делает этот пример особенно интересным, является то, что для проведения исследования использовалось только общедоступное лабораторное оборудование и доступные расходные материалы (Рисунок 21).



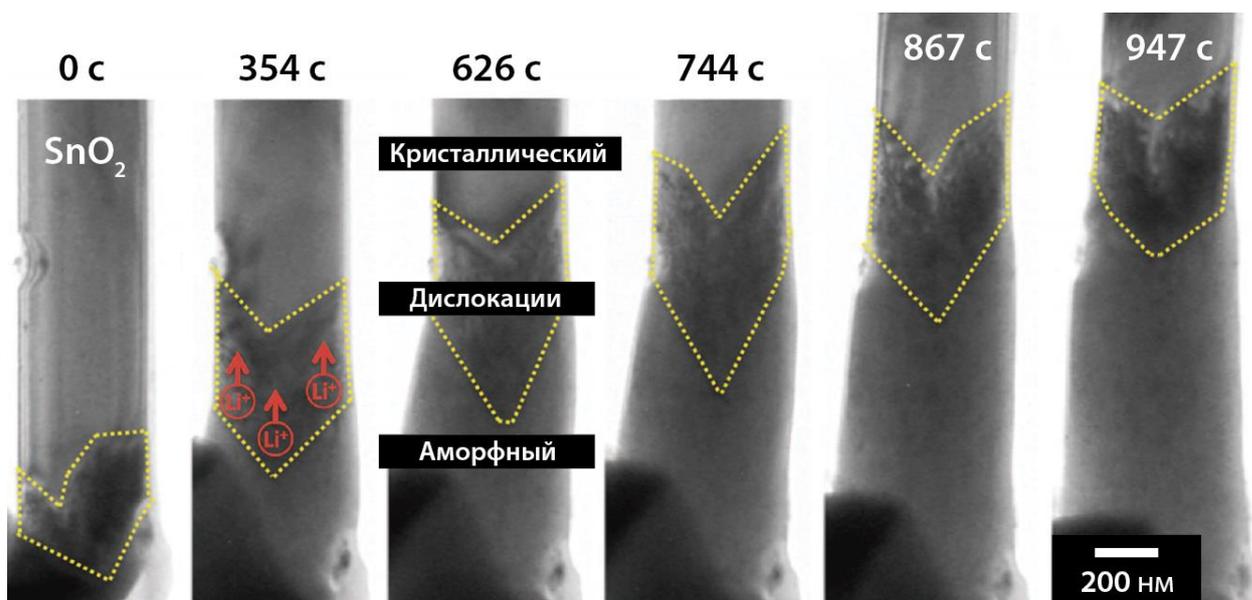
**Рисунок 21.** Схема устройства открытой электрохимической ячейки на основе ионной жидкости, использованной для наблюдения поведения плёнок полипиррола (PPy) при различном потенциале электрода [183].

Дальнейшая модернизация предложенной установки привела к созданию миниатюризованных ячеек для проведения электрохимических превращений в ионных жидкостях в условиях электронной микроскопии. Ячейка, собранная на основе проводящего FTO-стекла (оксид олова, легированный фтором), была успешно использована для проведения динамического СЭМ-наблюдения процессов осаждения частиц серебра из

раствора  $\text{AgNTf}_2$  и роста серебряных дендритов в ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  [184]. Для локализации электрохимических процессов в открытых микроячейках было предложено несколько подходов [185]. Первый заключался в том, что форма и положение электрода были подобраны таким образом, чтобы количество электролита в поле наблюдения можно было регулировать с помощью изменения угла наклона ячейки. Во втором случае в качестве рабочего электрода использовалась металлическая сетка. Частичное погружение сетки в электролит создавало массив микроскопических резервуаров, в которых происходил электрохимический процесс. Разработанные подходы были применены для СЭМ-исследования процесса роста кристаллов  $\text{CuSn}$  при электроосаждении. В качестве источников меди и олова использовались  $\text{CuCl}$  и  $\text{SnCl}_2$ , соответственно. В качестве реакционной среды применяли ионную жидкость  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ . В условиях реакции в микроячейке были получены шестиугольные стержни  $\text{CuSn}$ . Стадии образования зародышей, а также формирования и роста стержней были успешно зарегистрированы при помощи сканирующей электронной микроскопии.

Как и в случае жидкофазной электронной микроскопии в среде классических органических растворителей, динамические микроскопические исследования в ионных жидкостях позволили пролить свет на некоторые аспекты функционирования литий-ионных аккумуляторов и родственных им систем [186–191]. Литиирование анода на основе оксида олова (IV) исследовали методом СЭМ в электрохимической ячейке, состоящей из рабочего электрода (стальная сетка, покрытая частицами  $\text{SnO}_2$ ), литиевого противоиэлектрода и раствора  $\text{LiNTf}_2$  в ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$  в качестве электролита [188]. СЭМ-исследование морфологии частиц  $\text{SnO}_2$  в работающей ячейке показала, что частицы увеличивались в размерах, а их форма искажалась в течение нескольких циклов зарядки и разрядки. Эти эффекты были обусловлены образованием новой литийсодержащей фазы на границах частиц  $\text{SnO}_2$ . Исследования, посвящённые изучению процесса

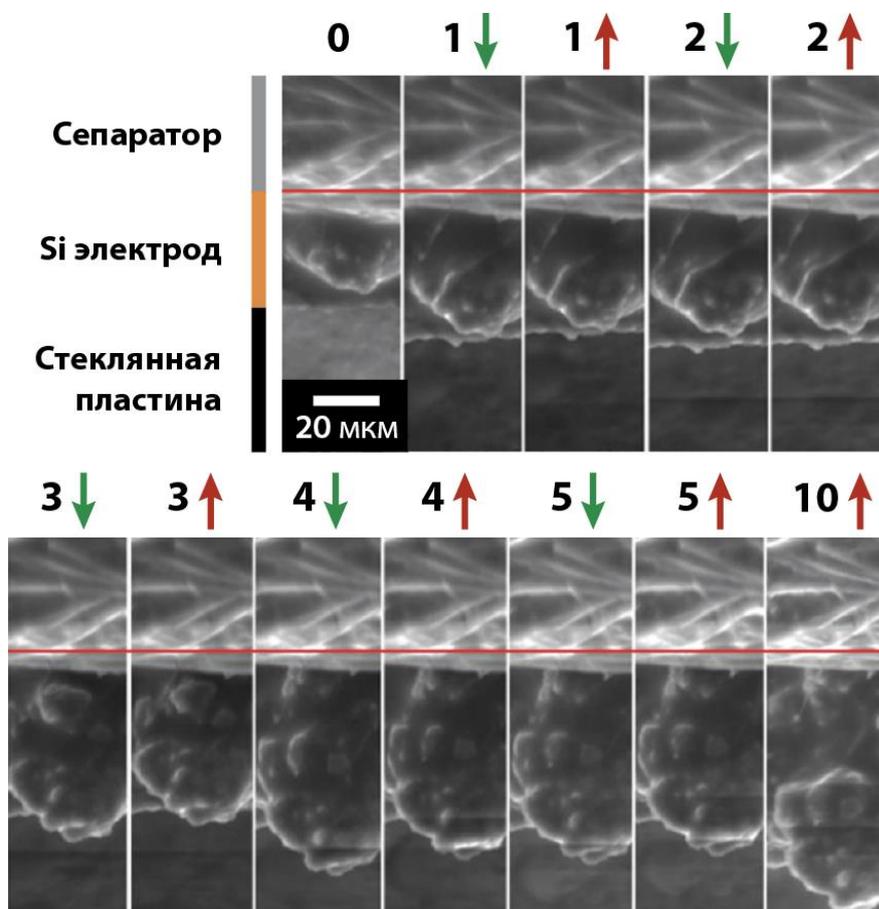
литоирования материала анода в наномасштабе с помощью ПЭМ, также проводились с использованием специально разработанных миниатюрных батарей [187,189]. В одной из таких работ использовалась ячейка, состоящая из наностержней  $\text{SnO}_2$ , прикрепленных к золотой проволоке, используемых в качестве анода, и золотой проволоки, покрытой  $\text{LiCoO}_2$ , используемой в качестве катода. Небольшое количество электролита на основе  $\text{LiNTf}_2$  и ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$  наносилось непосредственно на поверхность катода [187]. Литоирование наностержней  $\text{SnO}_2$  наблюдали в режиме реального времени при работе ячейки (Рисунок 22). Наблюдаемое смещение фронта реакции вдоль нанопроволоки вызывало структурные изменения, приводящие к образованию дислокаций и последующей аморфизации нанопроволоки.



**Рисунок 22.** Микрофотографии, демонстрирующие эволюцию морфологии наностержней  $\text{SnO}_2$  при их литоировании в электрохимической ячейке, содержащей электролит на основе ионной жидкости и  $\text{LiNTf}_2$  (желтые метки обозначают кристаллическую и аморфную зоны стержня, а также область дислокаций, красные метки указывают направление литоирования) [187].

Образование электрохимически инертной фазы на поверхности кремниевого электрода было обнаружено в *in situ* СЭМ экспериментах с использованием плоской многослойной ячейки [190]. Кремниевый анод и

катод из  $\text{LiCoO}_2$  были прикреплены к сепаратору из стекловолокна, заполненному раствором  $\text{LiNTf}_2$  в  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ . Внешняя часть батареи закрывалась двумя кусками стекла (Рисунок 23).



**Рисунок 23.** Микрофотографии, полученные в ходе процессов литирования/делитирования кремниевого электрода вблизи границы электрода и сепаратора, смоченного электролитом на основе раствора  $\text{LiNTf}_2$  в ионной жидкости (показаны 5 циклов зарядки/разрядки и результат 10-й разрядки, зелёные стрелки – зарядка, красные стрелки – разрядка) [190].

Выбранный участок образца вблизи границы между кремниевым электродом и сепаратором исследовали с помощью СЭМ в течение нескольких циклов зарядки и разрядки. При зарядке наблюдался значительный рост фазы, состоящей из литированных частиц кремния. Электрохимическая инертность данной фазы в процессе разрядки была неожиданной, но явно прослеживающийся на полученной серии

микрофотографий (Рисунок 23). Этот эффект был объяснен образованием разрыва между активной литий-кремниевой фазой и поверхностью электрода при частичном дилитировании материала вблизи линии соприкосновения.

Повышенный интерес к изучению электрокаталитических процессов в последние годы привёл к появлению новых методик наблюдения превращений металлсодержащих катализаторов внутри жидкостных электрохимических ячеек для электронной микроскопии [192–194]. Одним из наиболее широко исследуемых процессов является получение молекулярного кислорода путём электрокаталитического окисления воды (OER). Жидкостная просвечивающая электронная микроскопия в сочетании со вспомогательными спектральными методами была успешно использована для определения природы каталитически активной фазы, образующейся *in situ* в ходе процессов в электрохимических ячейках. В результате ПЭМ-анализа эволюции катализатора на основе комплекса двухвалентной меди с трис(2-пиридилметил)амином в среде фосфатного буфера было показано, что данное соединение способно разлагаться даже при потенциалах ниже требуемых для OER с образованием оксидных кластеров, которые, как предполагается, и являются истинными каталитически активными частицами [195]. Образование каталитически активной кобальтсодержащей фосфатной фазы ( $\text{CoO}_x\text{P}_y$ ) наблюдали в режиме реального времени на платиновом рабочем электроде в среде фосфатного буфера, содержащего цианокобаламин (витамин  $\text{B}_{12}$ ) в качестве источника металла [196]. Процессы формирования газообразного кислорода на  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и аморфизации поверхности катализатора с образованием наноразмерного слоя низковалентного марганца в ходе OER были зарегистрированы на ПЭМ-видео с использованием жидкостной микроячейки [197].

Внедрение электрохимических ячеек в практику жидкофазной электронной микроскопии открыло новые возможности для изучения химии наночастиц и исследования электрокаталитических процессов. Возможность наблюдения в режиме реального времени за электродными процессами в

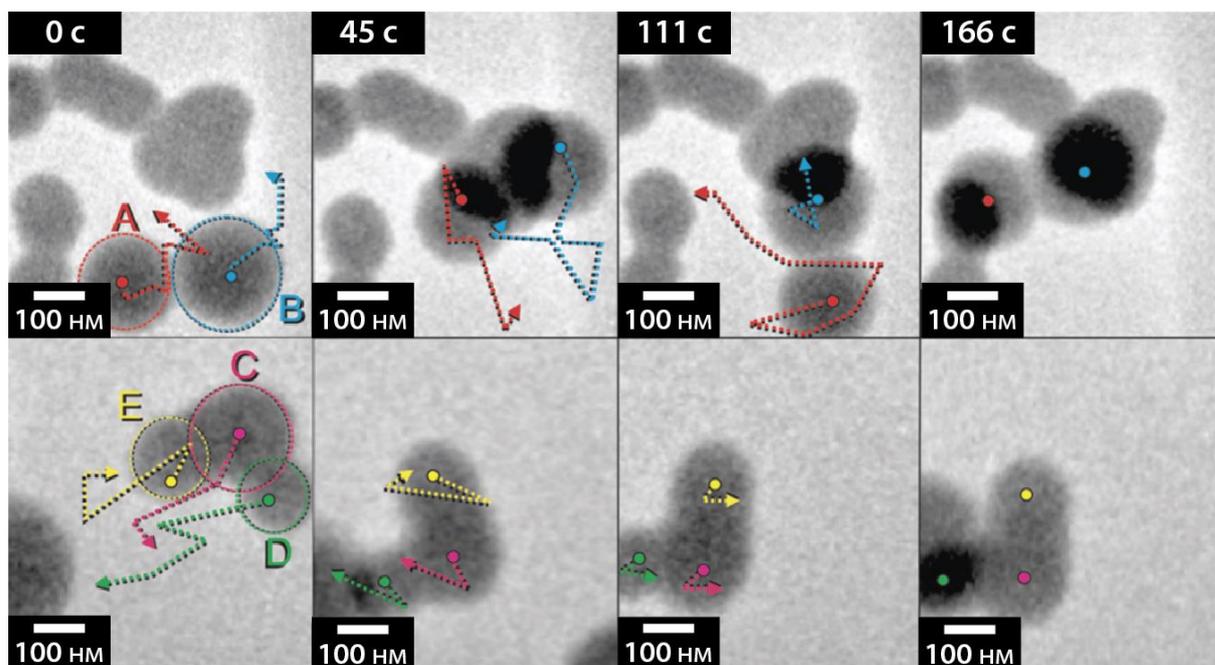
условиях работы батарей открыла путь к более глубокому пониманию электрохимических реакций в широко распространенных литий-ионных аккумуляторах и позволила пролить свет на механизмы их деградации в многократных циклах зарядки/разрядки. Вне всякого сомнения, литий-ионные системы являются лишь одним из ярких примеров электрохимических исследований с использованием метода электронной микроскопии, который, несомненно, будет востребован и в будущем для решения задач производства новых элементов питания.

#### **2.4. Применение жидкостной электронной микроскопии в исследовании динамики частично упорядоченных сред (soft matter)**

Как было показано выше, химия неорганических наночастиц в жидких средах в настоящее время широко изучается с помощью *in situ* электронной микроскопии. В то же время частично упорядоченные органические и биологические системы на основе объектов «мягкой материи» (soft matter) считаются более сложными для такого рода исследований из-за их повышенной чувствительности к электронному пучку и относительно низкого уровня контраста, как в СЭМ, так и в ПЭМ. Однако огромная роль таких систем в химии, материаловедении и биохимии подталкивает исследователей к поиску компромиссных решений. Публикации, посвященные химическим процессам в частично упорядоченных средах, немногочисленны. Основные усилия в данной области сосредоточены на структуре и динамике объектов «мягкой материи» в жидких средах. В настоящем разделе обзора литературы будут обобщены основные примеры *in situ* измерений методом электронной микроскопии для образцов данного типа.

Одним из наглядных примеров исследования динамики частиц «мягкой материи» в жидкой среде является изучение подвижности полимерных металлосодержащих глобул при помощи просвечивающей электронной микроскопии в жидкой воде [198]. Частицы для исследования были

получены из платиносодержащего норборнильного мономера с использованием реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. В водной среде полученный полимер образовывал сферические мицеллы, которые давали желаемый уровень контраста в ПЭМ за счет присутствия атомов тяжелого металла (Рисунок 24).

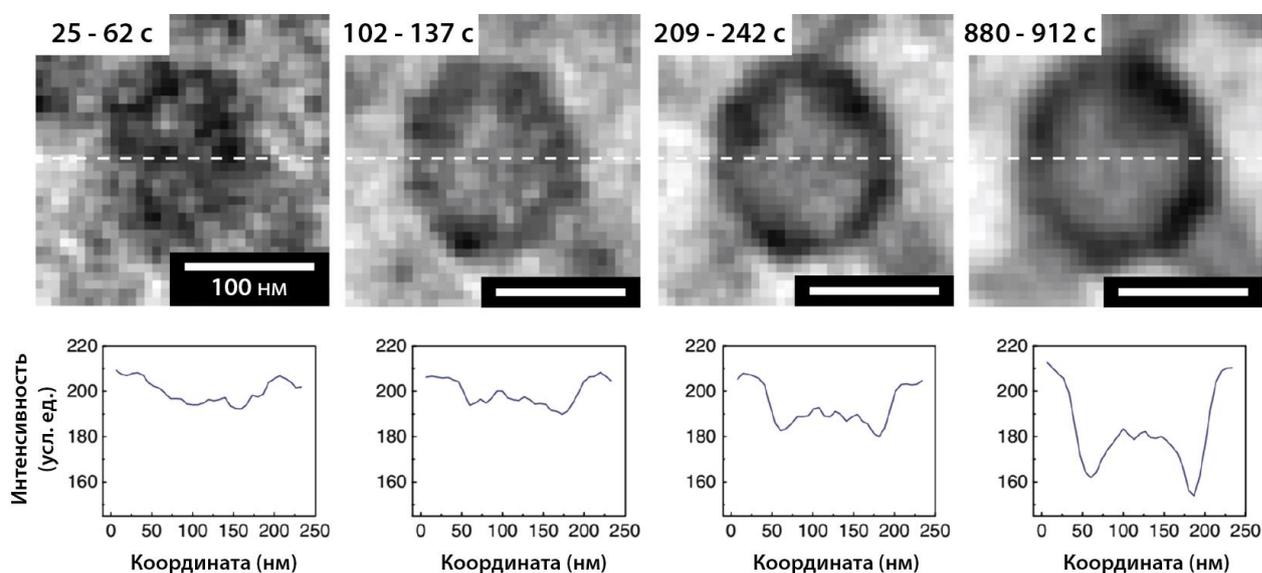


**Рисунок 24.** Серия последовательных ПЭМ-микрофотографий двух различных участков образца водного коллоида на основе платиносодержащего полимера, демонстрирующая динамику полимерных глобул [198]. Отмечены траектории движения выбранных пяти глобул.

Анализ системы с помощью электронной микроскопии в реальном времени позволил зафиксировать движение мицелл и провести количественную оценку наблюдаемой динамики. Статистический анализ, примененный для расчета средней скорости частиц, дал значение на несколько порядков ниже типичной скорости броуновского движения. По-видимому, на динамическое поведение частиц полимера существенное влияние оказывали поверхностные эффекты, неизбежно проявляющиеся в ячейке для наблюдений методом жидкостной электронной микроскопии за счёт наличия мембраны, напрямую контактирующей с раствором.

Наблюдение структурных изменений при ассоциации растворенных частиц с образованием новой фазы в режиме реального времени является еще одной важной областью применения электронной микроскопии. В качестве объектов исследования могут выступать как растворы синтетических полимеров [199–203], так и жидкофазные системы на основе биомолекул [204,205]. Образование мицелл из триблок-сополимера полиэтиленоксида и полипропиленоксида наблюдали с помощью ПЭМ [199]. Высокое пространственное разрешение примененного метода позволило различить гидрофобное ядро и гидрофильную корону мицеллы и провести кинетический анализ роста обеих частей мицеллы. Жидкофазная просвечивающая электронная микроскопия оказалась удобным и мощным методом для исследования фазового разделения жидкость-жидкость при сборке супрамолекулярных систем. Так, с помощью ПЭМ в ходе наблюдения процесса самоорганизации молекул блок-сополимера полиэтиленоксида и поликапролактона с образованием везикул было обнаружено формирование капель жидкости, обогащенных растворенным веществом, которые служили промежуточной фазой в процессе самоорганизации [200]. Применённый подход позволил получить изображения отдельных субмикрочапель размером около 200 нм, соответствующих фазе раствора, обогащенного молекулами полимера (Рисунок 25). С целью более строго отнесения наблюдаемых объектов к одному из предполагаемых типов частиц был проведён анализ величины яркости пикселей на изображении вдоль линии, проходящей через центр капли. Отсутствие заметных различий в яркости пикселей на краях и в центре объектов на первой стадии процесса самоорганизации действительно указывало на формирование фазы раствора без упорядоченной структуры. Постепенное усиление контраста на краях капли на последующих стадиях процесса было свидетельством перехода к устойчивой везикулярной структуре. Стоит отметить, что низкий уровень контраста, наблюдаемый для объектов «мягкой материи» в электронном микроскопе, затрудняет

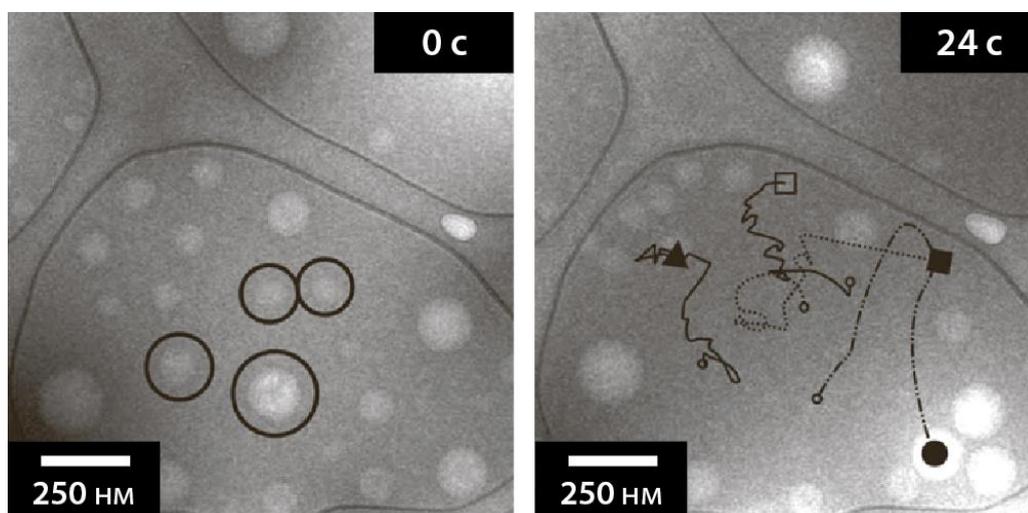
использование микрокапсул с мембранами, которые дополнительно ослабляют величину аналитического сигнала от образца.



**Рисунок 25.** ПЭМ-изображения, демонстрирующие различные стадии процесса самоорганизации блок-сополимера в растворе, сопровождающегося фазовым расслоением жидкость-жидкость, и соответствующие профили распределения яркости пикселей вдоль обозначенного отрезка [200].

Негативное влияние инкапсуляции может быть устранено за счет использования сред на основе ионных жидкостей. Так, например, ПЭМ-анализ раствора диблок-сополимера полистирола и поли(2-винилпиридина) в ионной жидкости  $[C_2mim][EtOSO_3]$  позволил обнаружить образовавшиеся в результате процесса самоорганизации глобулярные агрегаты и пронаблюдать их движение в жидкой среде в реальном времени (Рисунок 26) [206]. Образцы раствора были непосредственно нанесены на стандартные сетки для ПЭМ с перфорированным углеродным покрытием без применения дополнительных методов стабилизации жидкости в условиях высокого вакуума. Броуновское движение наносфер и наностержней оксида кремния в тонкой плёнке чистой ионной жидкости было зафиксировано с помощью СЭМ [154]. Анализ траекторий движения частиц выявил различие между приповерхностной и объемной динамикой наночастиц в жидкой среде. Как и

предыдущем случае, использование специального оборудования не требовалось для проведения наблюдений.

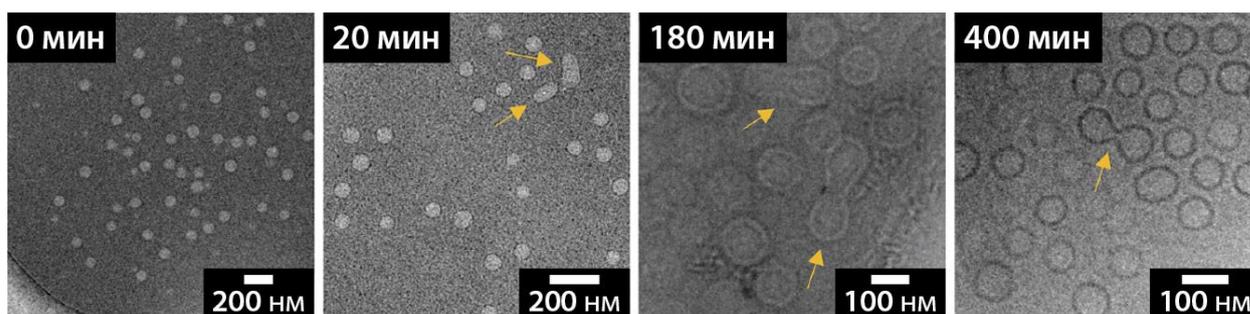


**Рисунок 26.** ПЭМ-изображения глобул блок-сополимера в среде ионной жидкости  $[C_2mim][EtOSO_3]$  в начале наблюдения и через 24 секунды наблюдения [206]. Показаны траектории нескольких выбранных глобул.

Динамические исследования методом просвечивающей электронной микроскопии в среде ионной жидкости позволили зарегистрировать процесс фрагментации мицелл в субмикрометровом масштабе [207]. Жидкофазная коллоидная система, состоявшая из мицелл, образованных блок-сополимером 1,2-полибутадиена и полиэтиленоксида диспергированных в  $[C_2mim][NTf_2]$  помещалась на нагреваемый держатель для электронной микроскопии и выдерживалась при  $170^\circ C$ , а её морфология периодически анализировалась при помощи ПЭМ. На полученных изображениях присутствовали как недеформированные сферические мицеллы, так и промежуточные частицы различной формы, образовавшиеся на ранней (вытягивание в эллипс), промежуточной (формирование перешейка) и поздней (заметное утончение перешейка) стадиях фрагментации мицелл (Рисунок 27).

*In situ* электронная микроскопия была успешно использована для наблюдения явления образования кластеров в растворах на основе ионных жидкостей. Прямая визуализация микроструктуры в растворах на основе

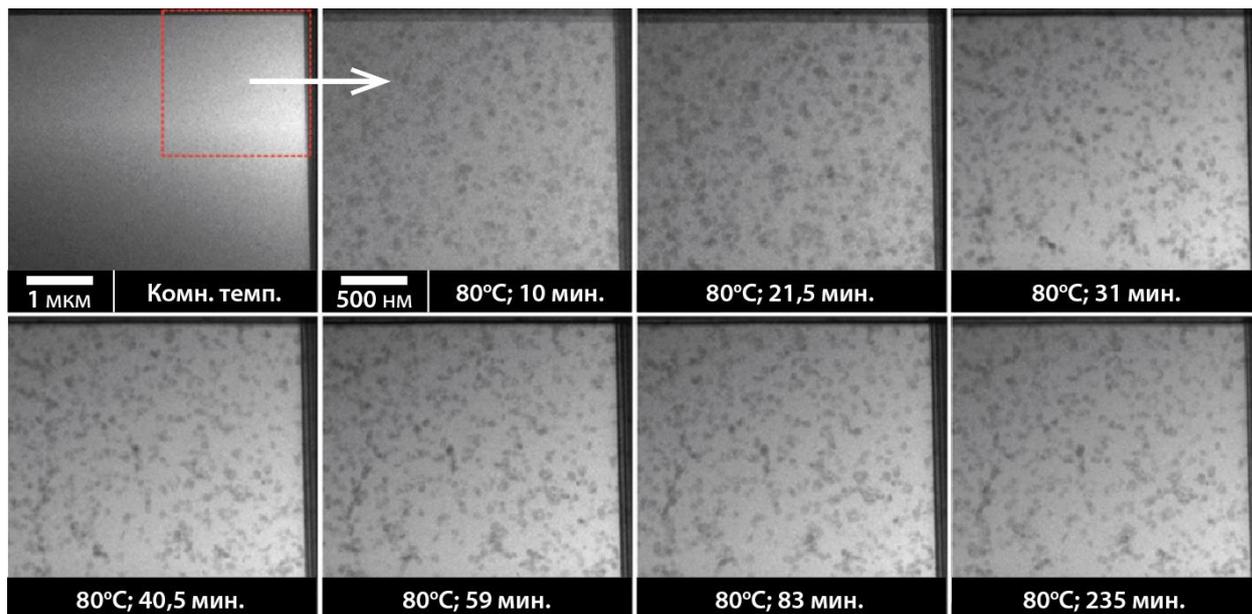
ионных жидкостей лежала в основе нескольких механистических исследований процесса экстракции в двухфазных системах на основе ионных жидкостей [208–210]. Анализ методом электронной микроскопии был успешно применен для оценки роли явления кластеризации при экстракции биомолекул в двухфазной на основе ионной жидкости и водного раствора неорганической соли [208]. В проведенных экспериментах ионная жидкость  $[C_8mim][Br]$  и водный раствор  $K_2HPO_4$  использовали как две несмешивающиеся фазы для экстракции белка. Фазу ионной жидкости исследовали с помощью ПЭМ до и после экстракции. При помощи электронной микроскопии в исходной системе была выявлена сложная микроструктура фазы ионной жидкости, которая была представлена кластерами размером 50 – 70 нм и небольшими частицами размером 4 – 7 нм. В процессе экстракции структура фазы ионной жидкости изменялась, размер кластеров увеличивался до 300 нм. На основании полученных данных авторами был сделан вывод о необходимости учёта явления кластеризации при оценке удерживающей способности ионной жидкости в отношении биомакромолекул.



**Рисунок 27.** ПЭМ-изображения мицелл блок-сополимера в среде ионной жидкости  $[C_2mim][NTf_2]$ , демонстрирующие различные стадии их фрагментации (соответствующие частицы отмечены оранжевыми стрелками) при температуре  $170^\circ C$  [207].

Примеры изучения реакций с участием органических субстратов при помощи электронной микроскопии в настоящее время немногочисленны,

однако некоторые химические реакции, приводящие к образованию частиц в растворе, были успешно изучены с использованием герметичных микрокапсул. В динамическом ПЭМ-эксперименте наблюдалось образование ковалентного органического каркаса COF-5 из двух органических предшественников, 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и 1,4-фениленбис(бороновой кислоты) в ацетонитриле (Рисунок 28) [211].



**Рисунок 28.** ПЭМ-изображения, демонстрирующие различные стадии формирования частиц ковалентного органического каркаса из двух органических предшественников в среде ацетонитрила [211].

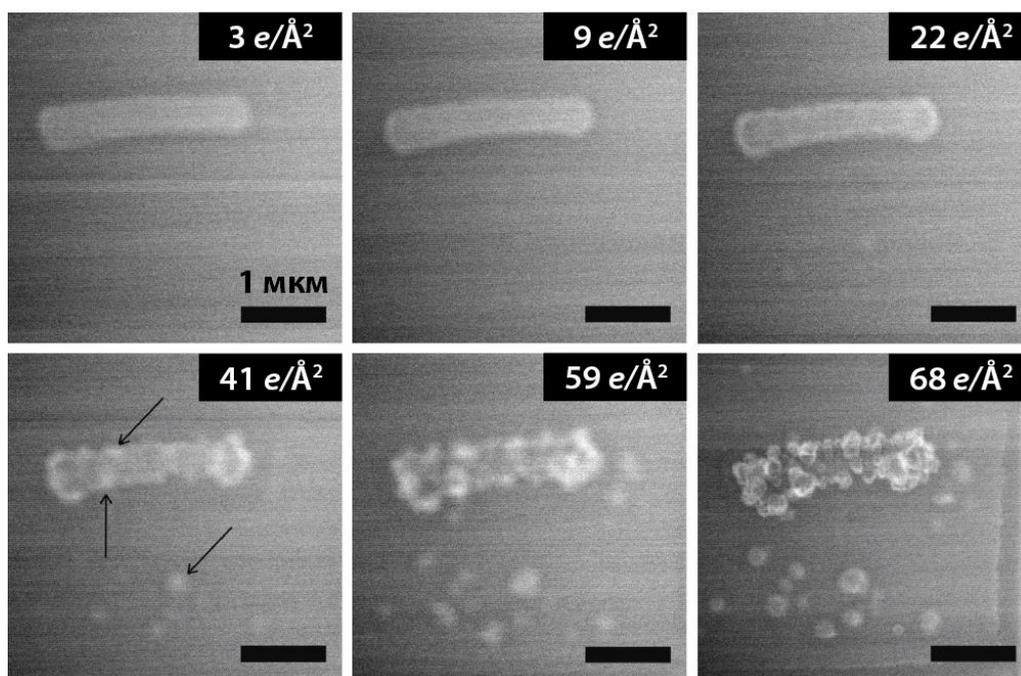
Образование частиц при нагревании реакционной смеси наблюдали на микромасштабе в режиме реального времени. Отсутствие заметных изменений морфологии полученных частиц при длительной экспозиции демонстрировало их стабильность в условиях наблюдения. Ещё одним примером, подчёркивающим потенциал применения жидкофазной электронной микроскопии для визуализации динамических процессов в органических реакционных смесях является исследование процесса самосборки мицелл во время полимеризации под действием электронного пучка [212–214], например, в ходе реакции радикальной полимеризации под контролем обратимой передачи цепи путем присоединения-фрагментации.

Применение техники жидкофазной микроскопии в электрохимических ячейках к объектам «мягкой материи» позволяет наблюдать процессы формирования волокон полимеров при электроосаждении [215,216].

Визуализация биомакромолекул, клеток и других биологических объектов в состоянии, максимально приближенном к естественному, является важной задачей электронной микроскопии. Есть все основания полагать, что методы, используемые в настоящее время для жидкофазных химических экспериментов внутри электронного микроскопа, со временем будут распространены на биологические объекты и связанные с ними образцы. Так, в некоторых ранних работах предполагалось, что ионные жидкости могут быть использованы для сохранения структурной целостности и стабилизации чувствительных природных материалов в условиях исследования методом электронной микроскопии. Предварительная обработка ионными жидкостями перед помещением образцов в камеру электронного микроскопа была успешно применена к серии различных объектов и материалов, таких как насекомые, растения, пыльца, клетки, а также влажные гели на основе агара [217–220]. Подходы, основанные на использовании герметичных капсул также могут применяться для визуализации биологических объектов в жидких водных средах и они, несомненно, являются более предпочтительными, чем наблюдение в среде ионных жидкостей, учитывая деликатную природу биологических систем [221,222]. Многообещающие результаты были получены при визуализации цельных клеток и биомакромолекул в жидких средах в сочетании с метками на основе наночастиц золота, в настоящее время широко используемыми в диагностике и терапии, которые служили отличными маркерами для электронной микроскопии благодаря высокому уровню контраста, характерному для тяжелых металлов [223–226]. В ряде недавних исследований жидкофазные методы ПЭМ/СПЭМ использовались для наблюдения и количественной оценки поглощения наночастиц золота живыми клетками [223,225], а также для изучения трехмерной динамики

конъюгатов ДНК-Аи [224]. Важно подчеркнуть, что в ходе более детальных исследований была выявлена высокая чувствительность живых клеток к действию электронного пучка. Несмотря на внешнее сохранение структурной целостности клеток, большинство из них могут погибнуть даже при относительно низкой величине электронной дозы, необходимой для получения единичных изображения [227,228].

В противовес вышесказанному следует отметить, что радиолитическое действие электронного пучка может также быть использовано для инициирования различных химических процессов в жидкостной ячейке, содержащей бактериальные клетки. Процесс осаждения марганецсодержащих частиц на поверхности кишечной палочки изучали при помощи СПЭМ (Рисунок 29) [229].



**Рисунок 29.** СПЭМ-изображения бактерии *E. coli* 1094 2K7 в растворе  $MnCl_2$  (в буфере) в процессе минерализации при различной величине суммарной электронной дозы (плотность тока пучка –  $0,3 e/\text{Å}^2\text{с}$ ) [229].

Бактериальные клетки помещали в водный раствор, содержащий сульфат аммония, хлорид натрия, D-глюкозу, буферный агент Нерес и хлорид марганца (II). Формирование марганецсодержащих частиц под действием

электронного пучка наблюдали в режиме реального времени. В случае штамма *E. coli* 1094 2K7 происходило образование частиц на поверхности бактерии и в её окрестности, что объяснялось формированием зародышей частиц как на самой бактериальной клетке, так и в окружающем матриксе (Рисунок 29). Селективная минерализация на поверхности бактерии, в свою очередь, наблюдалась для штамма *E. coli* K12 MG1655 MGF- $\Delta traD$ .

Среди всех химических систем, изучаемых методом жидкофазной электронной микроскопии, смеси на основе объектов «мягкой материи» наиболее сложны для исследования из-за их высокой лабильности и отсутствия специфического контраста. И именно работы, направленные на преодоление этих трудностей, могут способствовать появлению нового инструментария механистических исследований в органической и биоорганической химии, который должен стать доступен для широкого круга исследователей.

## **2.5. Актуальные достижения жидкостной электронной микроскопии и перспективы развития метода**

Приведённые в настоящем обзоре примеры исследований в области применения жидкофазной электронной микроскопии в качестве инструмента наблюдения за химическими реакциями в режиме реального времени подчеркивают огромный прогресс, достигнутый за последние десятилетия. В настоящее время исследования механизмов различных процессов с привлечением электронной микроскопии становятся неотъемлемой частью фундаментальных и практических работ в области химии, материаловедения и смежных дисциплин. Современный уровень развития приборостроения позволяет создавать различные типы микрореакторов внутри электронного микроскопа. Соответствующие решения существуют для широкого спектра материалов и методов инициирования превращений с их участием.

Электронная микроскопия ионных жидкостей не требует использования специализированных микроячеек для образцов благодаря

стабильности этого типа жидких сред в условиях высокого вакуума. Наблюдения с использованием ионных жидкостей относительно просты и могут быть выполнены на любом обычном сканирующем или просвечивающем электронном микроскопе. Визуализация образцов в летучих жидкостях является более сложной задачей. Для её решения был разработан широкий спектр технических приспособлений, от простых графеновых ячеек до микрореакторов на основе сложных микроэлектромеханических устройств. Постоянное совершенствование оборудования для жидкофазной электронной микроскопии расширяет круг процессов, которые можно наблюдать непосредственно внутри электронного микроскопа. Огромный вклад в успех механистических исследований вносит разработка компактных электрохимических ячеек, фотохимических и проточных химических реакторов.

Жидкостные методы СЭМ и (С)ПЭМ были успешно использованы для наблюдения за образованием и ростом наночастиц, гальваническим замещением и травлением, электрохимическими превращениями, включая процессы в литий-ионных батареях, динамическими процессами в мягких органических системах и эволюцией каталитических частиц.

Исходя из вышесказанного можно заключить, что к настоящему моменту достигнуты значительные успехи в области развития приборной базы для жидкофазной электронной микроскопии. Прогресс в данной сфере сделал электронно-микроскопические наблюдения за химическими превращениями с участием наночастиц в режиме реального времени доступным инструментом для химиков. В то же время круг исследуемых объектов и химических систем всё ещё в значительной степени ограничен. Так, например, жидкофазные органические, в том числе и каталитические, превращения мало изучены в нано- и микромасштабе. Объясняется это не только необходимостью совершенствования методик электронной микроскопии для изучения подобных высокочувствительных образцов, но и

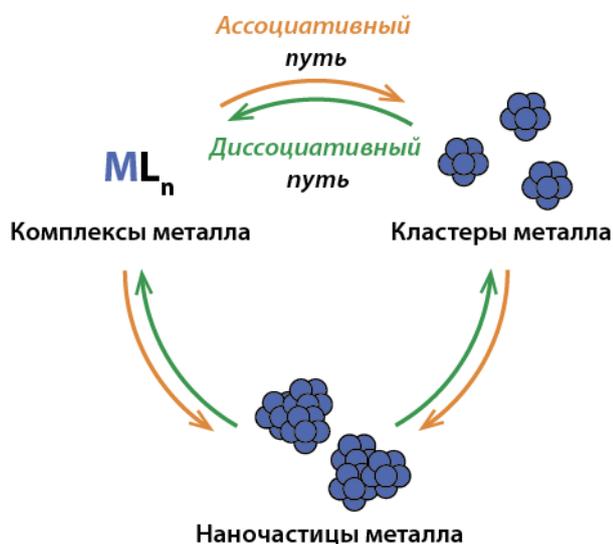
отсутствием устоявшихся представлений о важности рассмотрения структуры и динамики химической системы на нано- и особенно микроуровне при изучении и оптимизации жидкофазных реакций тонкого органического (в том числе и каталитического) синтеза. Решению данной комплексной проблемы и посвящено данное диссертационное исследование, в задачи которого входит, с одной стороны, развитие методологической основы для исследования сложных органических реакционных смесей в условиях камеры электронного микроскопа, а, с другой стороны, обоснование научной и практической значимости и внедрение методов *in situ* и *operando* электронной микроскопии в жидкой фазе в практику исследований механизмов реакций в области органической химии и металлокомплексного катализа.

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Изучение динамических превращений частиц переходных металлов в органических средах и их роли в каталитических реакциях образования связей углерод-углерод

В рамках первого этапа диссертационного исследования была рассмотрена возможность применения электронной микроскопии для изучения строения динамических систем на основе комплексов и наночастиц металлов в среде органических растворителей. Выявление особенностей поведения подобных систем в условиях химических превращений имеет большое значение для развития и оптимизации методов современного металлокомплексного катализа. В настоящее время каталитические методы органического синтеза зарекомендовали себя, как удобный и универсальный инструмент создания связей углерод-углерод и углерод-элемент, однако механизмы указанных превращений вызывают много вопросов у исследователей. Сложность механизмов превращений органических молекул в присутствии соединений переходных металлов объясняется высокой лабильностью металлсодержащих частиц в жидких средах и, как следствие, появлением нескольких конкурентных путей генерации, функционирования и дезактивации каталитически активной фазы. Наиболее простым пограничным случаем функционирования каталитической системы является серия последовательных превращений в координационной сфере одного металлического центра, лигандное окружение которого создаёт устойчивый металлоорганический фрагмент с желаемыми стерическими и электронными свойствами. Образование других типов частиц в реакционной среде не наблюдается вплоть до завершения процесса или же необратимого разложения каталитически активной фазы. Реальная же картина большого числа металл-катализируемых превращений в растворе описывается схемой, подразумевающей формирование и взаимопревращение различных комплексов, кластеров и наночастиц металлов в ходе активации

предшественника катализатора и дальнейшего протекания реакций с молекулами используемых субстратов или различных добавок (Рисунок 30).



**Рисунок 30.** Основные пути взаимопревращений частиц металлсодержащей фазы в жидких органических средах.

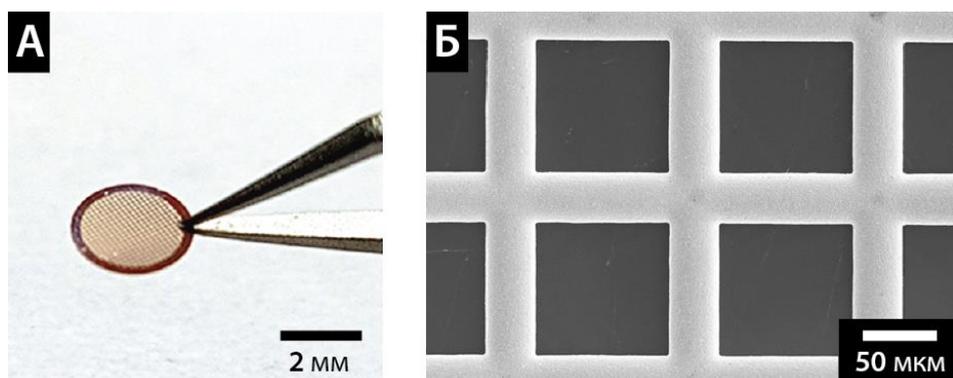
Активация типичных предшественников катализаторов – простых солей и комплексов переходных металлов приводит к образованию моноядерных комплексов за счёт связывания атомов металлов с имеющимися в системе лигандами и/или растворителем. Агрегация молекулярных комплексов, в свою очередь, приводит к образованию координационных полимеров, а также металлических кластеров и наночастиц. В условиях наличия в системе реакционноспособных органических субстратов (таких как, например, арилгалогениды) происходит обратный процесс вымывания небольших металлсодержащих фрагментов вплоть до монометаллических частиц (так называемый «личинг» от англ. leaching – выщелачивание). Важную роль процесс вымывания играет и при активации предшественников катализатора в случае использования металлов, нанесённых на подложки. Вклад каждого из путей превращения в формирование каталитически активных центров существенно зависит от типа реакции и природы используемых субстратов. Направление целевого превращения, в свою очередь, зависит от распределения атомов металла в

различных фазах. Таким образом, понимание строения реакционной среды на различных уровнях организации имеет ключевое значение для создания высокоэффективных методик каталитического органического синтеза.

Удобным методом анализа структуры реакционных сред на микро- и наноуровне является электронная микроскопия, которая позволяет проводить прямую визуализацию исследуемых объектов с разрешением вплоть до атомарного. Частицы переходных металлов хорошо подходят для исследования благодаря высокой эффективности рассеяния электронов на тяжёлых атомах. Наиболее же сложной задачей при проведении исследования методом электронной микроскопии является стабилизация исследуемой фазы в жёстких условиях камеры микроскопа – в высоком вакууме под высокоэнергетическим пучком электронов. Немаловажным фактором при этом является доступность используемых методов пробоподготовки для широкого круга исследователей. В данном разделе будут описаны подходы, позволяющие использовать классическую твердофазную электронную микроскопию для установления механизмов процессов с участием соединений переходных металлов в растворах.

Самопроизвольная агрегация частиц в ходе целевых превращений, сопровождающаяся выпадением металлической фазы из раствора существенно облегчает задачу подготовки образцов к исследованию, однако во многих реакционных системах частицы металлов существуют в устойчивой коллоидной форме, из которой должны быть выделены в индивидуальном виде без значительного искажения структуры. В настоящей работе для решения данной задачи предложен подход, заключающийся в быстрой адсорбции частиц из раствора на подложку, в ходе которой происходит фиксация исследуемой металлсодержащей фазы, предотвращающая изменение её морфологии. В качестве такой подложки были использованы стандартные медные сетки для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) диаметром около 3 мм с нанесённой на них тонкой углеродной плёнкой (Рисунок 31). Данный вид подложек достаточно

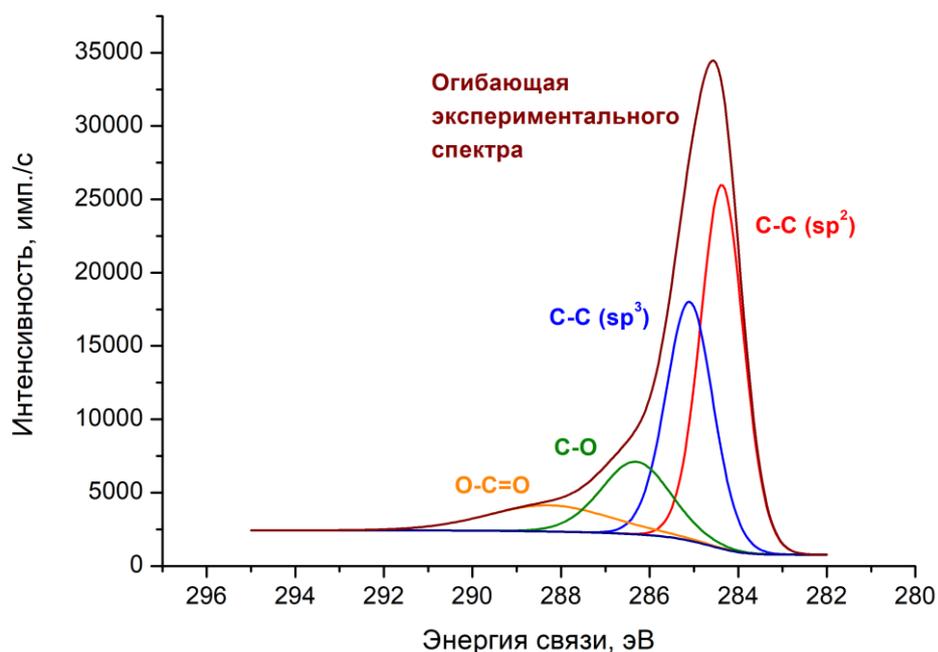
инертен (при необходимости медь может быть заменена на ещё менее реакционноспособный металл) и может быть использован в сочетании с различными органическими средами, в том числе и традиционными для металлокомплексного катализа амидными растворителями, такими как N,N-диметилформамид (ДМФА) и N-метилпирролидон.



**Рисунок 31.** (А) Фотография медной сетки для ПЭМ, удерживаемой в пинцете. (Б) СЭМ-изображение отдельных ячеек медной сетки для ПЭМ с углеродной плёнкой внутри них.

Высокая эффективность адсорбции металлических частиц, позволяющая производить их извлечение из раствора и дополнительную обработку (промывание, высушивание) без значительных изменений морфологии объясняется наличием на поверхности углеродной подложки большого числа различных функциональных групп, появляющихся в результате её частичного окисления. Анализ поверхности подложки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показал не только наличие поверхностных  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридных атомов углерода, но и присутствие кислородсодержащих фрагментов, которые могут выступать в качестве лигандов для частиц переходных металлов (Рисунок 32).

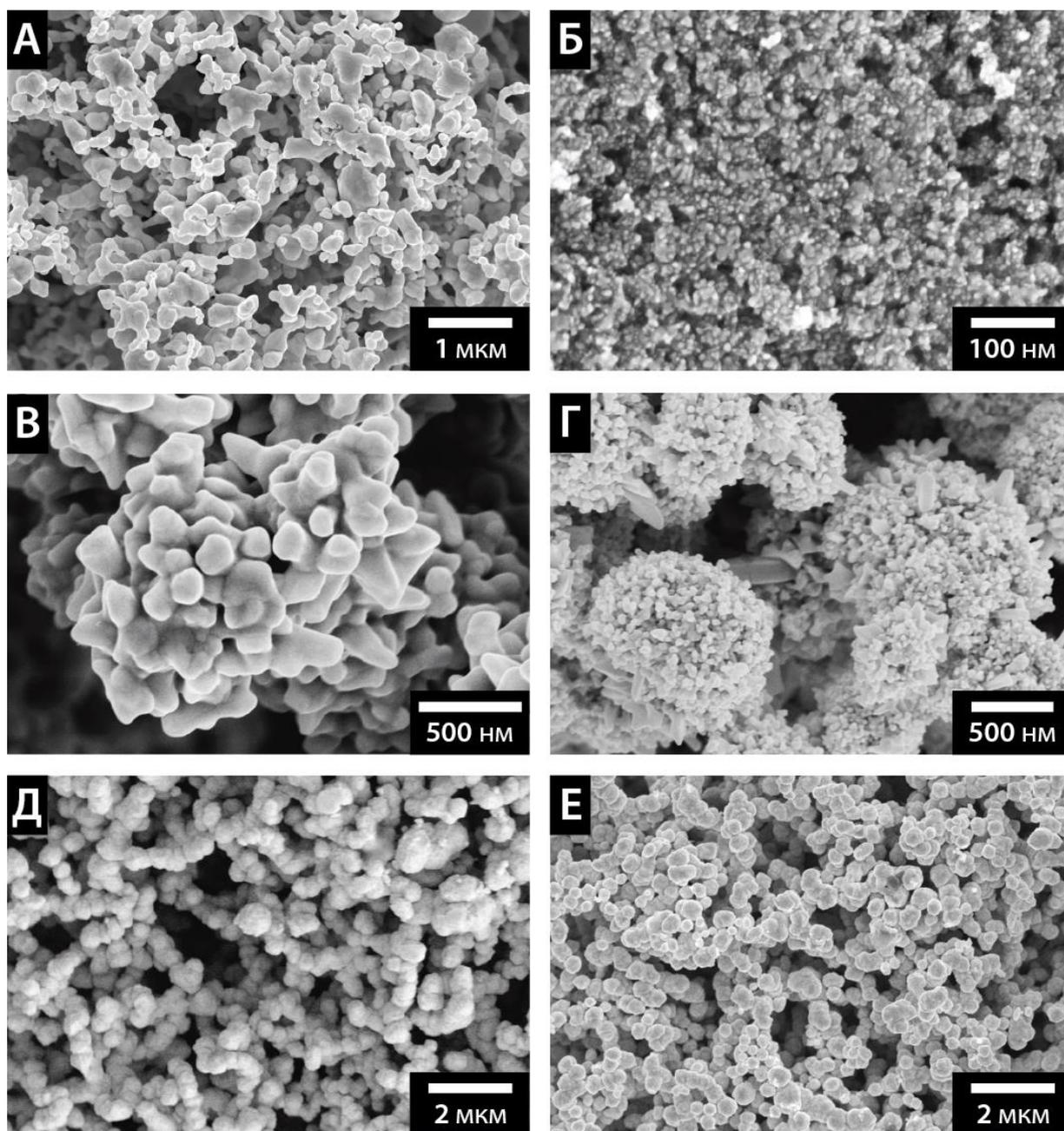
С использованием методов твердофазной сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии в рамках настоящей работы был исследован ряд систем на основе золота и палладия, и были установлены закономерности формирования металлсодержащей фазы в жидких реакционных средах в присутствии органических субстратов.



**Рисунок 32.** РФЭС-спектр уровня C1s углеродной подложки сетки для ПЭМ.

### 3.1.1. Динамические превращения комплексов и частиц золота в системе восстановитель/фосфиновый лиганд

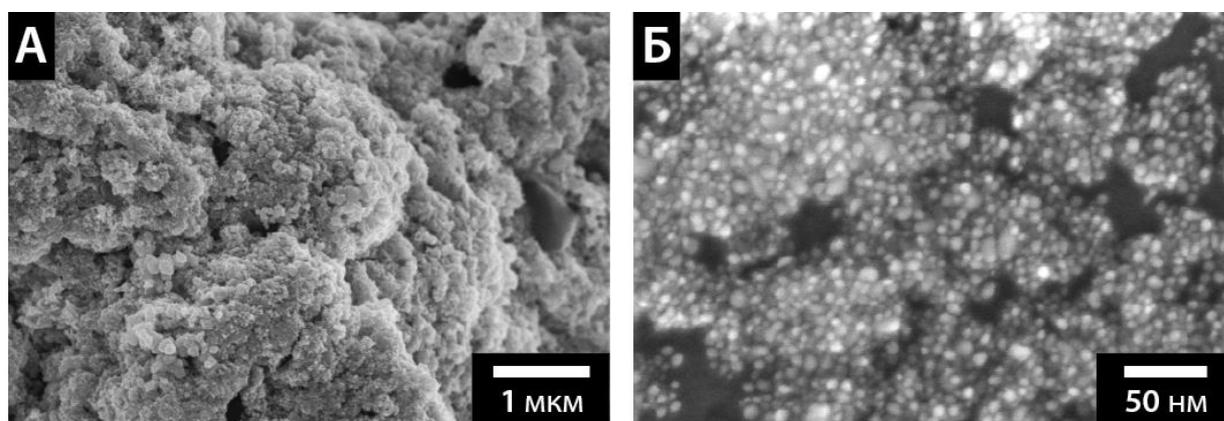
Одним из направлений работ по установлению влияния динамических процессов в растворе на формирование металлической фазы стало изучение влияния добавки фосфинового лиганда на морфологию частиц золота, образующихся в растворе из  $\text{HAuCl}_4$  в присутствии таких традиционных восстановителей, как боргидрид натрия, гидрохинон и дигидрохлорид гидразина. Для исследования были взяты частицы золота, образующиеся при добавлении соответствующего восстановителя к раствору тетрахлораурата водорода в этаноле в отсутствие и в присутствии трифенилфосфина ( $\text{PPh}_3$ ). Во всех случаях реакция сопровождалась выпадением осадка, который можно было легко выделить в индивидуальном виде без существенного изменения микроструктуры с целью последующего анализа при помощи твердофазной электронной микроскопии. Исследование морфологии показало, что применение добавки  $\text{PPh}_3$  в процессе восстановления исходного комплекса золота позволяет в ряде случаев заметно уменьшить размер частиц металла (Рисунок 33).



**Рисунок 33.** СЭМ-изображения частиц золота, полученных при восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  боргидридом натрия (А, Б), гидрохиноном (В, Г) и дигидрохлоридом гидразина (Д, Е) в отсутствии (А, В, Д) и присутствии (Б, Г, Е) трифенилфосфина.

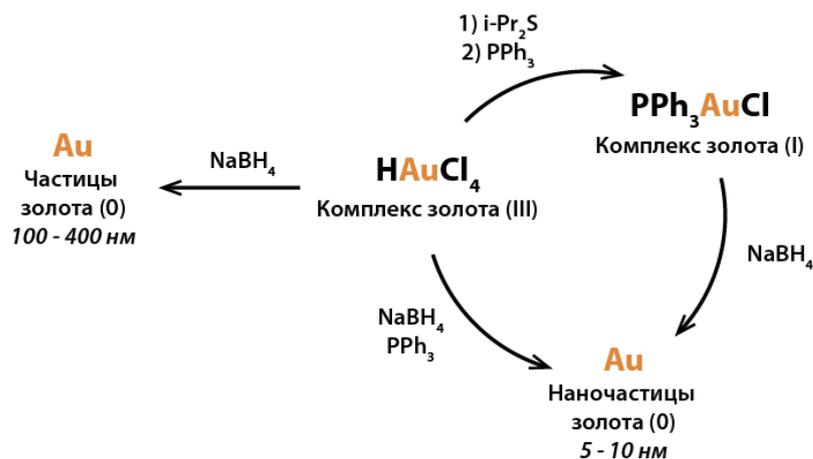
Так, при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия в системе без добавок образовывались достаточно крупные агрегированные кристаллические частицы золота размером порядка 100 – 400 нм, не имеющие специфической формы (Рисунок 33А). В присутствии же фосфинового лиганда размер частиц уменьшался до 5 – 10 нм, а форма становилась более однородной (Рисунок 33Б). Аналогичная ситуация

наблюдалась и в случае гидрохинона. Применение трифенилфосфина позволило уменьшить размер индивидуальных частиц золота от 100 – 300 нм до 50 – 100 нм, а их сферических агрегатов, характерных для обоих случаев, от, в среднем, 1,5 мкм до 600 – 800 нм (Рисунки 33В и 33Г, соответственно). Наименее выражен данный эффект был при восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  дигидрохлоридом гидразина. Сферические частицы диаметром 300 – 600 нм были получены в безлигандной системе (Рисунок 33Д), добавление  $\text{PPh}_3$  в систему не приводило к значительному изменению их размера (Рисунок 33Е). Таким образом, присутствие трифенилфосфина в системе обеспечивало стабилизацию небольших частиц золота за счёт связывания молекул лиганда с активными поверхностными атомами металла. При этом образования молекулярных комплексов золота в реакционной смеси не наблюдалось, а эффект лиганда был наиболее выражен в том случае, когда за счёт большой скорости восстановления металла в растворе быстро достигалась высокая концентрация активных центров. Для того чтобы подтвердить, что наноформа золота является наиболее предпочтительным состоянием исследуемой динамической металлсодержащей системы, был проведён СЭМ-анализ частиц металла (Рисунок 34), полученных при восстановлении комплекса золота(I) с координационно связанным фосфиновым лигандом при помощи наиболее активного из использованных восстановителей –  $\text{NaBH}_4$ .



**Рисунок 34.** СЭМ-изображения частиц золота, полученных в виде осадка (А) и в виде металлического зеркала (Б) при восстановлении  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  боргидридом натрия.

Исходный комплекс  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  был синтезирован из  $\text{HAuCl}_4$  при помощи модифицированной методики, заключающейся в восстановлении тетрахлораурата водорода диизопропил сульфидом с последующим замещением серасодержащего лиганда на  $\text{PPh}_3$ . Восстановление полученного соединения боргидридом натрия приводило к образованию осадка и металлического зеркала (Рисунки 34А и 34Б), которые состояли из частиц размером 5 – 10 нм, идентичных тем, что наблюдались при реакции с комплексом золота (III) в присутствии добавки свободного трифенилфосфина (Рисунок 33Б). На основании полученных данных можно заключить, что динамическая золотосодержащая система действительно способна переходить в одну и ту же устойчивую наноразмерную форму вне зависимости от начального состояния системы металл/лиганд (Рисунок 35).



**Рисунок 35.** Пути получения частиц золота в системе  $[\text{Au}]/\text{PPh}_3/\text{NaBH}_4$ .

Исследование морфологии частиц золота, проведённое при помощи классической сканирующей электронной микроскопии, продемонстрировало эффективность анализа стабильных форм металла с целью установления характера динамических процессов в металл-органических системах в растворе. Кроме того, важным практическим результатом данной части работы стала разработка универсальной методики синтеза частиц золота, имеющих различные формы и размеры, из единого предшественника с

использованием доступных восстановителей, а также широко применяемого в лабораторной практике трифенилфосфина.

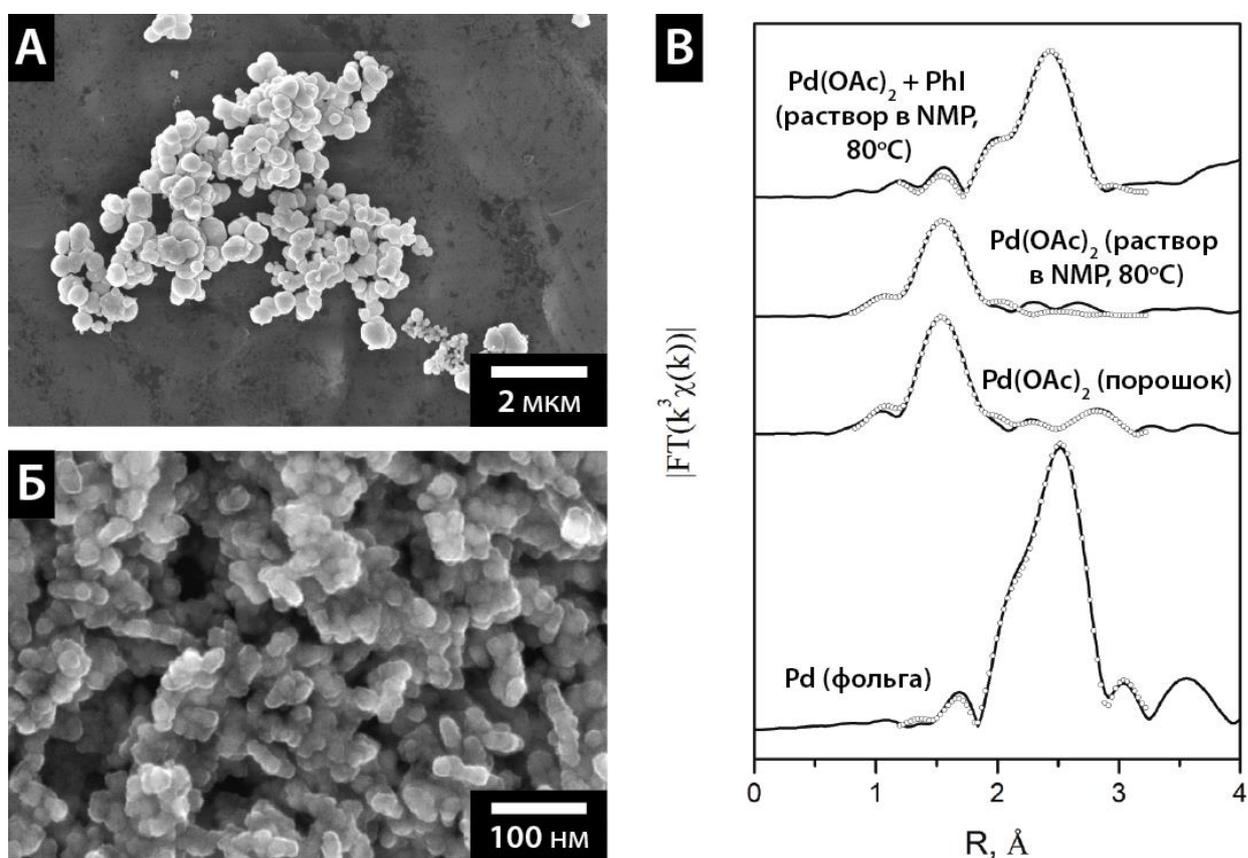
### **3.1.2. Исследование закономерностей формирования частиц палладия в органических реакционных средах**

На следующем этапе работы предложенный подход для анализа динамики золотосодержащих систем был распространён на соединения другого переходного металла – палладия, имеющего большое значение для металлокомплексного катализа. Известно, что простые соли и комплексы палладия, традиционно используемые в качестве предшественников катализаторов, способны генерировать активные металлические частицы в ходе каталитических процессов даже без использования внешних восстановителей. Реакция в таких случаях протекает самопроизвольно или же за счёт взаимодействия с растворителем или субстратами. Если для комплексов Pd(0), таких как трис(дибензилиденацетон)дипалладий ( $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ ) или тетраakis(трифенилфосфин)палладий ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) протекание подобных превращений ожидаемо [230–232], то возможные пути восстановления солей двухвалентного палладия в условиях каталитических превращений являются предметом дискуссии [233]. В настоящей работе в качестве модельной соли металла для исследования был выбран  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , являющийся широко используемым источником палладия в лаборатории. Серия качественных реакций, заключавшихся в нагревании раствора  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в различных растворителях при  $80^\circ\text{C}$  и наблюдении за выпадением осадка палладиевой черни, позволила выбрать подходящий растворитель для проведения дальнейших экспериментов. Для реакции были использованы: ацетонитрил, бензол, диоксан, N,N-диметилформамид и N-метил-2-пирролидон (NMP). Последний из них оказался наиболее оптимальным, поскольку позволял получить внешне устойчивую к агрегации взвесь металлических частиц в жидкости, что указывало на возможность получения требуемой коллоидной системы при простом термическом разложении. Также стоит отметить, что

данный растворитель широко применяется в качестве среды для металл-катализируемых реакций кросс-сочетания в органическом синтезе.

СЭМ-анализ твёрдой фазы полученной палладийсодержащей системы, отделённой при помощи центрифугирования показал, что в результате разложения  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в растворе при умеренном нагревании ( $80^\circ\text{C}$ ) образуются достаточно крупные частицы металла диаметром порядка 200 – 500 нм, которые вследствие своего большого размера близки по свойствам к компактному металлу и не могут рассматриваться в качестве потенциально каталитически активной фазы (Рисунок 36А). В свою очередь, исследование раствора, оставшегося после отделения металла, при помощи метода рентгеноабсорбционной спектроскопии (метод EXAFS) показало, что в жидкой фазе палладий существует преимущественно в виде  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Фурье-образы осцилляций EXAFS К-края палладия для исследуемого раствора и для стандартного порошкообразного образца ацетата палладия были практически идентичны (Рисунок 36В). Межатомное расстояние Pd-O составило 2,02 Å (в порошкообразном стандарте – 2,01 Å), а соответствующее координационное число было равно 3,3 (в порошкообразном стандарте – 4), что указывает на частичную диссоциацию ацетатных групп, вероятно, сопровождающуюся координацией молекул растворителя к палладиевым центрам. Совершенно иная ситуация наблюдалась в присутствии йодбензола – типичного субстрата для реакций Хека, кросс-сочетания и родственных превращений, способного взаимодействовать непосредственно с частицами и комплексами Pd(0) на стадии окислительного присоединения. Добавка данного соединения в реакционную смесь способствовала более эффективному распаду исходной соли и стабилизации небольших частиц палладия в коллоидной форме. Так, в выделенном при помощи центрифугирования осадке с использованием метода СЭМ были зарегистрированы плотно агрегированные частицы размером порядка 20 нм (Рисунок 36Б), которые, по данным рентгеновского микроанализа содержали палладий и йод в соотношении, близком к

эквимольному. На основании анализа результатов EXAFS (Рисунок 36В) для жидкой фазы данной системы был сделан вывод об отсутствии исходного  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в растворе и формировании координационного окружения палладия, состоящего из атомов Pd и I. Межатомные расстояния Pd-Pd и Pd-I при этом составили 2,75 Å и 2,59 Å, а координационные числа – 3,5 и 2,4, соответственно. Анализ органических продуктов реакции  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  с йодбензолом при помощи спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  позволил доказать образование бифенила в реакции в качестве основного органического продукта взаимодействия йодбензола с соединениями палладия в растворе.

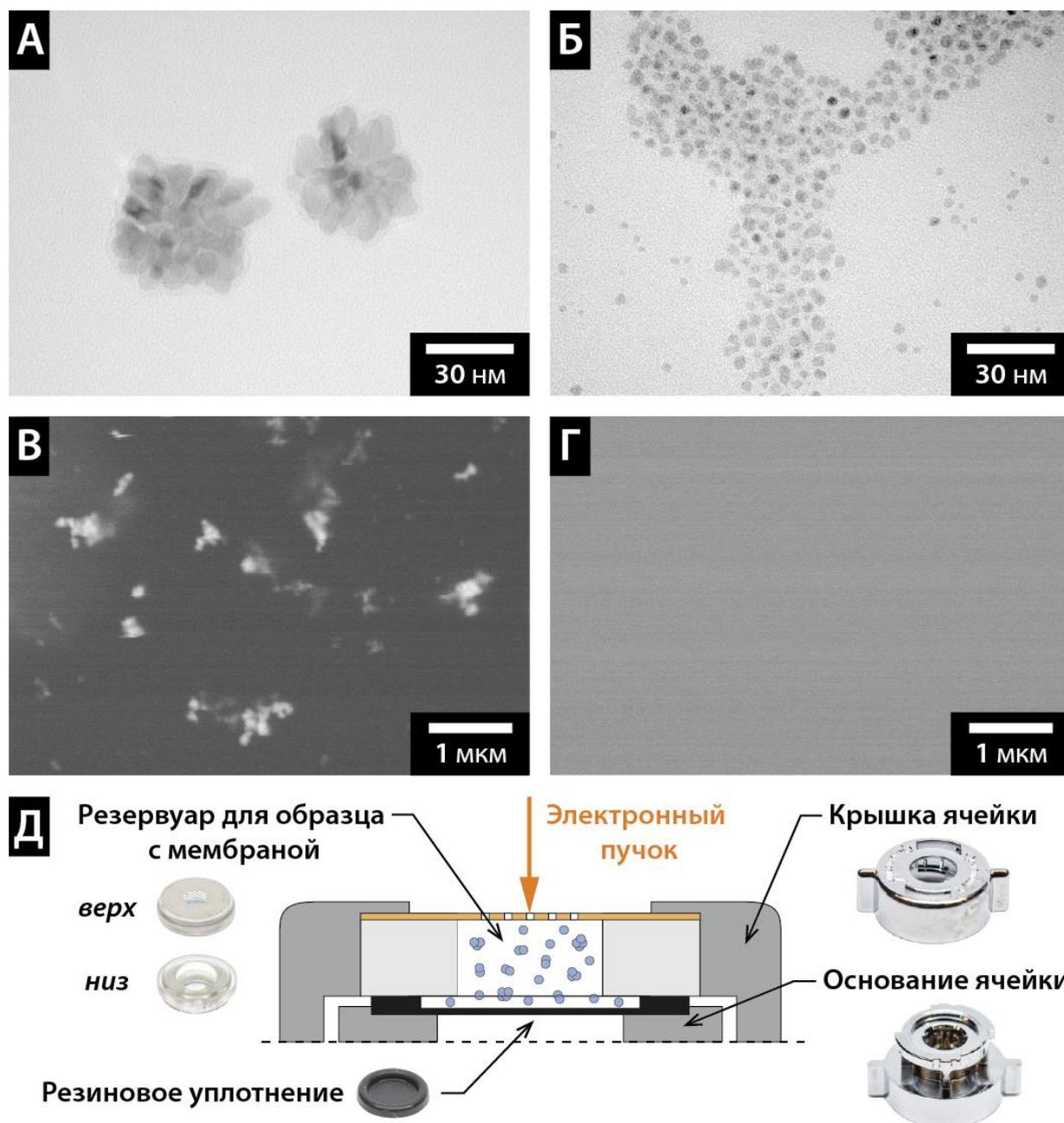


**Рисунок 36.** СЭМ-изображения палладийсодержащих частиц, полученных при термическом разложении  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в растворе в отсутствие (А) и в присутствии (Б) йодбензола. Фурье-образы осцилляций EXAFS К-края палладия для жидких фаз соответствующих реакционных смесей и стандартов – палладиевой фольги и твёрдого  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (В); сплошные линии – экспериментальные данные, кружки – расчётные данные.

Полученные результаты спектральных исследований указывали на сложное строение металлсодержащей фазы в коллоидном растворе, более детальное исследование которого могло быть осуществлено при помощи прямой визуализации частиц с использованием электронной микроскопии. Исследование нативной морфологии таких систем требовало применения специальных подходов, позволяющих сохранить структуру образца в практически неизменном виде в условиях камеры электронного микроскопа. Как было сказано выше, в рамках данной работы был предложен простой и доступный метод стабилизации частиц на углеродных подложках стандартных сеток для ПЭМ. Образцы частиц, осаждённых на сетки, анализировались при помощи просвечивающей электронной микроскопии для получения изображений с максимальным пространственным разрешением (Рисунки 37А и 37Б). В качестве независимого подхода для сравнения и оценки достоверности результатов использовалась техника жидкостной электронной микроскопии (Рисунки 37В и 37Г), которая позволяет анализировать коллоидные растворы в их исходном виде, хотя и является более трудоёмкой и дорогостоящей. Исследование растворов проводили при помощи сканирующей электронной микроскопии в жидкостной ячейке объемом 15 мкл, снабженной проницаемой для электронного пучка мембраной и изолированной от камеры электронного микроскопа за счёт резинового уплотнения (Рисунок 37Д). В качестве объектов для изучения использовали, как описанный выше коллоид, полученный по реакции  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  с йодбензолом, так и раствор, приготовленный в аналогичных условиях, но с добавкой четвертичной алкиламмониевой соли – бромида тетрабутиламмония (ТБАБ) в качестве дополнительного стабилизатора.

Изучение частиц, полученных по реакции между ацетатом палладия и йодбензолом, после осаждения на углеродную подложку показало, что, несмотря на их сложный химический состав, они являются морфологически однородными и представляют собой плотные агрегаты диаметром 30 – 40 нм

с размером индивидуальных частиц 5 – 10 нм (Рисунок 37А). Тонкая структура отдельных частиц в пределах разрешения метода – однородная.



**Рисунок 37.** ПЭМ-изображения стабилизированных на углеродной плёнке палладийсодержащих частиц, полученных по реакции между  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{PhI}$  в NMP при  $80^\circ\text{C}$  отсутствии (А) и в присутствии (Б) ТБАБ. Изображения соответствующих (В и Г) реакционных смесей, полученные методом СЭМ в жидкости. Фотографии деталей и общая схема жидкостной ячейки для СЭМ, демонстрирующие её внутреннее устройство (Д).

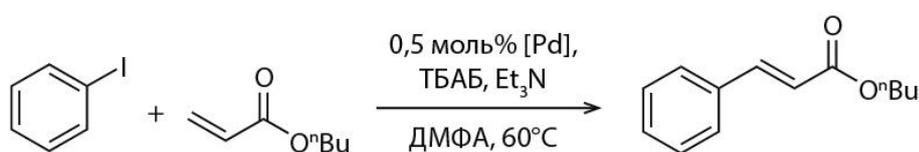
В присутствии бромида тетрабутиламмония также получались структурно однородные частицы размером 2 – 5 нм, однако использование дополнительного стабилизатора заметно подавляло их способность к агрегации, что позволило наблюдать отдельно стоящие частицы даже при достаточно высокой концентрации металла (Рисунок 37Б). В жидкой среде в системе без ТБАБ наблюдалось образование крупных ассоциатов частиц размером до 1 мкм, размер индивидуальных объектов был приблизительно оценен величиной 50 – 100 нм (Рисунок 37В). Относительно низкое разрешение использованного метода не позволило сделать выводы о строении коллоидной системы на наноуровне. В системе с подавлением агрегации электронная микроскопия в жидкостной ячейке оказалась малоинформативна, на доступных масштабах никаких частиц зарегистрировано не было (Рисунок 37Г).

Таким образом, на основании полученных микроскопических и спектральных данных можно сделать вывод, что активация простых солей палладия в каталитических превращениях под действием арилиодидов описывается следующей последовательностью стадий: а) частичное восстановление исходной соли при нагревании в присутствии растворителя с образованием активных центров Pd(0); б) окислительное присоединение арилгалогенида к образовавшимся соединениям нуль-валентного палладия, приводящее к стабилизации активных металлических фрагментов в отношении агрегации и превращения в исходную соль; в) восстановительное элиминирование соответствующего бифенила из двух ArPdI фрагментов, сопровождающееся формированием частично восстановленных палладиевых центров, стабилизированных иодидными лигандами, без образования отдельных металлсодержащих фаз. Результаты наблюдений хорошо согласуются с литературными данными по палладий-катализируемым превращениям с участием арилиодидов и позволяют получить детализированную картину происходящих процесса, как на уровне отдельных молекул, так и на нано-/микромасштабе [234–236].

Методика обнаружения и анализа металлсодержащих частиц, основанная на твердофазной просвечивающей электронной микроскопии, была использована не только для изучения механизма формирования активной палладиевой фазы в простых смесях на основе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , но и для наблюдения подобных процессов в ряде более сложных систем, имеющих большое практическое значение. Так, были изучены закономерности образования частиц из комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми (NHC) лигандами.

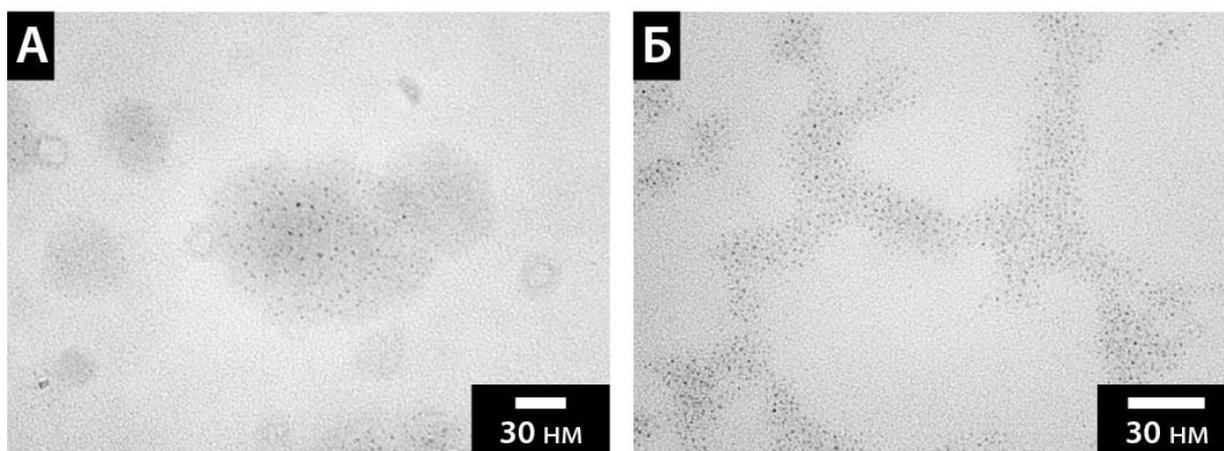
В качестве одной из модельных систем для анализа была взята реакция Хека между йодбензолом и бутилакрилатом в присутствии триэтиламина в качестве основания и бромид тетрабутиламмония в качестве стабилизатора металлсодержащей фазы (Рисунок 38). В роли предшественника катализатора использовали ацетат палладия, превращения которого были подробно изучены на предыдущем этапе работы, а также устойчивый комплекс палладия PEPPSI-типа с N-гетероциклическим карбеновым лигандом. Реакцию проводили в мягких условиях в ДМФА при  $60^\circ\text{C}$ . При помощи просвечивающей электронной микроскопии с использованием процедуры осаждения частиц на подложку была проанализирована морфология наноразмерной металлсодержащей фазы, образовавшейся в обеих реакционных смесях. Результатом активации использованных предшественников катализатора стало формирование в растворе небольших сферических частиц размером порядка 1 – 2 нм (Рисунки 38А и 38Б). Форма и размер наблюдаемых частиц не зависели от природы исходного соединения палладия. В выбранных условиях проведения реакции выход целевого продукта составил 99% за 1 час при использовании  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и 30% за 5 часов при использовании Pd-NHC, что указывает на различные механизмы формирования активных палладиевых центров при идентичной финальной морфологии. Окислительное присоединение арилиодида с последующим элиминированием органических фрагментов и образованием C-C связи было предложено выше, как основной путь образования наноразмерной

палладийсодержащей фазы в случае  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Наблюдаемое сходство в поведении системы  $\text{Pd-NHC}$  позволило выдвинуть предположение об аналогичном механизме её активации с той разницей, что карбеновый  $\text{C}2$ -атом углерода способен принимать непосредственное участие в восстановительном элиминировании, сопровождающемся образованием новой  $\text{C-C}$  связи. Возможность протекания данного процесса была в дальнейшем независимо подтверждена на основании результатов спектральных исследований и квантовохимических расчётов.



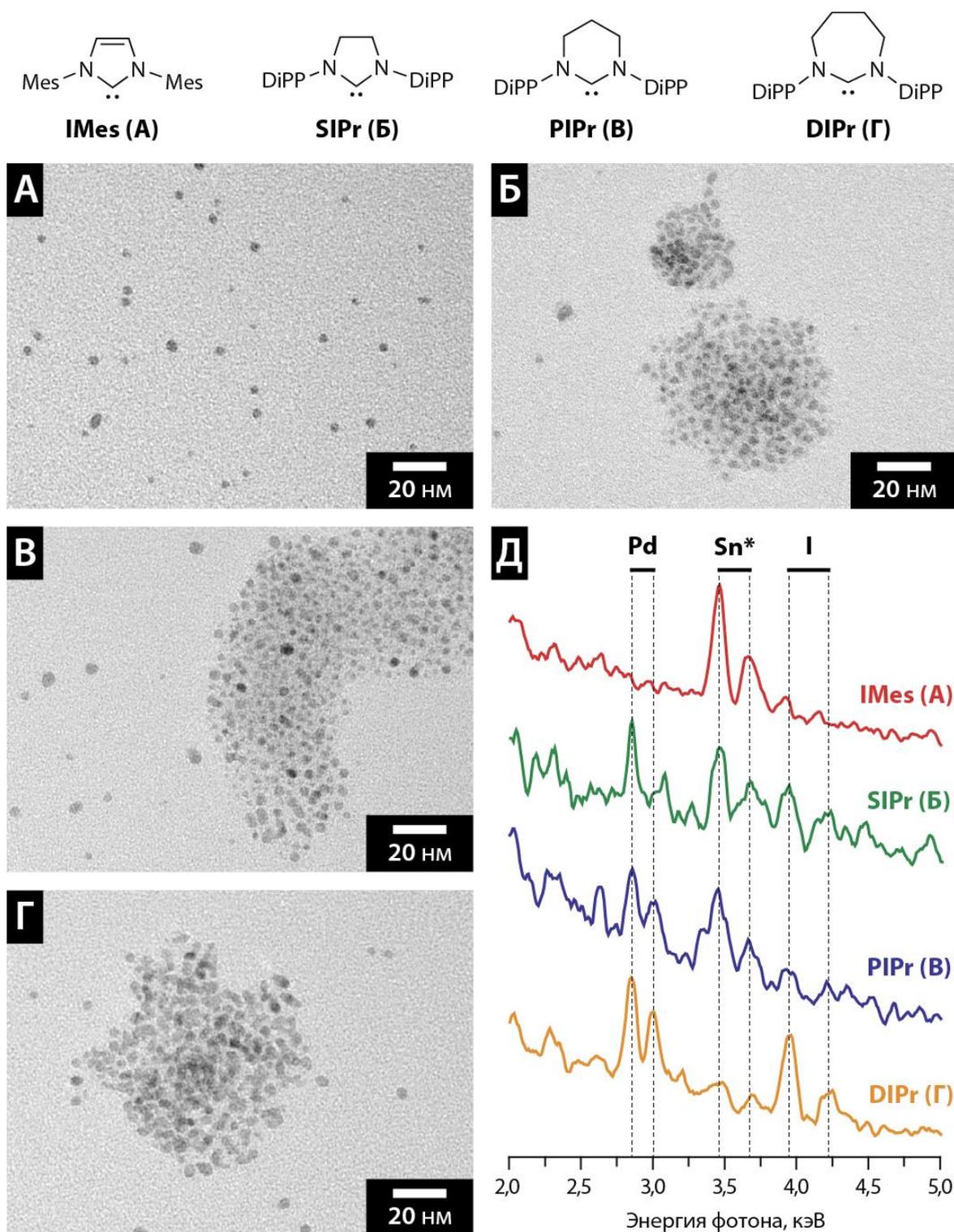
Условия А:  $[\text{Pd}] = \text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 час).

Условия Б:  $[\text{Pd}] = \text{IPrPdI}_2\text{Py}$  (5 часов).



**Рисунок 38.** ПЭМ-изображения палладийсодержащих частиц, осаждённых на углеродную подложку из реакционных смесей для реакции Хека (см. схему) на основе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (А) и  $\text{Pd-NHC}$  (Б). IPr = 1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден.

Общность закономерностей протекания процессов образования наноразмерной металлсодержащей фазы в результате действия йодбензола на комплексы палладия с  $\text{NHC}$ -лигандами в растворе была подтверждена в серии экспериментов по исследованию морфологии и элементного состава частиц, полученных по реакции между комплексами  $(\text{NHC})\text{Pd}(1\text{-Ph-}\eta^3\text{-аллил})\text{Cl}$ , содержащими лиганды различной структуры, и  $\text{PhI}$  (Рисунок 39).



**Рисунок 39.** ПЭМ-изображения палладийсодержащих частиц, осаждённых на углеродную подложку из смесей, полученных при обработке комплекса  $(\text{NHC})\text{Pd}(1\text{-Ph-}\eta^3\text{-аллил})\text{Cl}$  йодбензолом в ДМФА. NHC = IMes (А), SIPr (Б), PIPr (B) или DIPr (Г), структуры NHC-лигандов приведены в верхней части рисунка. Спектры для образцов (А) – (Г) в диапазоне 2 – 5 кэВ, полученные методом рентгеноспектрального микроанализа (Д). На спектрах отмечены положения наиболее интенсивных линий в L-сериях для Pd, Sn и I.

\*Примесь олова в медной сетке, поддерживающей углеродную подложку.

Для анализа методом электронной микроскопии были приготовлены реакционные смеси на основе комплексов Pd-IMes, Pd-SIPr, Pd-PIPr и Pd-DIPr, а также йодбензола. Реакции проводились в среде ДМФА при температуре 100°C. Во всех случаях образовывались устойчивые коллоиды без выпадения достаточного для анализа количества осадка, поэтому для пробоподготовки использовалась методика нанесения на углеродную подложку из раствора, а анализ морфологии осуществляли при помощи метода ПЭМ (Рисунки 39А-Г). Вне зависимости от строения ННС-лиганда, частицы, образовавшиеся в результате реакции с йодбензолом, имели схожую форму и характеризовались средними размерами от 2,5 до 3 нм, максимальный размер частиц при этом не превышал 5 нм. Как и во всех предыдущих случаях, частицы на углеродной подложке показывали склонность к агрегации, за исключением случая Pd-IMes (Рисунок 39), что, вероятно, объясняется более низкой концентрацией наноразмерной фазы в реакционной смеси. Все полученные образцы были дополнительно исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа (Рисунок 39Д) с целью установления элементного состава металлосодержащих частиц. Малый размер частиц и их относительно невысокая концентрация на подложке приводили к тому, что интенсивность целевых сигналов в спектрах была крайне мала и находилась на уровне интенсивности сигналов примесей, например, олова, в небольших количествах присутствующего в медной сетке для ПЭМ. Тем не менее, в случае частиц, полученных из комплекса Pd-DIPr, были надёжно зарегистрированы сигналы, соответствующие спектральным L-сериям палладия и йода. Также палладий был обнаружен в частицах, полученных из комплексов Pd-SIPr, Pd-PIPr, присутствие йода, хоть и менее явно, подтверждалось наличием в спектрах соответствующих низкоинтенсивных сигналов. В образце, полученном из Pd-IMes, концентрация анализируемой фазы была недостаточной для наблюдения целевых сигналов в спектре. Таким образом, на основании данных рентгеноспектрального микроанализа можно сделать вывод об образовании



восстановительного элиминирования соответствующей азолиевой соли  $[\text{Ph-NHC}]\text{I}$ . Частицы  $\text{Pd}(0)$ , образовавшиеся из палладийсодержащего предшественника, вступают в очередную реакцию с йодбензолом с образованием комплекса окислительного присоединения. Элиминирование молекулы бифенила в результате взаимодействия между двумя молекулами комплекса приводит к формированию смешанных наночастиц состава  $\text{PdI}_x$ , которые, вероятно, дополнительно стабилизированы присутствующими в растворе лигандами, добавками (например, ТБАБ) или же самим растворителем. Формально частицы образовавшейся активной фазы  $\text{PdI}_x$  можно представить как координационный полимер, состоящий из фрагментов  $\text{Pd}$ ,  $\text{PdI}$  (в этом случае предполагается наличие дополнительной связи  $\text{Pd-Pd}$ ) и  $\text{PdI}_2$ . Активными каталитическими центрами для реакции Хека при таком рассмотрении являются атомы палладия в низких степенях окисления (0 или +1). Существующие или образующиеся в ходе целевого процесса мостиковые связи через атом йода обеспечивают стабилизацию реакционных центров в структуре наночастиц  $\text{PdI}_x$ . Каталитический цикл для реакции Хека является, по-видимому, традиционным и включает в себя стадии окислительного присоединения арилгалогенида, координации и внедрения алкена, а также  $\beta$ -гидридного элиминирования с образованием целевого продукта и последующим выделением  $\text{HI}$  (Рисунок 40).

Необходимо подчеркнуть, что среди факторов, оказывающих существенное влияние на пути протекания превращений соединений палладия в растворах, сопровождающихся формированием нано- и микрофаз, можно выделить следующие: а) динамическое поведение лигандного окружения металла, возможность генерации новых или же удаления существующих лигандов из реакционной системы в ходе химических превращений; б) существование равновесия  $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})$  в растворе, устанавливающегося под действием реагентов за счёт протекания процессов окислительного присоединения и восстановительного элиминирования; в) наличие в жидкой фазе компонентов (включая растворитель и побочные

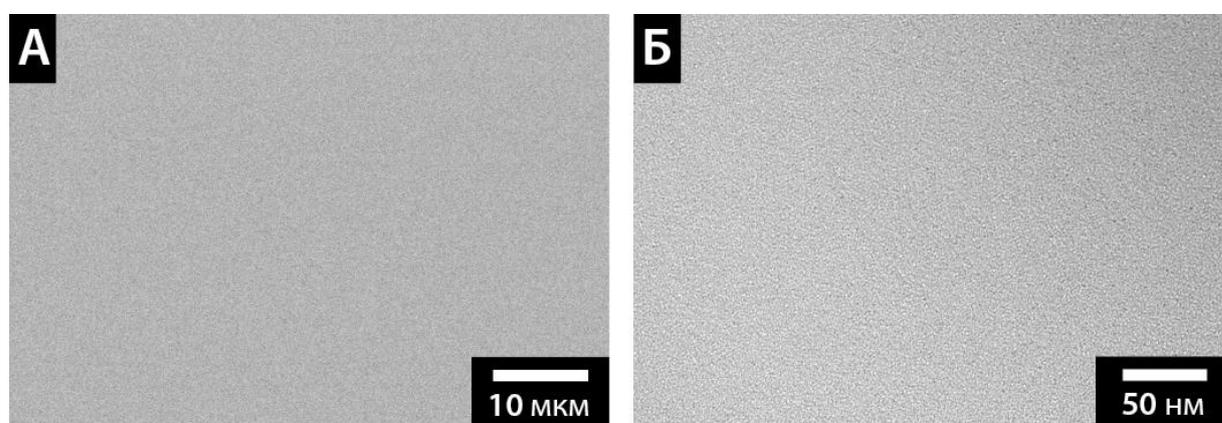
продукты распада исходных соединений) для управления агрегативной устойчивостью получаемых дисперсных систем. Стоит отметить, что описанный характер динамики металлсодержащих каталитических систем хорошо согласуется с положениями концепции «коктейля катализаторов», а приведённые в работе экспериментальные данные могут служить доказательством справедливости данного подхода к описанию эволюции катализаторов в растворе. Результаты, полученные в ходе исследования палладиевых систем на основе ацетата палладия, являются наглядным дополнением к имеющимся литературным данным, базирующимся, в основном, на спектральных измерениях [234–236]. В случае Pd-ННС комплексов были выявлены новые пути превращения данного типа соединений в жидкой фазе в присутствии органических субстратов. На примере изученных многокомпонентных смесей, содержащих палладий в наноразмерной форме, была продемонстрирована эффективность подхода к анализу морфологии частиц в растворе, заключающегося в применении твердофазной просвечивающей электронной микроскопии в комбинации с техникой осаждения и стабилизации частиц на углеродной подложке.

### **3.1.3. Изучение роли микроструктурных эффектов в палладий-катализируемых превращениях в среде ионных жидкостей**

Применение разработанной в рамках настоящего исследования методики анализа динамических каталитических систем при помощи классической твердофазной просвечивающей электронной микроскопии позволило не только зарегистрировать образование наночастиц палладия в реакционной смеси, но и установить, что наноразмерная металлическая фаза в исследованных каталитических превращениях склонна к образованию агрегатов. По всей видимости, катализатор в жидкой реакционной среде может существовать не только в виде равномерно распределённых наночастиц, но и в микрогетерогенной форме. Для изучения данного явления были использованы методы сканирующей и просвечивающей электронной

микроскопии, основанные на применении ионных жидкостей (ИЖ) в качестве среды для анализа. Ионные жидкости являются широко используемым типом неклассических растворителей для проведения жидкофазных каталитических процессов, а устойчивость ИЖ в условиях высокого вакуума позволяет исследовать реакционные смеси на их основе напрямую без дополнительной стабилизации в условиях камеры электронного микроскопа. В рамках настоящей диссертационной работы было установлено, что органические и металл-органические системы на основе ионных жидкостей могут быть успешно исследованы при помощи электронной микроскопии, а многообразие морфологий таких сред на микроуровне определяет их уникальные химические свойства. Особенности разработанного метода, а также результаты его применения для различных систем на основе ионных жидкостей будут подробно описаны в разделе 3.3. Настоящая же глава посвящена исключительно палладиевым каталитическим системам с целью сохранения общей логики повествования.

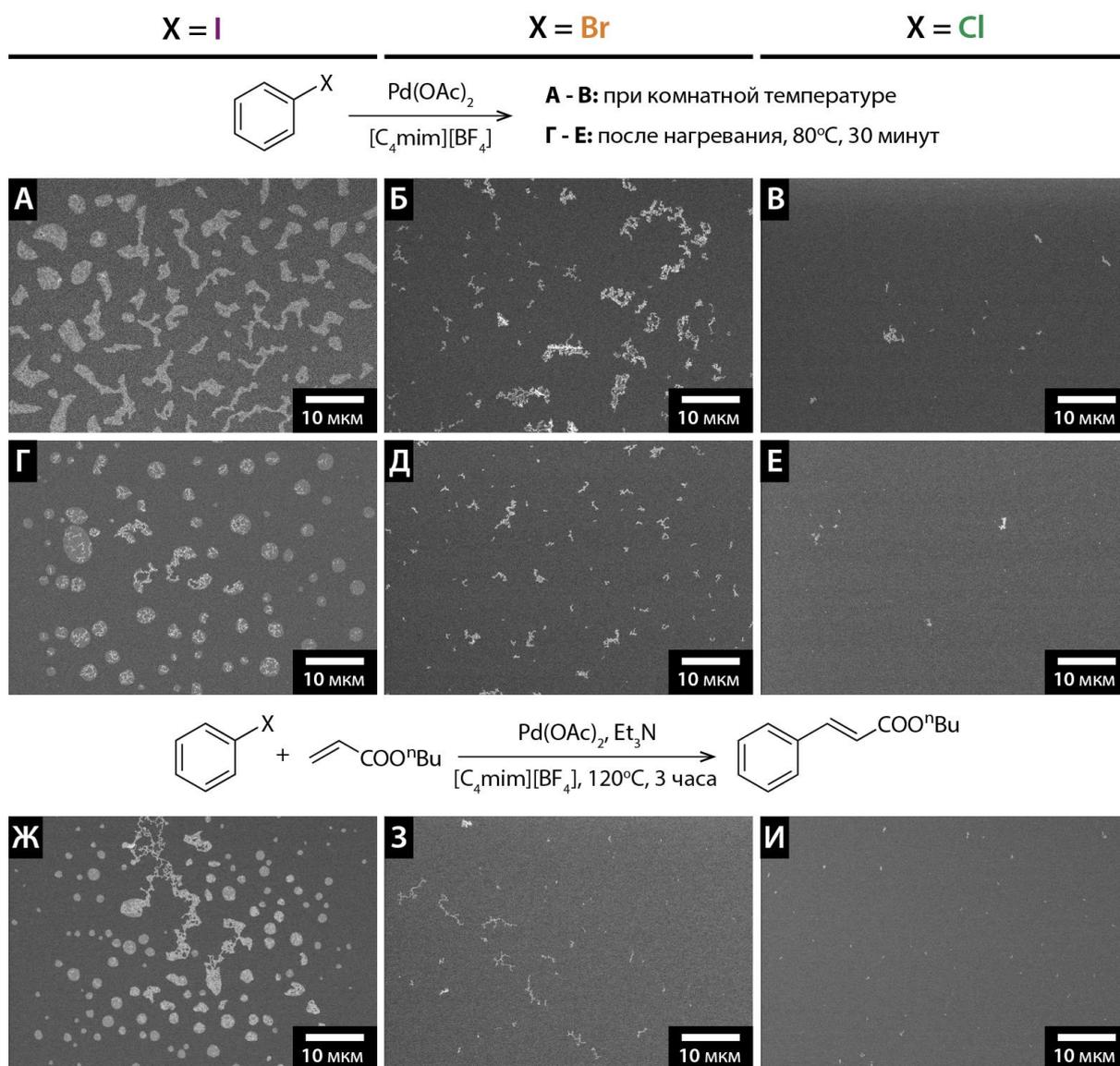
В качестве среды для изучения морфологии и динамики каталитических систем на основе палладия была выбрана широко распространённая ионная жидкость – тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ), которая в чистом виде является полностью гомогенной как для СЭМ, так и для ПЭМ (Рисунок 41).



**Рисунок 41.** Типичные СЭМ (А) и ПЭМ (Б) изображения чистой имидазолиевой ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ .

В роли первоначальных модельных систем для изучения методом электронной микроскопии выступали смеси ацетата палладия и  $[C_4mim][BF_4]$  с различными простейшими арилгалогенидами – PhI, PhBr и PhCl. При помощи метода сканирующей электронной микроскопии было показано, что растворение смеси  $Pd(OAc)_2$  и йодбензола в ионной жидкости приводит к образованию микроструктурированной реакционной среды, состоящей из твердых частиц частично осажденной соли палладия, сосуществующей с ее насыщенным раствором в йодбензоле (Рисунок 42А). Нагревание реакционной смеси при  $80^\circ C$  в течение 30 минут не приводило к потере наблюдаемой микродоменной структуры, а, наоборот, сопровождалось образованием микрокапель жидкости правильной формы и размером примерно 1 – 5 мкм. Внутри каждой из капель имелись плотные твердые включения, по-видимому, частицы палладия или его иодидных комплексов (Рисунок 42Г). Никаких частиц вне микрокапель обнаружено не было. На основании наблюдаемой морфологии был сделан вывод о том, что микрокапли, образованные йодбензолом в среде ионной жидкости, обладают исключительной способностью концентрировать и стабилизировать металлсодержащую фазу. Совершенно иная картина наблюдалась в случае других арилгалогенидов. Бромбензол оказался не способен образовывать жидкие микрокапли в среде на основе  $[C_4mim][BF_4]$ . Вместо этого в модельной системе после смешивания реагентов было обнаружено большое количество твердой фазы, представленной агрегатами размером до 10 мкм (Рисунок 42Б). После нагрева смеси плотность агрегатов уменьшилась, однако признаков образования новой фазы не наблюдалось (Рисунок 42Д). Использование хлорбензола в качестве арилгалогенида привело к практически полному исчезновению микроструктуры обоих образцов реакционной смеси до и после нагревания (Рисунки 42В и 42Е). Вероятно, относительно высокая полярность молекул арилгалогенидов в случае PhBr и PhCl по сравнению с PhI привела к реализации более благоприятного режима

молекулярной растворимости, а не к формированию в жидкой среде микродоменов со сложной структурой.

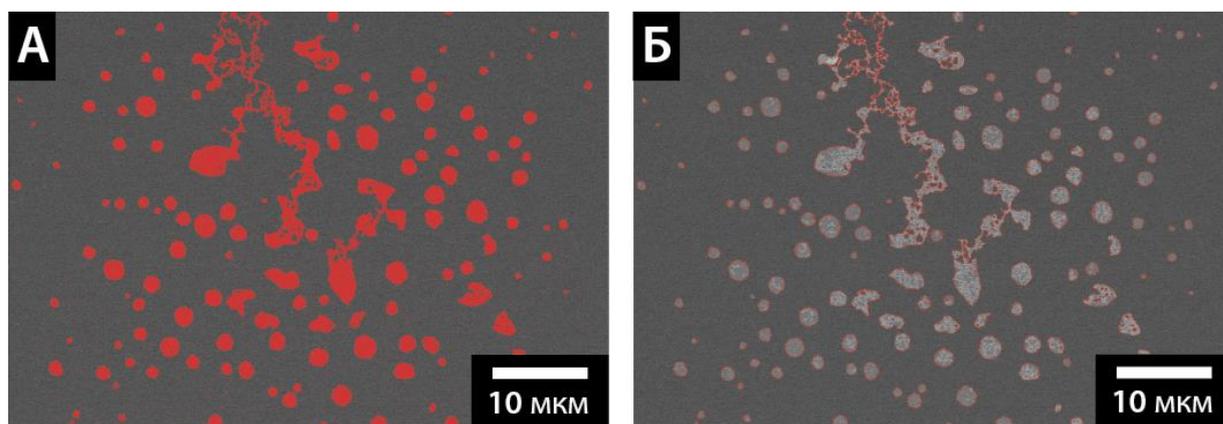


**Рисунок 42.** СЭМ-изображения реакционных смесей в ионной жидкости (ИЖ)  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ , содержащих PhI, PhBr или PhCl: модельные смеси арилгалогенидов с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в ИЖ до реакции (A-B) и после нагрева при  $80^\circ\text{C}$  в течение 30 минут (Г-E), а также соответствующие реакционные смеси для реакции Хека после нагревания при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 часов (Ж-И).

Поведение различных арилгалогенидов в ионной жидкости на микроуровне было исследовано также в реакции Хека с н-бутилакрилатом. Каталитические превращения проводили в относительно жестких условиях при  $120^\circ\text{C}$ , учитывая низкую реакционную способность арилбромидов и

арилхлоридов. В качестве основания использовали триэтиламин, а в качестве источника металла – ацетат палладия (1 моль%). Анализ смесей после реакции с использованием метода СЭМ показал полную воспроизводимость замеченных ранее структурных закономерностей. Жидкие микрокапли с твердыми включениями были обнаружены исключительно в случае йодбензола (Рисунок 42Ж). В реакционной смеси, содержащей бромбензол, наблюдалось небольшое количество твердой фазы (Рисунок 42З), тогда как смесь на основе хлорбензола была практически гомогенной (Рисунок 42И). Целевой продукт арилирования алкена был получен только из йодбензола с выходом, близким к количественному (99%). Примечательно, что высокая реакционная способность йодбензола, хорошо описанная на молекулярном уровне [235,237,238], коррелирует со склонностью этого вещества к образованию жидких микродоменов, которые, по-видимому, представляют собой сложную каталитически активную фазу.

Для количественной оценки содержания микрофазы в каждом образце жидких реакционных смесей площадь, занятая микродоменами или микрочастицами, была отнесена к общей площади СЭМ-изображения (Таблица 1). С целью ускорения процесса обработки данных электронной микроскопии идентификацию микрофазы проводили с использованием полуавтоматического подхода, основанного на алгоритме пороговой сегментации изображения, при которой группы пикселей наиболее высокой яркости были отнесены к микрофазе (Рисунок 43А). Анализ наборов связанных пикселей на бинаризованном изображении позволил очертить границы индивидуальных объектов для последующего расчёта их площади (Рисунок 43Б). Полученные данные были усреднены по нескольким участкам для каждого из образцов. Стоит отметить, что различные аспекты машинного анализа СЭМ-изображений и СЭМ-видеороликов достаточно широко рассматривались в рамках данной диссертационной работы и будут обсуждаться далее в разделе 3.3.



**Рисунок 43.** Экспериментальное СЭМ-изображение (образец с PhI) после процедуры пороговой сегментации (А, красным цветом выделены микродомены) и последующего автоматизированного поиска отдельных объектов на изображении (Б, красным цветом показаны границы объектов).

**Таблица 1.** Типы и относительные площади микрофаз (в % от общей площади СЭМ-изображений, среднее значение для различных точек образца и стандартное отклонение), наблюдаемых в жидкофазных смесях на основе  $[C_4mim][BF_4]$ , ацетата палладия и различных арилгалогенидов.

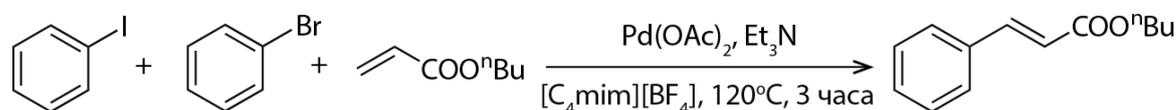
Смесь	Тип и площадь микрофазы		
	$X = I$	$X = Br$	$X = Cl$
Pd(OAc) <sub>2</sub> и PhX в $[C_4mim][BF_4]$ до нагрева (Рисунки 42А-В)	Жидкие капли, наполненные частицами <b>25% (10%)</b>	Крупные агрегаты частиц <b>4,3% (2,1%)</b>	Отдельные частицы и небольшие агрегаты <b>0,5% (0,6%)</b>
Pd(OAc) <sub>2</sub> и PhX в $[C_4mim][BF_4]$ после нагрева (Рисунки 42Г-Е)	Жидкие капли, наполненные частицами <b>19% (14%)</b>	Крупные агрегаты частиц <b>3,3% (4,0%)</b>	Отдельные частицы и небольшие агрегаты <b>&lt;0,1% (0,1%)</b>
Реакционная смесь после реакции Хека с участием PhX (Рисунки 42Ж-И)	Жидкие капли, наполненные частицами <b>17% (6%)</b>	Отдельные частицы и небольшие агрегаты <b>0,2% (0,2%)</b>	Следовое количество частиц <b>&lt;0,1% (&lt;0,1%)</b>

Анализ количественных данных показал, что относительный размер (по занимаемой площади) микродоменной фракции на поверхности жидких

образцов, содержащих йодбензол, был как минимум в 5 раз больше, чем в случае смесей с бромбензолом, и более чем в 50 раз больше, чем в случае смесей с хлорбензолом. В то же время стабильность характерной для йодбензола микрофазы была значительно выше, что выражалось лишь в незначительном отклонении полученных значений площади микродоменов для образцов до и после термической обработки. Следует отметить, что в каждом из образцов наблюдалась некоторая изменчивость морфологии для различных проанализированных участков, что приводило к достаточно высоким расчетным значениям стандартного отклонения, но в целом не влияло на тенденции, наблюдаемые в рядах различных арилгалогенидов (Таблица 1).

Особые свойства йодбензола на микроуровне, обнаруженные в реакции Хека в ионной жидкости, были использованы для увеличения активности каталитической системы в отношении других арилгалогенидов. Взаимное влияние двух типов субстратов было изучено на примере реакции н-бутилакрилата со смесью йодбензола и бромбензола (Таблица 2). Соотношение PhI и PhBr варьировалось от 1:20 до 1:2, каталитическую реакцию проводили при 120°C в ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]. Выход целевого продукта определяли в расчёте на смесь арилгалогенидов, а затем пересчитывали на чистый бромбензол, считая выход из PhI количественным.

**Таблица 2.** Реакция Хека с использованием смесей PhI и PhBr.

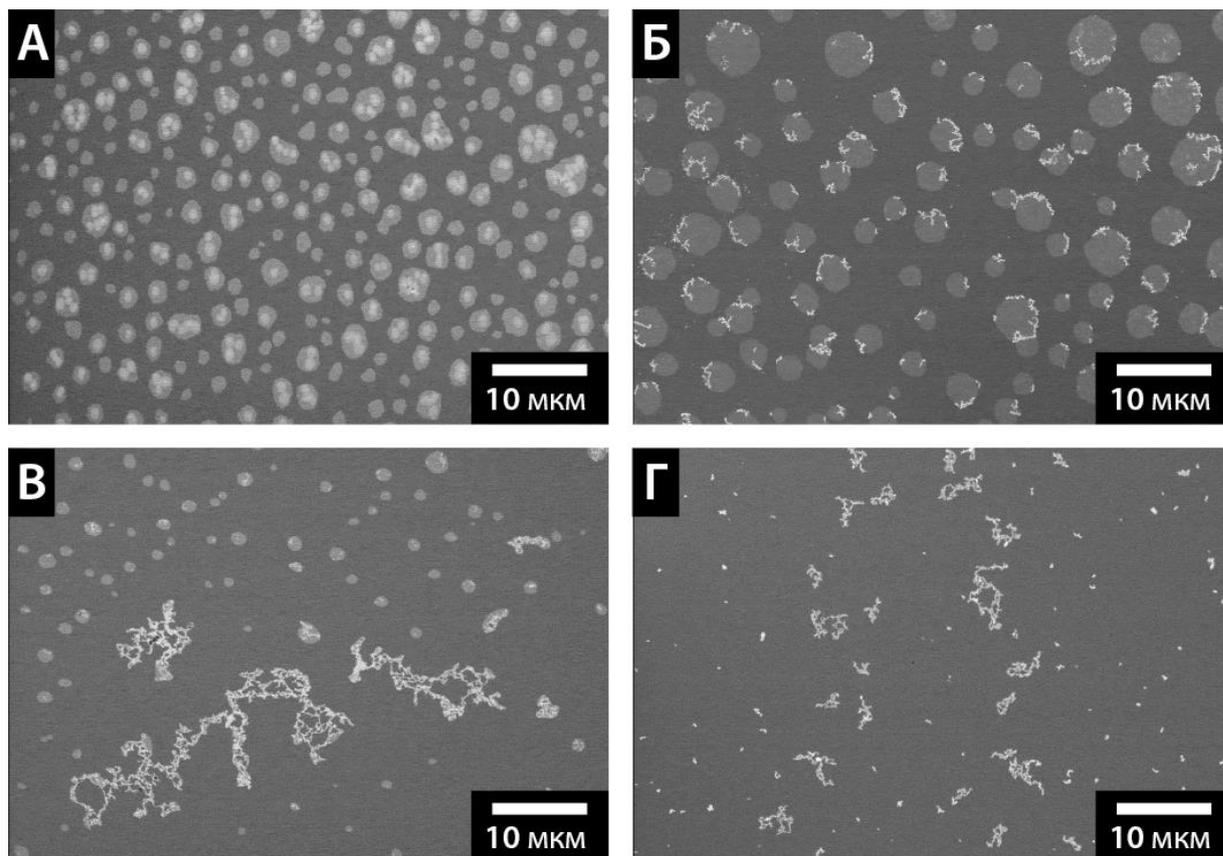


№	Соотношение PhI и PhBr	Выход продукта, % (из смеси PhI и PhBr)	Выход продукта, % (в расчёте на PhBr)
1	0:1	1	1
2	1:20	14	10
3	1:10	55	51
4	1:5	70	64
5	1:2	90	85

Добавление в реакционную смесь даже 5 моль% йодбензола (соотношение 1:20) приводило к образованию палладийсодержащей фазы, способной катализировать реакцию с участием бромбензола, который в чистом виде практически не реагировал с н-бутилакрилатом (Таблица 2, №1). Выход целевого продукта в пересчете на PhBr составил 10% (Таблица 2, №2). Активность катализатора заметно менялась при использовании 10 моль% (соотношение 1:10) добавки йодбензола. Выход н-бутилциннамата увеличился с 14% до 55%, что соответствует примерно 51% конверсии бромбензола (Таблица 2, №3). Дальнейшее увеличение доли йодбензола привело к укреплению наблюдаемых тенденций. Использование соотношения 1:5 между PhI и PhBr позволило вовлечь в превращение 64% бромбензола, а при соотношении 1:2 количество прореагировавшего арилбромида достигало 85% (Таблица 2, №№4-5). Для выявления возможных связей между наблюдаемой реакционной способностью и структурой реакционных смесей на микроуровне все реакционные среды были проанализированы методом жидкофазной сканирующей электронной микроскопии.

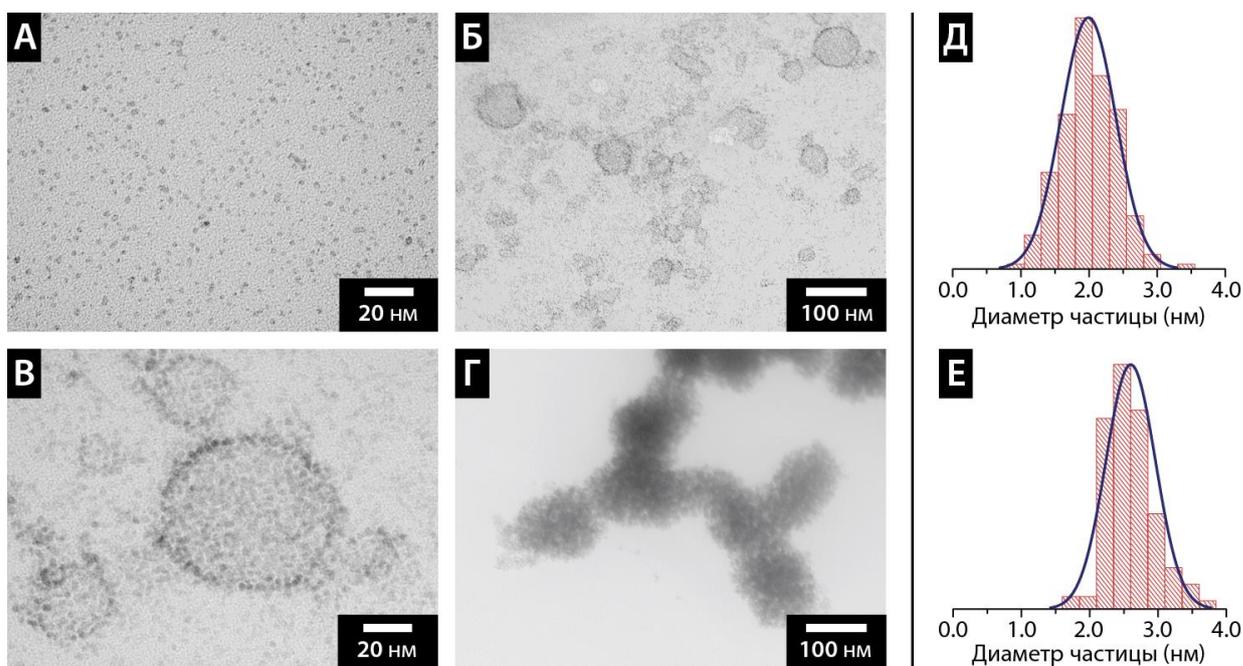
Микродомены в жидкофазных реакционных смесях проявлялись на СЭМ-изображениях в виде микрокапель диаметром примерно от 1 мкм до 5 мкм. Заметное количество микрофазы было обнаружено в случае низкой и умеренной конверсии арилгалогенидов (Рисунки 44А и 44Б), по мере расходования субстрата в смешанной системе размер капель сначала уменьшался примерно до 1-2 мкм (Рисунок 44В), а затем данный тип морфологии практически полностью исчезал (Рисунок 44Г). Примечательно, что твердые включения в микрокаплях для каталитической системы с наименьшей активностью по отношению к бромбензолу (Рисунок 44А) напоминали по структуре непрореагировавший предшественник катализатора в йодбензоле (см. Рисунок 42А), тогда как в остальных системах наблюдаемые частицы (Рисунки 44Б-Г), по-видимому, соответствовали металлической фазе. Во всех системах, где присутствовала

микродоменная структура, твердая фаза была связана с каплями жидкости. Таким образом, можно заключить, что, несмотря на пониженную стабильность микрофаз в смешанных системах по сравнению со смесями на основе чистого йодбензола, активация катализатора, вероятнее всего, происходит в микродоменах, что особенно заметно при умеренной конверсии субстратов порядка 55% (Рисунок 44Б). (Рисунок 44).



**Рисунок 44.** СЭМ-изображения реакционных смесей для реакции Хека в ионной жидкости  $[C_4mim][BF_4]$  с использованием смесей йодбензол/бромбензол в соотношении 1:20 (А), 1:10 (Б), 1:5 (В) и 1:2 (Г).

Микродомены, образованные йодбензолом в  $[C_4mim][BF_4]$ , стабильны в каталитических условиях и, как показывают результаты экспериментов, обладают высоким сродством по отношению к соединениям палладия. Для дополнительного подтверждения результатов СЭМ-наблюдений реакцию между палладием и микрокаплями йодбензола изучали на наноуровне с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 45).



**Рисунок 45.** ПЭМ-изображения частиц палладия в среде  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  до обработки йодбензолом (А), а также после реакции с йодбензолом при комнатной температуре (Б, В) и при  $100^\circ\text{C}$  (Г). Гистограммы распределения диаметров частиц палладия в ИЖ до (Д) и после (Е) реакции с йодбензолом при комнатной температуре.

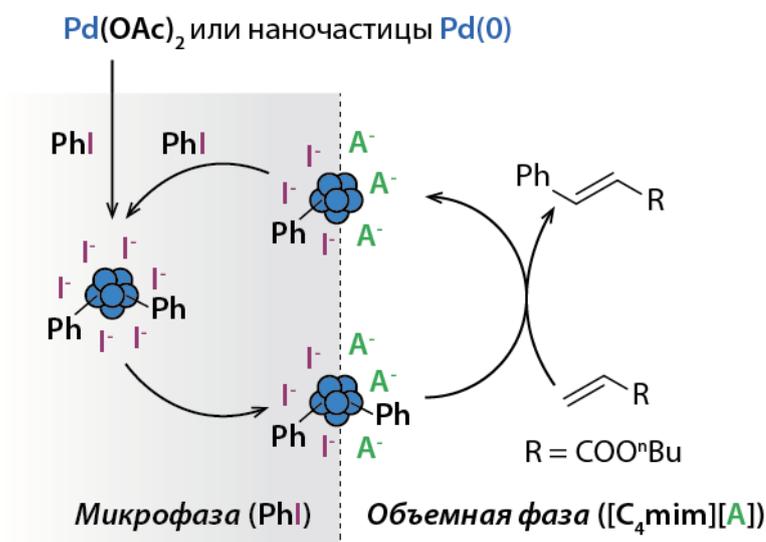
Палладий вводили в жидкую фазу в виде наночастиц с использованием метода магнетронного распыления, что позволило исключить влияние возможных примесей на наблюдаемую морфологию системы. Металл распыляли из мишени (фольги) непосредственно в ионную жидкость  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ . Полученные частицы имели относительно небольшой размер 1 – 3 нм и характеризовались полным отсутствием агрегации (Рисунки 45А и 45Д). Морфология системы существенно изменялась при добавлении йодбензола. При комнатной температуре в реакционной смеси наблюдалось незначительное увеличение размера частиц до 2 – 3 нм, а также агрегация отдельных частиц с образованием мицеллоподобных структур размером до 75 нм (Рисунки 45Б-В и 45Е). Вероятно, металлические частицы захватывались небольшими каплями йодбензола и частично окислялись с образованием иодида палладия, что способствовало дополнительному связыванию металла в виде полимерных комплексов. Образование плотной

оболочки на границах между микрокаплями и окружающей ионной жидкостью, вероятно, можно объяснить разрушением иодидных комплексов при контакте со средой, с одной стороны, обедненной йодбензолом, а с другой, содержащей высокую концентрацию ионов, которые могут участвовать в реакциях обмена, приводящих к отрыву иодид-анионов, высвобождению атомов палладия и связыванию последних с растущей рядом металлической наночастицей. Агрегация становилась еще более выраженной при нагревании реакционной смеси при 100°C в течение 1 часа. Вся металлосодержащая фаза после завершения процесса состояла из частиц размером 2 – 3 нм, образывавших крупные глобулярные структуры диаметром более 100 нм (Рисунок 45Г).

Следует отметить, что все исследованные образцы были стабильны под электронным пучком в условиях ПЭМ-анализа. Полученные данные электронной микроскопии подтвердили высокое сродство между палладийсодержащими частицами и микродоменами, образованными йодбензолом в ионной жидкости.

В результате наблюдений, проведенных при помощи метода ПЭМ, было показано, что ионная жидкость не только способствует формированию жидких микродоменов определенной морфологии, но и участвует в реакции с частицами палладия на межфазных границах, вероятно, по механизму ионного обмена. С учетом обоих этих факторов можно предположить, что природа ионной жидкости определяет как структуру органической фазы реакционной смеси на микроуровне, так и структуру металлических центров в системе. Внутри микродоменов более вероятным представляется существование смешанных частиц металл/иодид, образующихся в результате окислительного присоединения арилгалогенида к палладию. Диффузия таких частиц к межфазным границам или же полный их выход из микродоменов приводит к обмену иодид-анионов на слабо координирующиеся тетрафторборат-анионы, сопровождающемуся формированием катионных

палладиевых центров, которые способны проявлять высокую каталитическую активность в рассматриваемой реакции Хека (Рисунок 46).



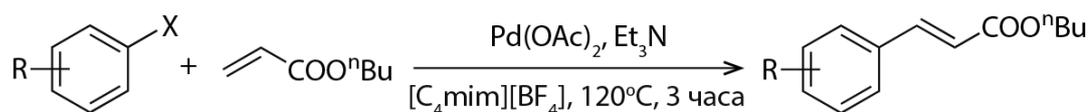
**Рисунок 46.** Обобщённая схема превращений палладийсодержащих частиц в микроструктурированной реакционной смеси для реакции Хека в среде ионной жидкости ( $A = BF_4$ ).

С целью расширения круга проанализированных систем в модельную каталитическую систему были введен трифенилфосфин. Кроме того, в качестве среды была использована соль тетраалкилфосфония. Реакцию Хека с йодбензолом проводили с использованием смеси  $Pd(OAc)_2/PPh_3$  (4 эквивалента фосфина по отношению к Pd) или же в присутствии фосфинового комплекса  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ . В обоих случаях добавление лигандов в систему привело к исчезновению жидких микрокапель. Несмотря на это, выход целевого продукта составил 90% в первом случае и 99% во втором. Катализируемая ацетатом палладия реакция между йодбензолом и н-бутилакрилатом в среде  $[C_4mim][BF_4]/[Bu_4P][Br]$  (1:1 по массе) не привела к образованию н-бутилциннамата. Жидкая микрофаза в системе также не наблюдалась.

Результаты проведенных экспериментов показали, что образование микрофаз в средах на основе ионных жидкостей зависит от многих факторов, таких как свойства молекул, образующих микрофазу (например,

растворимость или полярность), возможность эффективного захвата металлических частиц в конкуренции с другими лигандами, динамическая стабильности микрофазы по мере расходования образующего ее компонента. Подобное сложное поведение каталитических систем наблюдалось в реакции с различными замещенными арилгалогенидами, проведенной с целью определения степени влияния электронной структуры молекул субстрата на наблюдаемую реакционную способность. Оказалось, что вне зависимости от природы заместителя в ароматическом кольце (за исключением *n*-нитробромбензола) реакционная способность арилгалогенида определяется только природой галогена (Таблица 3).

**Таблица 3.** Выходы продуктов в реакции Хека между *n*-бутилакрилатом и различными арилгалогенидами; краткое описание морфологии соответствующих реакционных смесей.

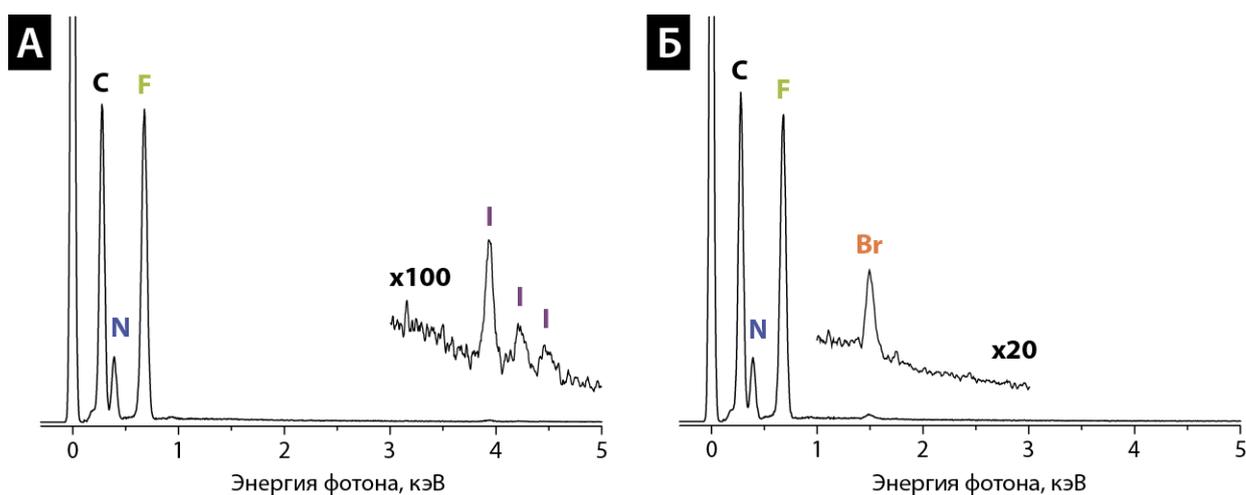


№	X	R	Выход продукта, %	Морфология микрофазы в реакционной смеси
1	I	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	96	Твёрдые агрегаты
2		<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	99	Отдельные капли
3		<i>n</i> -CF <sub>3</sub>	99	Протяжённые плёнки
4		<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	97	Отдельные капли с включениями
5	Br	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	27	Отдельные капли
6		<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	29	Отдельные твёрдые частицы
7		<i>m,m</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34	Отдельные капли с включениями
8		<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	66	Твёрдые агрегаты

Использование арилиодидов как с донорными, так и с акцепторными заместителями приводило к образованию соответствующего циннамата с выходом от 96 до 99% (Таблица 3, №№1-4). Для арилбромидов выход продукта находился в диапазоне 27-34% для субстратов с *n*-CH<sub>3</sub>-, *o*-OCH<sub>3</sub>- или *m,m*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-замещенными ароматическими кольцами (Таблица 3, №№5-7) и 66% для субстрата с *n*-NO<sub>2</sub>-замещенным ароматическим кольцом (Таблица

3, №8). Морфология реакционных сред варьировалась в широком диапазоне от небольших твердых агрегатов до крупных жидких капель или протяженных пленок (Таблица 3).

Два образца, содержащие наибольшее количество жидкой или твердой микрофазы, были проанализированы методом рентгеноспектрального микроанализа с целью определения возможности установления состава микрофаз этих двух типов. В качестве примера среды с жидкими микродоменами взята реакционная смесь после реакции Хека с *n*-(трифторметил)йодбензолом (Рисунок 47А). Твердую микрофазу исследовали на примере реакционной смеси после реакции с *n*-нитробромбензолом (Рисунок 47Б).



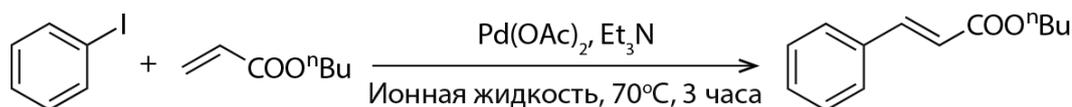
**Рисунок 47.** Спектры образцов реакционной смеси для Pd-катализируемой реакции Хека с участием *n*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I (А) и *n*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br (Б) в [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] в диапазоне 0 – 5 кэВ, полученные методом рентгеноспектрального микроанализа.

В обоих случаях основные линии в спектрах соответствовали атомам углерода, азота и фтора, являющимся составными элементами ионной жидкости. Арилгалогениды проявлялись в спектрах в виде малоинтенсивных линий, соответствующих атомам йода или брома, соответственно. Палладий не был обнаружен в образцах из-за очень низкой концентрации. Стоит отдельно отметить, что малый размер области взаимодействия микрофазы с

электронным пучком, а также низкая устойчивость микрофазы к длительному экспонированию не позволили произвести элементное картирование и локализовать выбранные компоненты смеси в микроструктурированной жидкофазной среде.

На следующем этапе исследования была проведена модельная реакция Хека между йодбензолом и н-бутилакрилатом в различных ионных жидкостях (Таблица 4). Поскольку в качестве субстрата использовался реакционноспособный йодбензол, температура процесса была снижена до 70°C. Искомый продукт арилирования алкена был получен практически во всех случаях с выходами от 39 до 99% (Таблица 4, №№2-8), за исключением реакции в [C<sub>4</sub>mim][OAc] (Таблица 4, №1), что, вероятно, можно объяснить склонностью этой ионной жидкости к разложению с образованием уксусной кислоты, отравляющей каталитическую систему, или же негативным влиянием большого избытка ацетат-анионов на скорость разложения/диссоциации Pd(OAc)<sub>2</sub>.

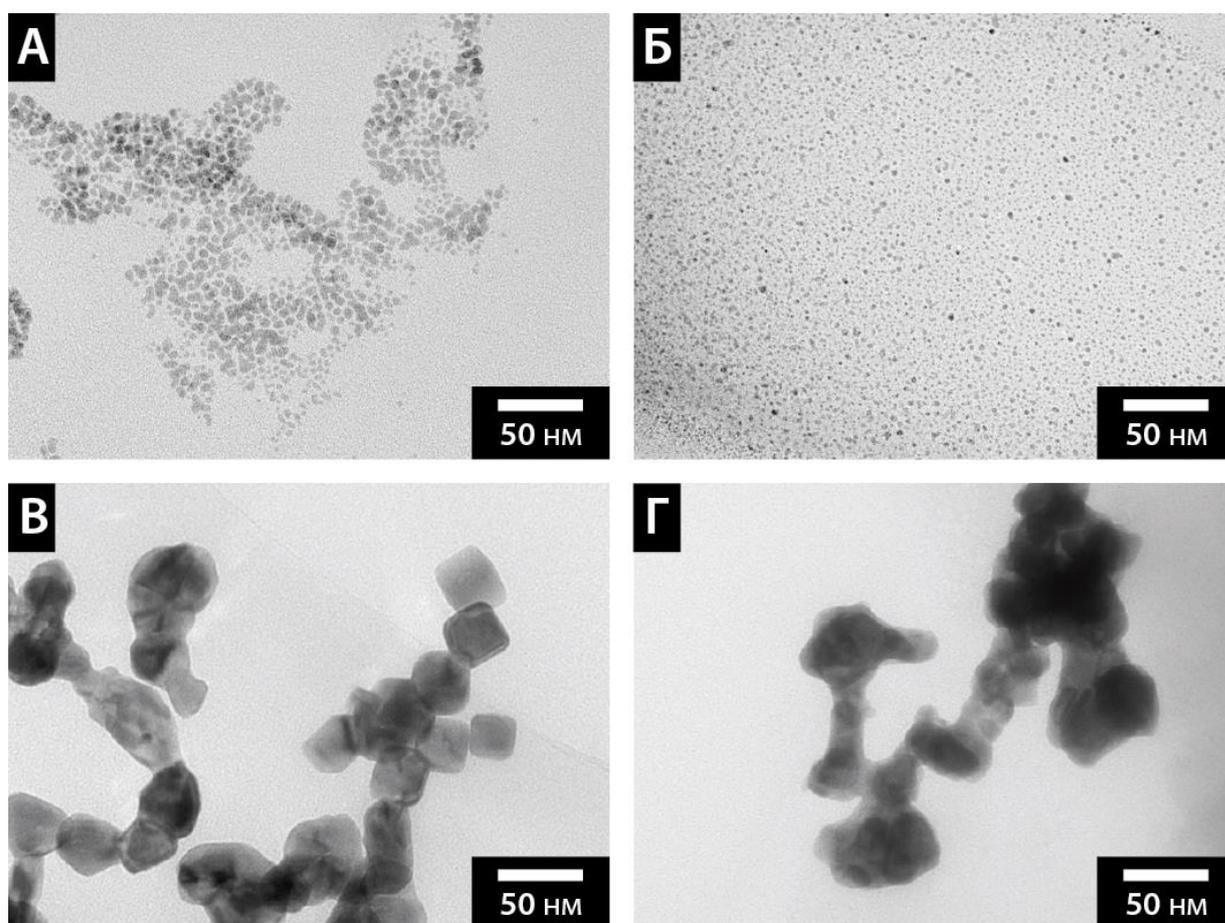
**Таблица 4.** Реакция Хека между н-бутилакрилатом и йодбензолом в различных ионных жидкостях.



№	Ионная жидкость	Выход продукта, %
1	[C <sub>4</sub> mim][OAc]	0
2	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	39
3	[C <sub>4</sub> mim][HSO <sub>4</sub> ]	65
4	[C <sub>4</sub> mim][OTf]	69
5	[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	92
6	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99
7	[C <sub>4</sub> mim][Cl]	98
8	[C <sub>4</sub> mim][Br]	99

Для того, чтобы проследить корреляции между природой ионной жидкости, структурой жидких реакционных смесей на нано- и

микромасштабе и наблюдаемой активностью частиц палладия, несколько каталитических систем, демонстрирующих заметные различия в активности, были проанализированы при помощи электронной микроскопии. Просвечивающая электронная микроскопия позволила определить морфологию палладийсодержащей наноразмерной фазы, которая была представлена несколькими заметно различающимися типами частиц (Рисунок 48).



**Рисунок 48.** ПЭМ-изображения реакционных смесей для реакции Хека в  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  (А),  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HSO}_4]$  (Б),  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OTf}]$  (В) и  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (Г) после нагревания при  $70^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

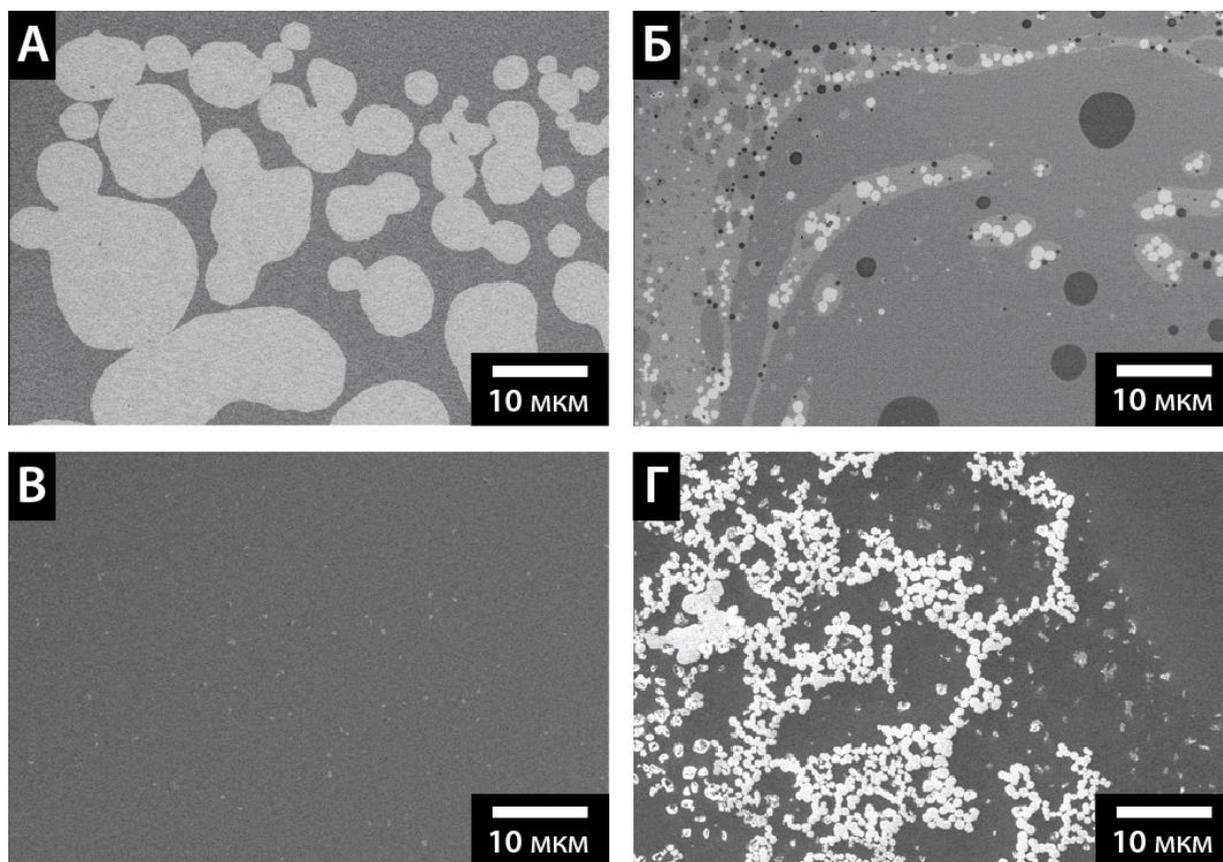
Одним из таких типов были небольшие наночастицы. Эта форма металлического палладия была обнаружена, например, в случае тетрафторборатной или гидросульфатной ионной жидкости. В первом случае частицы были заметно агрегированы и имели выраженные отклонения от

сферической формы, их размер при этом составлял от 2 до 6 нанометров (Рисунок 48А). Во втором случае частицы характеризовались более правильной формой, полным отсутствием агрегации и размером от 1 до 3 нанометров (Рисунок 48Б). Другой тип металлической фазы, обнаруженный в реакционных смесях, представлял собой частицы размером примерно 20-50 нанометров с высокой степенью кристалличности, которые в некоторых случаях образовывали протяженные сростки (Рисунки 48В и 48Г).

Следует отметить, что подобные крупные частицы, по-видимому, не являлись изначально образовавшейся палладийсодержащей фазой в системе, а служили конечной точкой агрегации малых кластеров или отдельных атомов палладия. На это указывала высокая кристалличность частиц, свидетельствующая об их медленном росте при высвобождении и захвате мелких частиц палладия, а не о быстром самопроизвольном осаждении. Высокая активность соответствующих каталитических систем (Таблица 4, №№4 и 6) также подтверждает гипотезу об образовании в жидкой среде заметного количества лабильных металлических кластеров или отдельных атомов палладия. Таким образом, хорошо видно, что исследуемые каталитические системы функционировали в двух режимах: в режиме стабилизированных наночастиц и в режиме подвижных субнаноразмерных частиц, причем именно второй режим обеспечивал высокую скорость процесса, хотя и приводил к образованию неактивной фазы по механизму Оствальдовского созревания.

Для наблюдения жидких микродоменов в исследованных каталитических системах использовали метод сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 49). Проведённый СЭМ-анализ позволил пронаблюдать различия в микроструктуре реакционных сред для серии ионных жидкостей в условиях реакции Хека. Ионные жидкости, которые способствовали образованию стабильных наночастиц, на микроуровне имели ярко выраженную микродоменную структуру, представленную каплями жидкости размером от примерно 1 мкм до нескольких десятков микрометров

или же сплошными жидкими плёнками (Рисунки 49А и 49Б). В других случаях наблюдалось образование либо почти полностью гомогенной системы (Рисунок 49В), либо же сложной смеси, состоящей из большого количества твердых частиц (Рисунок 49Г).



**Рисунок 49.** СЭМ-изображения реакционных смесей для реакции Хека в  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  (А),  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HSO}_4]$  (Б),  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OTf}]$  (В) и  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (Г) после нагревания при  $70^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

Структурная информация, полученная методом электронной микроскопии, и наблюдаемая разница в каталитической активности для систем с различными ионными жидкостями, в целом, согласуются с результатами описанных выше наблюдений, однако замена аниона в ионной жидкости, по всей видимости, приводит не только к изменению морфологии реакционной смеси на микроуровне, но также влияет на полноту и скорость реакции ионного обмена с участием палладийсодержащих наночастиц, а также на стабильность самой ионной жидкости в условиях каталитической

реакции. В связи с этим, стоит отметить, что при анализе зависимости активности катализатора от морфологии системы следует ориентироваться на результаты для ионной жидкости с одним и тем же анионом.

Комплексное исследование, проведённое при помощи электронной микроскопии и ряда спектроскопических методов, наглядно продемонстрировало, что процесс формирования наноразмерной металлсодержащей фазы в растворе не ограничивается лишь стадией восстановления исходной соли или комплекса переходного металла, а включает в себя целый ряд явлений, происходящих при взаимодействии металлических центров с лигандами и/или субстратами. Так, контроль морфологии частиц нуль-валентного металла в жидкофазных системах на основе соединений золота может эффективно осуществляться с использованием фосфиновых лигандов. Применение добавки трифенилфосфина или же использование заранее синтезированного комплекса золота с фосфиновым лигандом в качестве предшественника является надёжным методом получения наночастиц золота, позволяющим предотвратить их агрегацию в процессе синтеза. В случае жидкофазных металл-органических систем на основе палладия было показано, что в типичных условиях каталитических реакций образования связей углерод-углерод основную стабилизирующую роль играет арилгалогенид. Применение арилиодидов, в частности йодбензола, в качестве субстратов позволяет получать *in situ* каталитически активные наночастицы, в которых палладиевые центры стабилизированы атомами йода. Такие частицы не только отвечают за высокую реакционную способность арилиодидов, но и могут быть использованы для активации менее активных арилбромидов. Кроме того, было показано, что эффект арилгалогенида может проявляться и на микроуровне, благодаря формированию в реакционной среде сложной металлсодержащей фазы, представляющей из себя жидкие обогащённые субстратом микрокапли, которые способны концентрировать и стабилизировать каталитически активные палладиевые частицы.

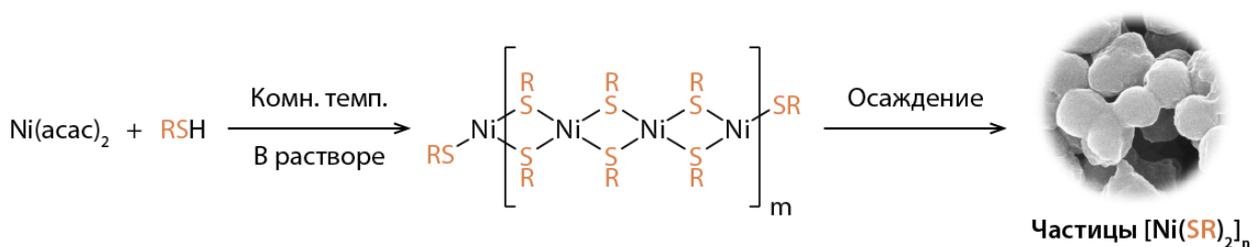
## **3.2. Изучение эволюции тиолятов переходных металлов в каталитических реакциях образования связей углерод-сера**

Превращения в металл-органических системах, в которых центральная роль отведена кластерам или же наночастицам металлов, традиционно рассматриваются как классический пример динамических процессов в металлокомплексном катализе. Механизмы формирования каталитически активной фазы носят общий характер для широкого круга реакций образования связей углерод-углерод, таких как реакция Хека, рассмотренная в предыдущей главе, и реакции кросс-сочетания [239–242]. Перенос изученных закономерностей на реакции образования связей углерод-гетероатом, в частности углерод-сера, зачастую используется в научной литературе для описания природы каталитически активных частиц [243–246]. Тем не менее, в ряде работ указывается, что отличительной чертой серасодержащих нуклеофилов, влияющей на пути формирования активной фазы в палладий- и никель-катализируемых реакциях функционализации кратных С-С связей, является склонность к образованию нано- и микрочастиц устойчивых координационных полимеров, в которых атомы металла связаны через мостиковые атомы серы [247,248]. Таким образом, наиболее полное описание динамических процессов в каталитических системах, используемых для создания связей углерод-сера, должно включать в себя рассмотрение возможных путей образования и превращения подобных мостиковых комплексов. В данной части диссертационного исследования с использованием электронной микроскопии в качестве основного метода исследования были изучены свойства серасодержащих координационных полимеров – тиолятов никеля и меди и была установлена их роль в реакциях кросс-сочетания углерод-сера.

### **3.2.1. Синтез и изучение строения частиц тиолятов никеля**

Все использованные в работе тиоляты никеля (если не оговорено отдельно) были синтезированы по реакции обмена между ацетилацетонатом

никеля и соответствующим тиолом в растворе. Реакции протекали при комнатной температуре и проходили в два основных этапа: а) мгновенное замещение ацетилацетонатных лигандов при добавлении тиола к раствору никелевого предшественника с образованием растворимых тиолятных комплексов; б) относительно медленное (обычно от нескольких минут до нескольких дней в редких случаях) формирование частиц координационных полимеров в виде отдельной фазы (Рисунок 50).



**Рисунок 50.** Двухстадийный процесс образования частиц тиолятов никеля.

В ходе оптимизации условий получения тиолятов никеля было проведено варьирование соотношения ацетилацетоната никеля и тиола, а также природы используемого растворителя. В качестве модельного тиола использовался доступный и удобный в обращении *para*-хлортиофенол (Таблица 5). Реакция, как со стехиометрическим количеством тиола (Таблица 5, №1), так и с его избытком (Таблица 5, №№2-3) в хлористом метиле привела к образованию продукта реакции в заметных количествах, однако необходимым условием получения тиолята с выходом более 90% было использование, по меньшей мере, 1,5-кратного избытка серасодержащего соединения по отношению к стехиометрическому. Точка  $\text{Ni}(\text{acac})_2:\text{RSH} = 1:5$  использовалась для дальнейшей оптимизации, поскольку использование такого избытка тиола, с одной стороны, позволяло получить целевой комплекс в модельной реакции с практически количественным выходом (95%), а, с другой стороны, обеспечивало запас по концентрации реагента для дальнейшего варьирования условий.

Помимо хлористого метилена, в реакции были успешно использованы и другие хлорсодержащие растворители, такие как 1,2-дихлорэтан и

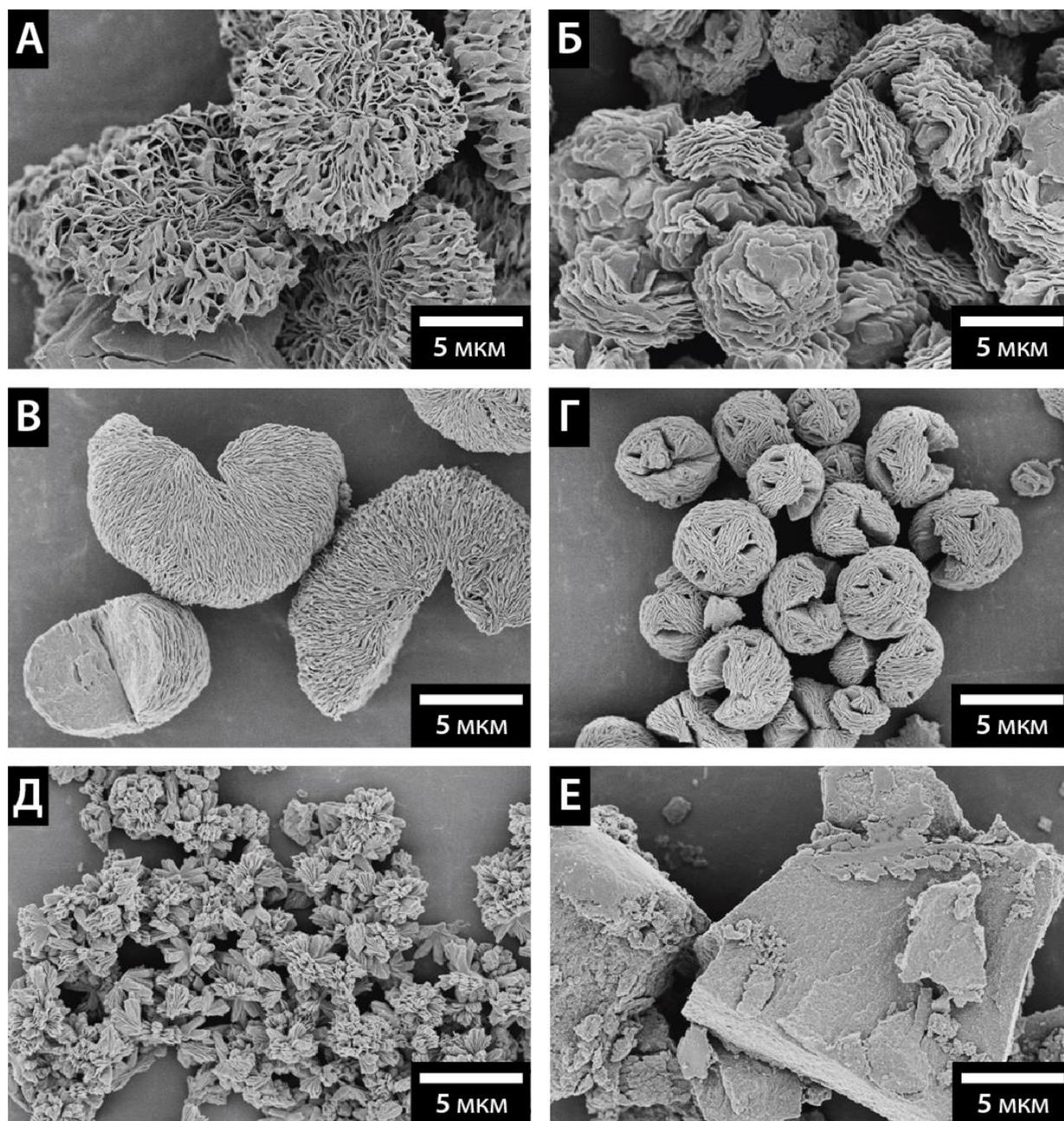
хлороформ, выход координационного полимера в данных средах составил 82% и 78%, соответственно (Таблица 5, №№4-5). Сходные результаты реакции были получены и при использовании кислородсодержащих растворителей: тетрагидрофурана, этилацетата и метанола (Таблица 5, №№6-8), выход продукта варьировался в диапазоне 68-78%. Использование ароматического углеводородного растворителя – толуола позволило выделить продукт в количестве 57% от теоретического (Таблица 5, №9). Заметно хуже процесс протекал в N,N-диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле (Таблица 5, №№10-12), выход тиолята никеля не превышал 40%, а в последнем случае был практически следовым.

**Таблица 5.** Оптимизация методики синтеза тиолята никеля ( $R = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ).

№	Ni(acac) <sub>2</sub> : RSH	Растворитель	Выход тиолята, %
1	1 : 2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	79
2	1 : 3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	91
3	1 : 5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	95
4	1 : 5	1,2-Дихлорэтан	82
5	1 : 5	CHCl <sub>3</sub>	78
6	1 : 5	Тetraгидрофуран	78
7	1 : 5	Этилацетат	76
8	1 : 5	CH <sub>3</sub> OH	68
9	1 : 5	Толуол	57
10	1 : 5	ДМФА	39
11	1 : 5	ДМСО	20
12	1 : 5	CH <sub>3</sub> CN	3

Стоит отметить, что во всех использованных растворителях первая стадия реакции – замещение ацетилацетонатных лигандов протекала одинаково быстро в момент смешения реагентов, поэтому наиболее логичным объяснением наблюдаемого эффекта было влияние природы растворителя (диэлектрической проницаемости, полярности, склонности к координации к никелевым центрам) на агрегативную устойчивость промежуточной коллоидной системы. Справедливость данного

предположения была доказана при помощи метода СЭМ (Рисунок 51), который позволила установить, что морфология тиолятов никеля сильно зависит от типа растворителя.



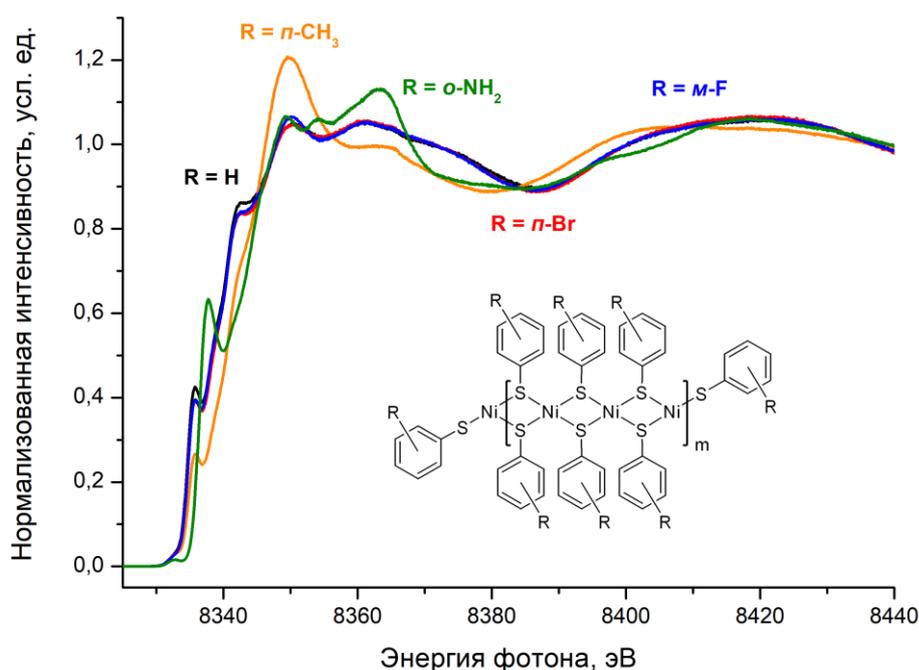
**Рисунок 51.** СЭМ-изображения частиц  $[\text{Ni}(\text{Sn-ClC}_6\text{H}_4)_2]_n$ , полученных в хлористом метиле (А), хлороформе (Б), 1,2-дихлорэтане (В), тетрагидрофуране (Г), ДМСО (Д) и метаноле (Е).

Наиболее часто повторяющимся структурным элементом частиц координационных полимеров, полученных в хлорорганических

растворителях, были тонкие пластины, которые агломерировали в сетчатые образования с развитой поверхностью в хлористом метилена (Рисунок 51А), а также формировали стопки в виде двояковогнутых (Рисунок 51Б) или веерообразных (Рисунок 51В) структур в хлороформе и 1,2-дихлорметане, соответственно. Сферические частицы с аналогичной иерархической структурой были получены и в тетрагидрофуране (Рисунок 51Г). Во всех описанных случаях размеры частиц лежали в микрометровом диапазоне и составляли порядка 5 – 10 мкм. В других растворителях наблюдаемая морфология была гораздо менее упорядоченной. Так, например, в диметилсульфоксиде происходило формирование связанных друг с другом микрокристаллов размером около 1 мкм (Рисунок 51Д). Частицы, полученные в метаноле, не обладали выраженной морфологией, а границы структурных элементов не были различимы на микрофотографиях (Рисунок 51Е).

Проведённый анализ морфологии частиц координационного полимера при помощи СЭМ позволил также сделать предположение о строении структурной единицы частиц тиолятов никеля. Формирование плоских листов на стадии роста частиц, вероятно, свидетельствовало о плоскоквадратном окружении никелевых центров в получаемом полимерном комплексе. Для более строгого анализа координационного окружения и электронной структуры атомов никеля и проверки сделанного предположения был использован метод рентгеноабсорбционной спектроскопии в варианте флуоресцентной спектроскопии рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью (HERFD-XANES) на источнике синхротронного излучения высокой яркости. В качестве объектов исследования были выбраны незамещённый тиофенолят никеля, а также тиоляты никеля, содержащие *пара*-бром, *мета*-фтор или *орто*-амино заместители в ароматическом кольце. Все образцы легко осаждались из хлористого метилена в ходе синтеза. В дополнение для исследования был взят образующий устойчивый коллоид в хлористом метилена *пара*-метил

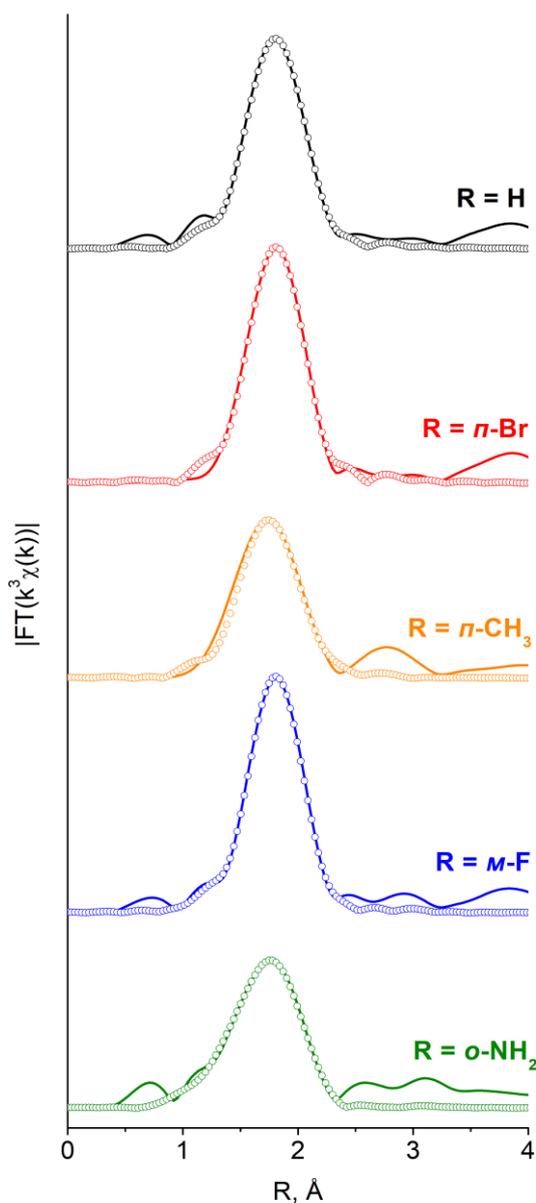
замещённый тиолят никеля после осаждения его из реакционной смеси избытком ацетона. Электронную структуру образцов изучали на К-крае никеля (Рисунок 52). Выраженное расщепление основной линии поглощения («белой» линии) для всех исследованных тиолятов, кроме *para*-метил замещённого, свидетельствовало о наличии в структуре  $Ni^{2+}$  центров, имеющих плоскоквадратное координационное окружение [249–251]. Для соединений, содержащих галогенидные заместители в ароматическом кольце, а также для незамещённого тиофенолята никеля профили линий поглощения были практически идентичны, что позволило сделать вывод об отсутствии влияния удалённого заместителя на геометрию и электронные свойства никельсодержащего ядра.



**Рисунок 52.** Рентгеновские спектры поглощения образцов тиолятов никеля, полученные по методу HERFD-XANES на К-крае никеля. Показана предполагаемая обобщённая структура координационного полимера.

Сдвиг линии поглощения для соединения с *орто*-амино заместителями свидетельствовал о формировании координационного окружения никеля, в котором присутствовали не только атомы серы, но и атомы азота. При этом, вероятно, происходило образование хелатного комплекса, а не желаемого

координационного полимера. Наибольшие отличия наблюдались в спектре *para*-метил замещённого тиолята никеля. Появление интенсивной нерасщеплённой основной линии поглощения свидетельствовало о наличии значительного количества никелевых центров с неплоским окружением, существующих наряду с плоскоквадратными, что указывало на низкую степень упорядоченности данного координационного полимера. Сделанные выводы о характере локального окружения атомов никеля были дополнительно подтверждены при помощи метода EXAFS (Рисунок 53).



**Рисунок 53.** Фурье-образы осцилляций EXAFS К-края никеля для образцов тиолятов никеля. Сплошные линии – экспериментальные данные, кружки – расчётные данные. Цветовая кодировка соединений аналогична используемой на рисунке 52.

На Фурье-образе осцилляций EXAFS для всех проанализированных соединений наблюдался один главный пик, соответствующий ближнему

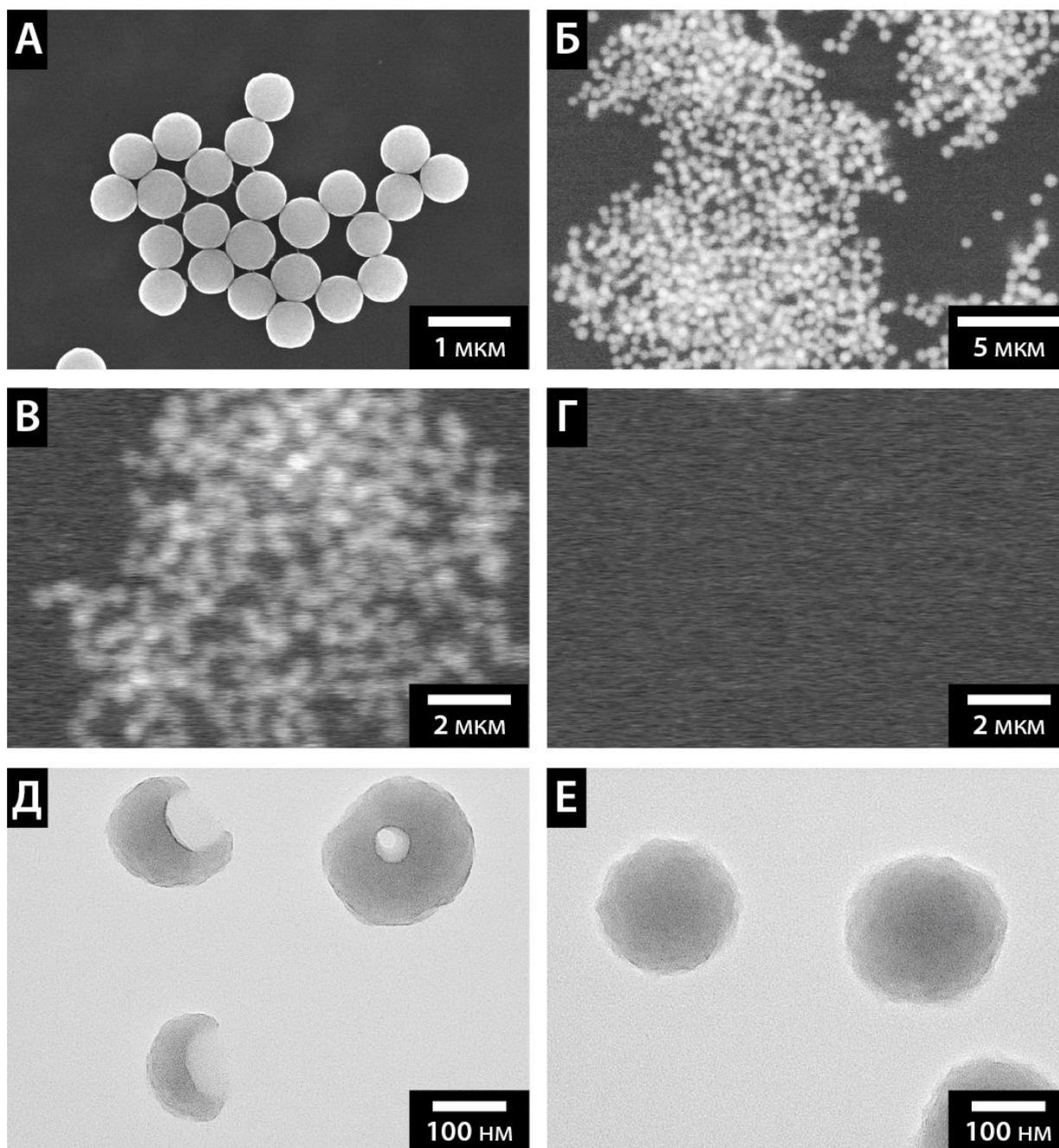
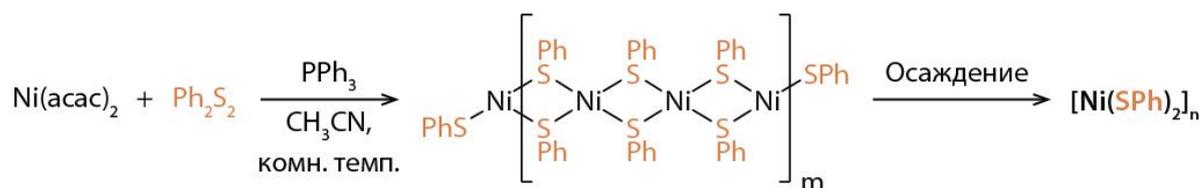
координационному окружению атомов никеля (Рисунок 53). Применение метода односферной подгонки, учитывающего только атомы серы первой координационной сферы, позволило добиться хорошего соответствия между экспериментальными и расчётными данными EXAFS для незамещённого тиофенолята никеля, а также для координационных полимеров, содержащих галогенидные заместители в ароматическом кольце. Межатомное расстояние Ni-S при этом находилось в диапазоне 2,20 – 2,21 Å. Построение подходящей модели для описания строения тиолята с *para*-амино заместителями потребовало также учёта атомов азота в ближнем координационном окружении в соотношении N:S = 1:1, что согласуется со сделанным выше предположением об образовании хелатного комплекса. Межатомные расстояния Ni-S и Ni-N, определённые в результате моделирования экспериментальных кривых, составили 2,23 Å и 1,98 Å, соответственно. В случае разупорядоченного координационного полимера, содержащего *n*-CH<sub>3</sub> заместители, использование односферной подгонки позволило получить значение межатомного расстояния Ni-S равное 2,19 Å, что не противоречило полученным ранее результатам, однако точность подгонки была заметно ниже, чем для других тиолятов, при этом введение дополнительных элементов (C, O, Ni) в координационное окружение атомов никеля не позволило кардинальным образом улучшить модель.

Таким образом, результаты анализа методом рентгеноабсорбционной спектроскопии показали, что основной структурной единицей полимерных тиолятов никеля на молекулярном уровне являются плоскоквадратные центры Ni<sup>2+</sup>, окруженные четырьмя атомами серы. В отдельных случаях возможно образование хелатных комплексов, в которых никелевые центры также связаны с другими гетероатомами, например, атомами азота.

Помимо различных тиолов, в реакции получения координационных полимеров в качестве источника серасодержащих лигандов был также использован дифенилдисульфид, который, с одной стороны, более удобен в обращении, чем тиофенол, а, с другой стороны, сам по себе является

представителем большого класса сераорганических субстратов. В ходе экспериментов было установлено, что дифенилдисульфид реагирует с ацетилацетонатом никеля в присутствии трифенилфосфина в качестве мягкого восстановителя с образованием целевого тиофенолята никеля (Рисунок 54). Исследование морфологии образовавшихся частиц при помощи СЭМ показало, что они имеют правильную сферическую форму, узкое распределение по размерам, а их диаметр составляет 500 – 600 нм (Рисунок 54А). Образование частиц упорядоченной формы было вызвано изменением механизма формирования координационного полимера по сравнению с реакцией с тиолом, заключавшемся в значительном уменьшении скорости образования растворимых тиолятных комплексов на из-за необходимости предварительного восстановления дифенилдисульфида трифенилфосфином.

Снижение скорости реакции открыло также дополнительные возможности для изучения механизма формирования тиофенолята никеля при помощи динамической электронной микроскопии, поскольку давало заметный запас времени на подготовку жидкой реакционной смеси к исследованию. Наблюдение проводили при помощи метода СЭМ в микрокапсуле (см. Рисунок 37Д). В качестве реакционной среды использовали ацетонитрил. При помощи СЭМ в реакционной смеси были обнаружены лишь частицы на поздней стадии формирования, которые уже обладали правильной формой и субмикрометровым размером (Рисунок 54Б). Примечательно, что даже на относительно небольших увеличениях радиолитическое действие электронного пучка в присутствии трифенилфосфина в растворе приводило к растворению частиц в течение 10 секунд (Рисунки 54В и 54Г), предположительно, с образованием мооядерных фосфиновых комплексов. Для того чтобы преодолеть имеющиеся ограничения, был использован метод осаждения частиц из реакционной смеси на углеродную подложку, который ранее был использован для исследования наночастиц металлов в растворе.



**Рисунок 54.** Синтез тиолята никеля с использованием дифенилдисульфида. СЭМ-изображение продукта в твёрдом виде (А) и в жидкой реакционной среде (Б). Стоп-кадры из СЭМ-видео растворения образовавшихся частиц в жидкой реакционной среде под действием электронного пучка – 0 (В) и 10 (Г) секунды облучения. ПЭМ-изображения частиц тиолята никеля, выделенные из реакционной смеси при помощи осаждения на углеродную подложку на раннем этапе формирования (Д, Е).

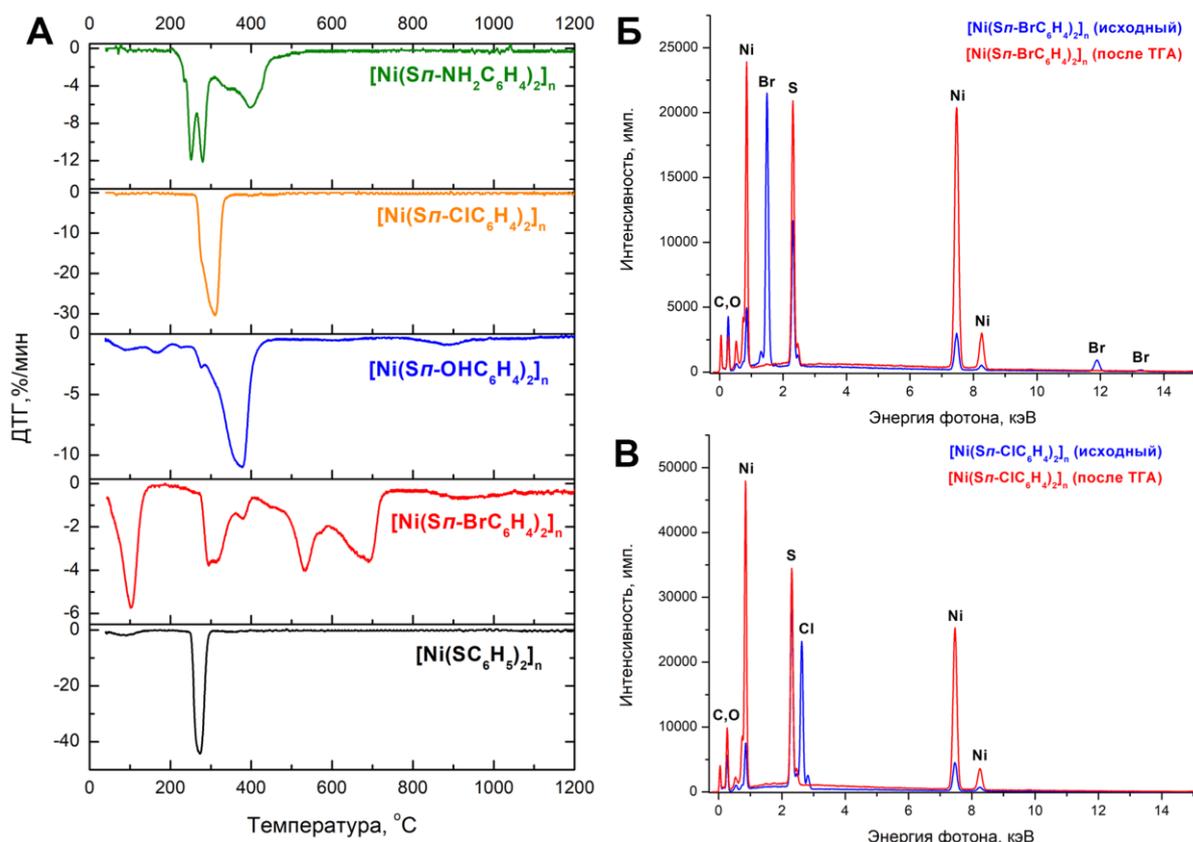
При помощи просвечивающей электронной микроскопии была успешно осуществлена визуализация морфология частиц тиофенолята никеля на различных этапах роста (Рисунки 54Д и 54Е). На основании полученных данных было сделано предположение, что изначально сформированные, как и в случае с тиолами, плоские листы координационного полимера не агрегируют ввиду малой концентрации, а медленно присоединяют новые слои атомов никеля и серы по краю с постепенным замыканием краёв в сферическую частицу, которая впоследствии равномерно обрастает новыми слоями координационного полимера.

Таким образом, на данном этапе работы при помощи электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии были изучены закономерности формирования частиц тиолятов никеля в растворе. В дальнейшем при изучении реакционной способности тиолятов никеля для наработки исходных соединений использовалась реакция между ацетилацетонатом никеля и соответствующим тиолом в растворе, если не указано иное.

### **3.2.2. Исследование твердофазных превращений тиолятов никеля**

Исследование химических свойств полученных тиолятов никеля проводили поэтапно, начиная с наиболее простого процесса термического разложения координационного полимера. Удобство данной реакции для микроскопических исследований было обусловлено отсутствием жидкой фазы, а практическая значимость её обеспечивалась перспективой создания новых методик синтеза структурированных никельсодержащих материалов для каталитических, электрохимических и ряда других приложений. С целью определения оптимальных условий проведения термического разложения тиолятов никеля был проведён термогравиметрический анализ (ТГА) пяти образцов координационных полимеров, синтезированных из ацетилацетоната никеля и ряда арилтиолов (незамещённый тиофенол и арилтиолы, содержащие *пара*-бром, *пара*-гидрокси, *пара*-хлор или *пара*-амино заместители в ароматическом кольце) в хлористом метиле. Анализ

проводили при температурах до 1200°C в инертной атмосфере (Рисунок 55А). Разложение незамещённого тиофенолята никеля протекало при относительно низкой температуре, а наибольшая скорость потери массы порядка 40% в минуту наблюдалась при температуре 273°C. Первая производная ТГА кривой в этом случае содержала лишь один узкий симметричный пик.



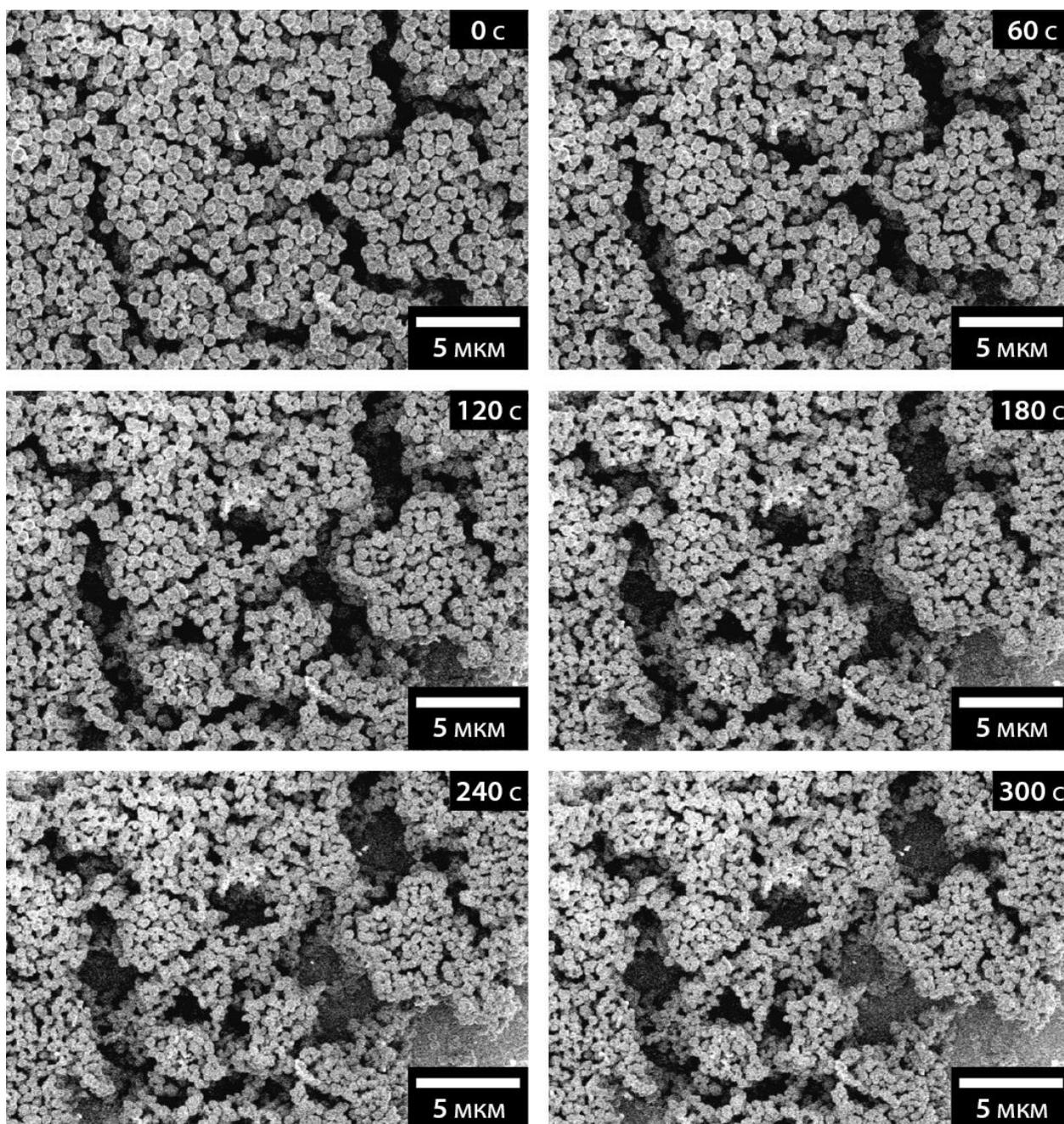
**Рисунок 55.** Первые производные термогравиметрических кривых для тиолятов никеля, содержащих различные заместители в ароматическом кольце (А). Данные рентгеноспектрального микроанализа до и после ТГА для образцов тиолятов никеля, содержащих *n*-Br (Б) и *n*-Cl (В) заместители.

В случае тиолятов никеля, содержащих заместители в ароматическом кольце, наблюдалось увеличение температуры разложения или же появление более высокотемпературных пиков на ДТГ-кривых. Так, относительно узкие несимметричные пики наблюдались в случае тиолятов никеля с *para*-гидрокси и *para*-хлор заместителями, при этом максимальная скорость потери массы наблюдалась при 375°C и 309°C, соответственно. Более

сложная картина разложения наблюдалась для *пара*-бром- и *пара*-аминозамещённых тиолятов никеля. Первые производные ТГА-кривых для данных образцов содержали серию экстремумов в диапазонах 45 – 750°C и 200 – 500°C, соответственно, что может свидетельствовать о ступенчатом характере разложения или протекании побочных процессов, например, превращении лигандов без непосредственного участия никелевых центров.

Для установления полноты разложения тиолятов никеля в условиях, созданных при ТГА анализе, был проведён анализ продуктов реакции при помощи метода рентгеноспектрального микроанализа. При сравнении спектров тиолятов никеля, содержащих галогенидные заместители в ароматическом кольце, до и после термогравиметрического анализа (Рисунки 55Б и 55В) было обнаружено, что сигналы, соответствующие атомам брома и хлора в лигандах исчезают, а интенсивность сигналов никеля и серы из ядра координационного полимера – увеличивается. Таким образом, при термическом разложении различных тиолятов никеля в инертной атмосфере наблюдалось образование сульфида никеля и полное удаление органических остатков. На основании данных ТГА в качестве объектов для дальнейшего изучения были выбраны тиофенолят никеля и *пара*-хлортиофенолят никеля ввиду их низких температур и больших скоростей разложения, а также предполагаемой простоты механизма процесса.

Незамещённый тиофенолят никеля был выбран в качестве модельного координационного полимера для *in situ* наблюдения процесса термического разложения в условиях камеры электронного микроскопа. С целью получения частиц правильной формы синтез исходного тиофенолята проводили по методике с использованием ацетилацетоната никеля, дифенилдисульфида и трифенилфосфина. Из-за ограничения на максимальную температуру реакции внутри микроскопа разложение образца проводили при 200°C, что тем не менее позволило пронаблюдать желаемую динамику (Рисунок 56), вероятно, благодаря постоянному удалению летучих продуктов из зоны реакции вакуумными насосами электронного микроскопа.



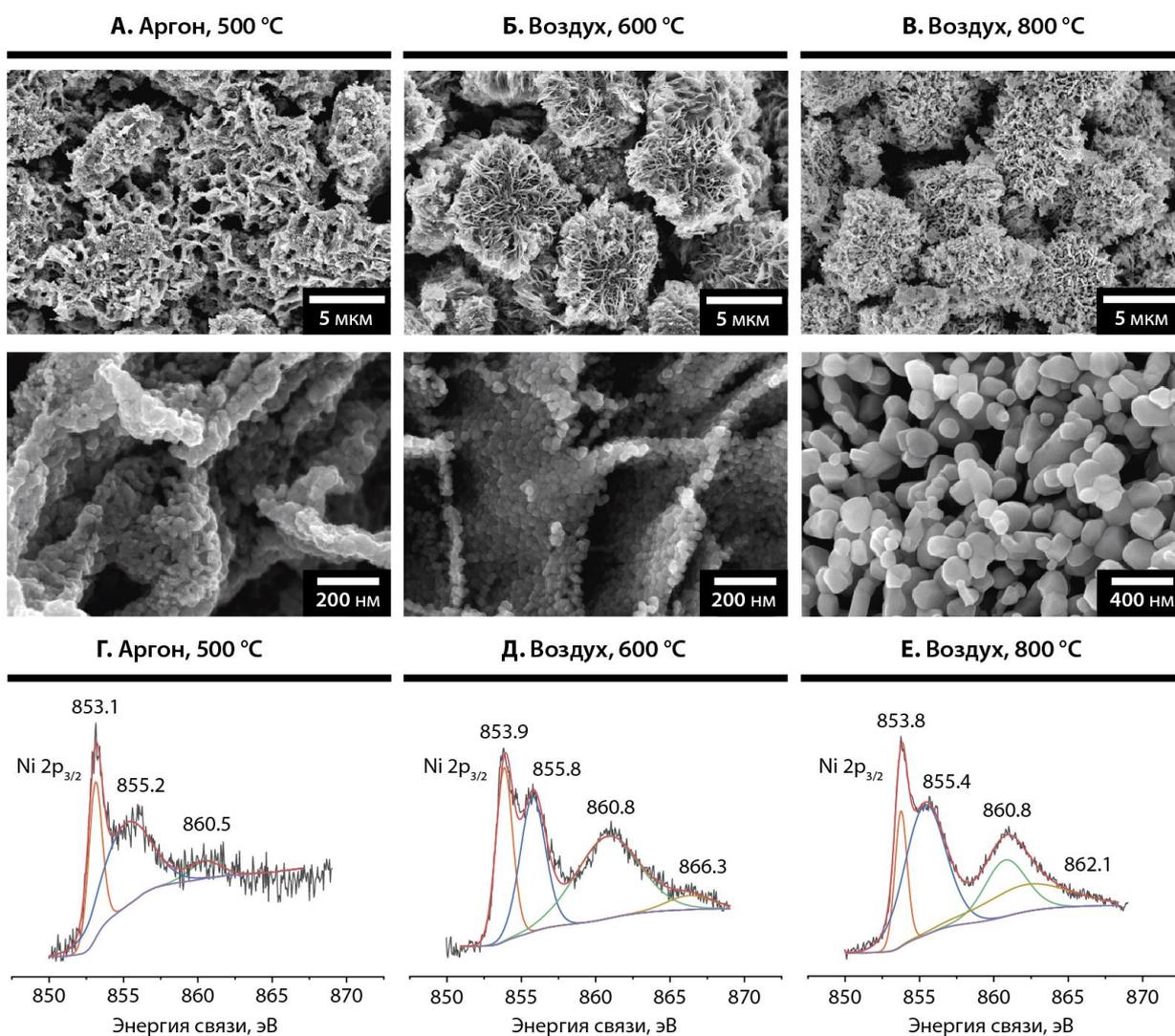
**Рисунок 56.** Стоп-кадры из СЭМ-видео процесса термического разложения тиофенолята никеля при 200°C в условиях камеры электронного микроскопа.

При помощи *in situ* наблюдения методом СЭМ было установлено, что в процессе термического разложения происходило постепенное уменьшение размеров частиц, при этом их форма не претерпевала значительных искажений, что говорит о сохранении Ni-S каркаса в ходе удаления органических заместителей. Средний размер частиц за 5 минут реакции уменьшился от 511 нм (стандартное отклонение – 71 нм) до 339 нм

(стандартное отклонение – 62 нм), что соответствует потере около 71% исходного объема частиц. Таким образом, было показано, что структура исходного тиолята никеля может служить шаблоном для создания никельсодержащих материалов с определённой морфологией.

На следующем этапе работы на основе *para*-хлор замещённого тиофенолята никеля, имеющего сетчатую морфологию и средний размер частиц 15 – 20 мкм, было синтезировано три никельсодержащих материала. Один был получен при 500°C в инертной атмосфере аргона, а два других – в токе воздуха при температурах 600°C и 800°C. Морфология синтезированных образцов была изучена при помощи сканирующей электронной микроскопии, а электронное состояние атомов никеля в материалах было установлено при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 57). Как и в случае с незамещённым тиофенолятом никеля, термическое разложение функционализированного координационного полимера происходило с сохранением его структуры на микроуровне, при этом средний размер частиц уменьшался. При больших увеличениях наблюдалось формирование отдельных частиц новой фазы. Так микрочастицы, полученные в результате реакции в среде аргона, имели размер 5 – 10 мкм и состояли из более мелких структурных фрагментов размером порядка 20 – 30 нм (Рисунок 57А). Аналогичный перенос морфологии от исходного координационного полимера к синтезированному материалу наблюдался и в случае реакции в воздушной атмосфере при 600°C, размер частиц также составил около 5 – 10 мкм, при этом они также состояли из субъединиц диаметром 20 – 30 нм (Рисунок 57Б). Повышение температуры процесса до 800°C приводило к коалесценции частиц образующегося материала, размер субъединиц увеличивался до нескольких сотен нанометров при сохранении общего характера морфологии исследуемого объекта (Рисунок 57В). Анализ электронного состояния атомов никеля в полученных образцах при помощи РФЭС позволил определить, что основными никельсодержащими фазами, образующимися при термическом

разложении тиолятов в инертной и воздушной атмосфере, являются сульфид и оксид никеля (II), соответственно (Рисунки 57Г – 57Е).



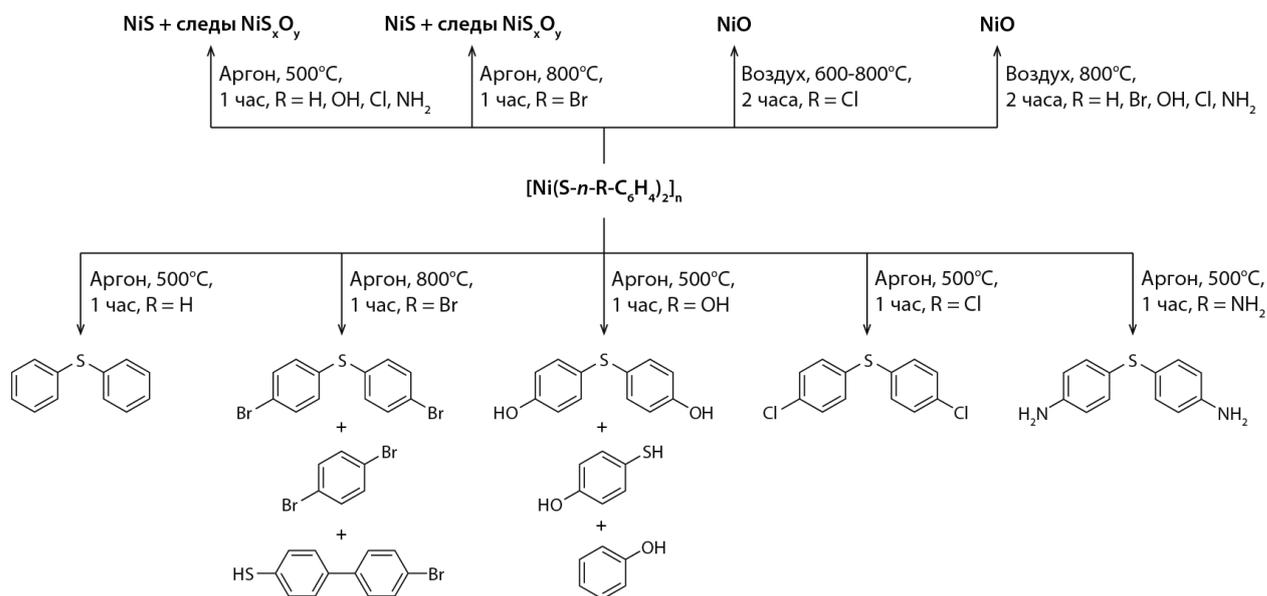
**Рисунок 57.** СЭМ-изображения никельсодержащих материалов, полученных в результате термического разложения *para*-хлортиофенолята никеля в инертной атмосфере при 500°C (А) и в токе воздуха при 600°C (Б) и 800°C (В), а также соответствующие РФЭС-спектры уровня Ni2p<sub>3/2</sub> (Г – Е).

В спектре продукта синтезированного в инертной атмосфере при 500°C наблюдался основной пик при 853,1 эВ с сателлитом при 860,5 эВ, которые, согласно литературным данным [252,253], соответствовали NiS (Рисунок 57Г). Появление относительно небольшого пика при 855,2 эВ указывало на частичное окисление продукта в ходе реакции с образованием сульфатоподобных центров вида NiS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, вероятно, за счёт примесей

кислорода и воды в аргоне. Для материалов, полученных в воздушной атмосфере, в РФЭС-спектрах наблюдались характерные для NiO [254,255] расщеплённые линии с двумя максимумами 853,8 – 853,9 эВ и 855,4 – 855,8 эВ (Рисунки 57Д и 57Е). Наиболее интенсивный спутник Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, характерный для оксида никеля (II), наблюдался при 860,8 эВ. Достоверно выделить второй спутник при помощи деконволюции экспериментальной кривой оказалось затруднительно вследствие его низкой интенсивности. В результате исследования методом РФЭС было подтверждено предположение об образовании сульфида никеля (II) в ходе разложения в инертной атмосфере, сделанное ранее на основании данных рентгеноспектрального микроанализа (Рисунок 55В), а также доказано преимущественное образование оксида никеля (II) при проведении реакции в окислительной атмосфере.

На основании полученных данных термогравиметрического анализа, электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и РФЭС для ряда тиолятов никеля с различными заместителями в ароматическом кольце были подобраны условия, позволяющие получить сульфид или оксид никеля (II) с различной морфологией частиц (Рисунок 58). Полученные материалы были также охарактеризованы методами СЭМ, РСМА и РФЭС. Дополнительно для реакции в инертной атмосфере было проведено исследование органических продуктов реакции, сконденсировавшихся в холодной части кварцевой трубки, использовавшейся для термической обработки тиолятов. Органические остатки целиком смывали хлористым метиленом, а полученные растворы анализировали при помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Изучение состава органических продуктов реакции показало, что процесс термического разложения тиолятов никеля проходил достаточно селективно (Рисунок 58). В случае незамещённого тиофенолята никеля, а также тиолятов, содержащих *n*-Cl и *n*-NH<sub>2</sub> заместители, единственным органическим продуктом реакции был соответствующий симметричный

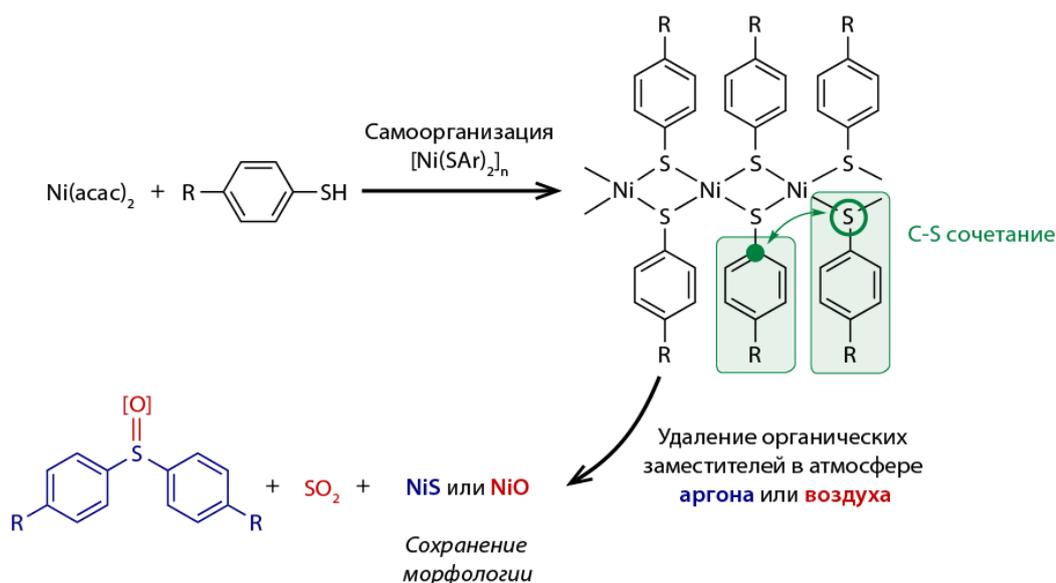
диарилсульфид, образующийся в результате разрыва C-S связи внутри прикоординированного лиганда и образования новой C-S связи с участием соседнего тиолятного фрагмента.



**Рисунок 58.** Неорганические и органические продукты термического разложения тиолятов никеля с различными заместителями, а также условия соответствующих реакций.

В некоторых случаях наблюдались побочные пути превращения частиц, образовавшихся при разрыве C-S связей. Так, *n*-ОН-замещённый тиофенолят никеля разлагался с образованием заметного количества фенола наряду с другими продуктами реакции. Высокая температура процесса, которая была необходима для полного разложения *n*-Br-замещённого тиофенолят никеля, также способствовала разрыву связи C-Br. В качестве побочных продуктов образовывались 1,4-дибромбензол и 4'-бром-[1,1'-бифенил]-4-тиол.

В целом можно заключить, что обнаруженная твердофазная реакция образования связей C-S с участием металлосодержащих координационных полимеров оказалась эффективным путем синтеза наноматериалов на основе никеля путем прямого переноса иерархической структуры (Рисунок 59).



**Рисунок 59.** Общая схема получения структурированных никельсодержащих наноматериалов по реакции твердофазного C-S сочетания с участием тиолятов никеля.

Желаемая морфология материала может быть достигнута на начальном этапе синтеза тиолятов никеля путем подбора заместителя в органических лигандах или же выбора подходящего растворителя. Термическое разложение тиолятов никеля в инертной атмосфере приводит к исключительному образованию наноразмерного сульфида никеля и соответствующего диарилсульфида. Введение кислорода в реакционную систему позволяет селективно переключать реакцию на получение оксида никеля. Ключевой особенностью процесса является полное сохранение морфологии исходных частиц тиолята никеля в конечном продукте, что позволяет создавать различные упорядоченные ансамбли никельсодержащих наночастиц за счет подбора условий синтеза исходного координационного полимера.

Исследование высокотемпературных превращений тиолятов никеля показало, что связывание серасодержащих органических фрагментов в частицах координационных полимеров позволяет осуществлять селективные превращения с их участием даже в достаточно жёстких условиях при температурах порядка 500°C. Факт практически полного сохранения

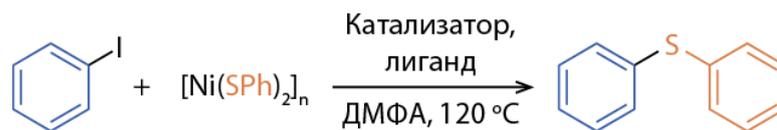
морфологии частиц тиолятов никеля в ходе твердофазных превращений указывает на высокую устойчивость Ni-S каркаса, что имеет большое значение для создания стабильных металлсодержащих катализаторов. Тем не менее, из результатов проделанных экспериментов не было понятно, является ли данное поведение в ходе химических превращений в лигандном окружении неотъемлемым внутренним свойством тиолятов никеля и, насколько внешняя среда будет влиять на характер изменения морфологии частиц координационного полимера. Для ответа на данные вопросы на следующем этапе работы синтезированные тиоляты никеля были использованы в качестве реагентов в жидкофазном C-S кросс-сочетании.

### **3.2.3. Применение тиолятов никеля в качестве доноров тиоарильных групп в реакции C-S кросс-сочетания**

В качестве модельной системы для оптимизации условий проведения C-S кросс-сочетания с участием серасодержащих координационных полимеров была реакция между йодбензолом и тиофенолятом никеля в ДМФА (Таблица 6). Нагревание тиофенолята никеля с йодбензолом в среде ДМФА при 120°C в течение 2 часов не приводило к образованию целевого продукта по данным ЯМР (Таблица 6, №1). С целью промотирования процесса были использованы добавки различных металлов (со-катализаторов) и лигандов. Применение в качестве добавки 20 моль% трифенилфосфина, который мог бы способствовать разрушению координационного полимера, не оказало заметного влияния на процесс образования дифенилсульфида (Таблица 6, №2). Также продукт реакции не был обнаружен в реакционной смеси и при добавлении соли металла – 5 моль% ацетата палладия (Таблица 6, №3). Одновременное же использование соли палладия и фосфинового лиганда позволило осуществить желаемое превращение, целевой дифенилсульфид был получен с выходом 90% (Таблица 6, №4). Увеличение времени реакции в 3 раза до 6 часов позволило увеличить выход Ph<sub>2</sub>S до 99% (Таблица 6, №5). Несмотря на то, что система

$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  продемонстрировала высокую активность в изучаемом превращении, необходимым шагом оптимизации условий реакции стало дальнейшее варьирование металла с целью оценки возможности замены ацетата палладия на более доступную соль.

**Таблица 6.** Оптимизация условий реакции C-S кросс-сочетания с участием тиофенолята никеля (выход – по данным  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР).



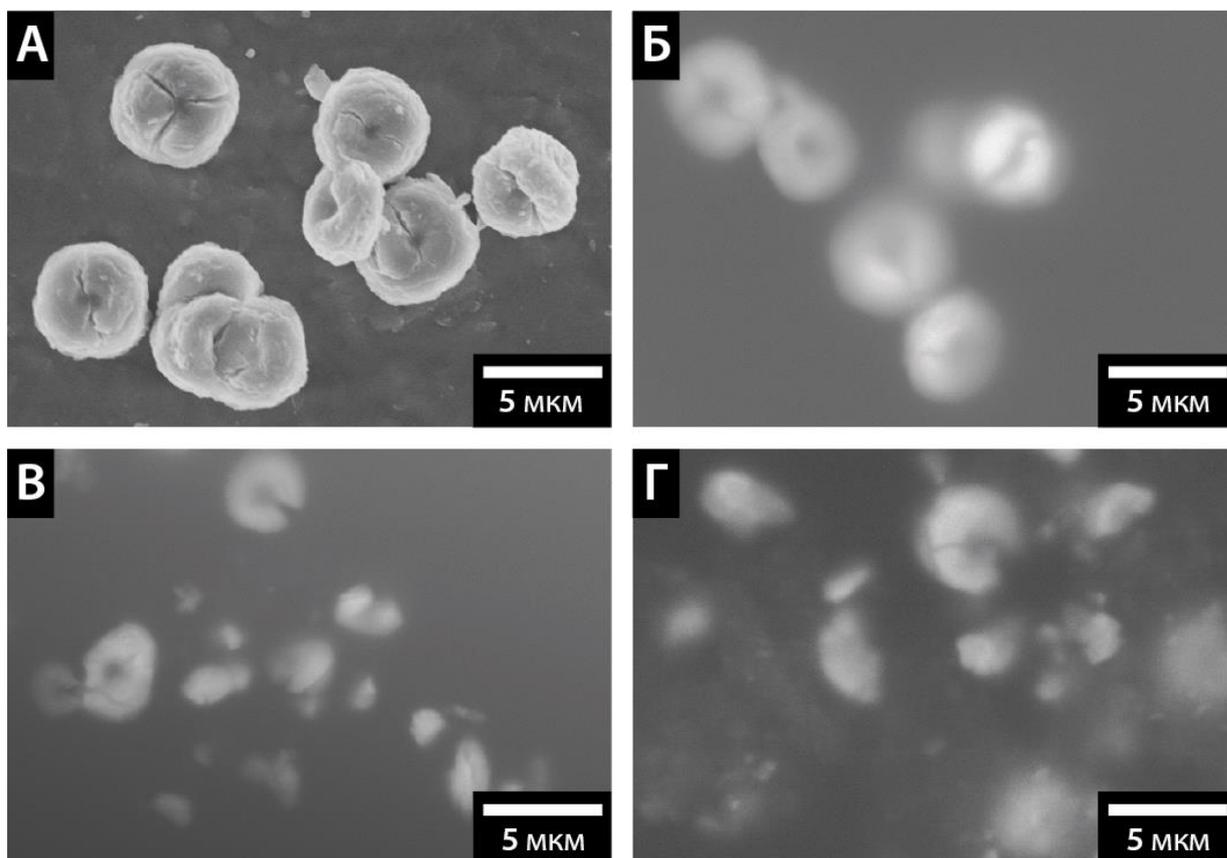
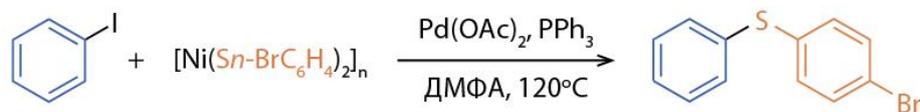
№	Катализатор	Лиганд (моль%)	Время, ч	Выход $\text{Ph}_2\text{S}$ , %
1	–	–	2	0
2		$\text{PPh}_3$ (20)	2	0
3	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 моль%)	–	2	0
4		$\text{PPh}_3$ (20)	2	90
5		$\text{PPh}_3$ (20)	6	99
6	$\text{Ni}(\text{acac})_2$ (5 моль%)	–	2	0
7		$\text{PPh}_3$ (20)	2	17
8	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (10 моль%)	–	2	27
9		ТМЭДА (40)	2	52
10		$\text{PPh}_3$ (40)	2	37
11		$\text{PPh}_3$ (40)	6	82

Ацетилацетонат никеля в отсутствие лиганда оказался неактивен в реакции (Таблица 6, №6), а дополнительное использование 20 моль% трифенилфосфина позволило повысить выход дифенилсульфида лишь до 17% (Таблица 6, №7), кроме того, в реакции наблюдалось образование побочного продукта – дифенилдисульфида. Аналогичная низкая селективность процесса наблюдалась и в присутствии ацетата меди без лиганда или же с добавлением классического диаминового лиганда –  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА), при этом дифенилдисульфид был получен с выходами 27% и 52%, соответственно (Таблица 6, №№8-9). Подавлению побочных процессов в случае ацетата меди способствовало

использование трифенилфосфина в качестве лиганда. Выход  $\text{Ph}_2\text{S}$  в системе  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  за 2 часа составил 37%, а за 6 часов достиг 82% (Таблица 6, №№10-11), что было сравнимо с результатом, полученным для  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ . Полученные результаты для ацетата меди показали, что данная соль может быть использована для замены ацетата палладия, однако использование последнего необходимо для достижения максимальной эффективности процесса. Реакция с участием системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  была выбрана для дальнейшего изучения при помощи комплекса физико-химических методов, в частности метода жидкофазной электронной микроскопии.

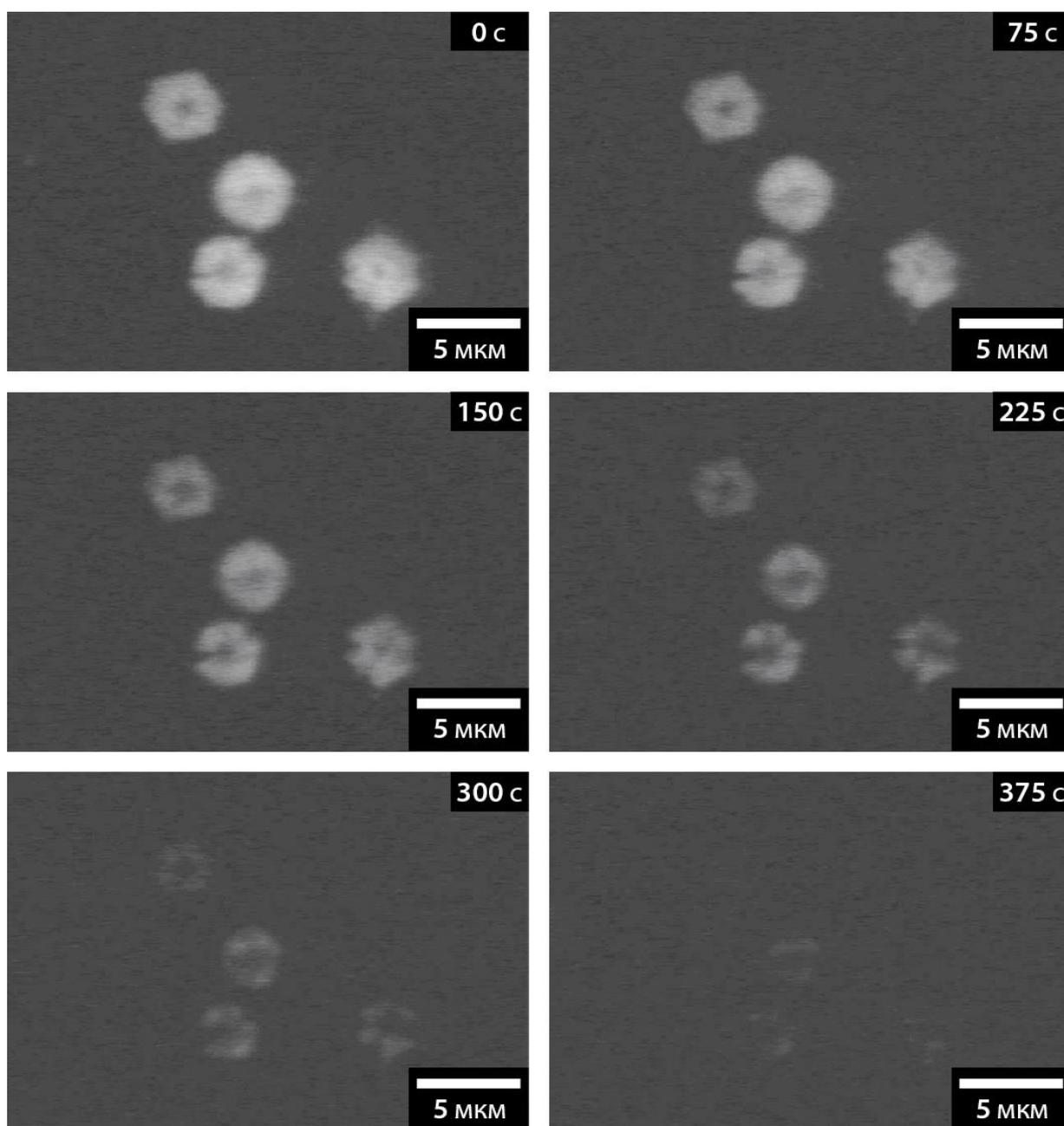
Наблюдение эволюции морфологии тиолята никеля осуществляли с использованием жидкофазной сканирующей электронной микроскопии в описанной ранее жидкостной микроячейке (Рисунок 37Д). В качестве объекта для исследования был взят *пара*-бромзамещённый тиолят никеля, поскольку он характеризовался относительно большим размером частиц и специфической морфологией (Рисунок 60). Частицы использованного тиолята никеля имели форму двояковогнутых дисков с некоторым количеством трещин на поверхности, представляющих собой, по всей вероятности, границы отдельных листов тиолята (Рисунок 60А). Размер индивидуальных частиц данного координационного полимера составлял порядка 4 – 5 мкм. Исследование аналогичного образца в среде изопропилового спирта в жидкостной ячейке показало, что применение данного метода визуализации морфологии системы позволяет наблюдать основные структурные особенности частиц тиолята никеля даже при снижении чёткости изображения, вызванном нежелательным рассеянием электронов в относительно плотной жидкой среде (Рисунок 60Б). Исследование морфологии образцов реакционных смесей, отобранных через 45 минут и через 2 часа после начала реакции между йодбензолом и *пара*-бромзамещённым тиолятом никеля в присутствии ацетата палладия и трифенилфосфина, позволило изучить характер разрушения частиц в ходе

каталитического процесса (Рисунки 60В и 60Г). Частицы тиолята никеля растворялись в ходе реакции не равномерно, а распадалась на небольшие субъединицы размером 1 – 2 мкм.



**Рисунок 60.** СЭМ-изображения *para*-бромзамещённого тиолята никеля в твёрдой фазе (А) и в жидкой среде (Б). СЭМ-изображения реакционной смеси после 45 минут (В) и 2 часов (Г) нагревания.

Это наблюдение свидетельствовало о том, что в структуре исследуемых объектов присутствовал ряд дефектов, которые определяли положение фронта реакции на границе раздела фаз. Движение реакционных центров вглубь частиц приводило к образованию протяженных трещин и, как следствие, фрагментации частиц. Выводы, сделанные на основании статических наблюдений, были в дальнейшем подтверждены в ходе динамических жидкостных СЭМ-экспериментов (Рисунки 61 и 62).



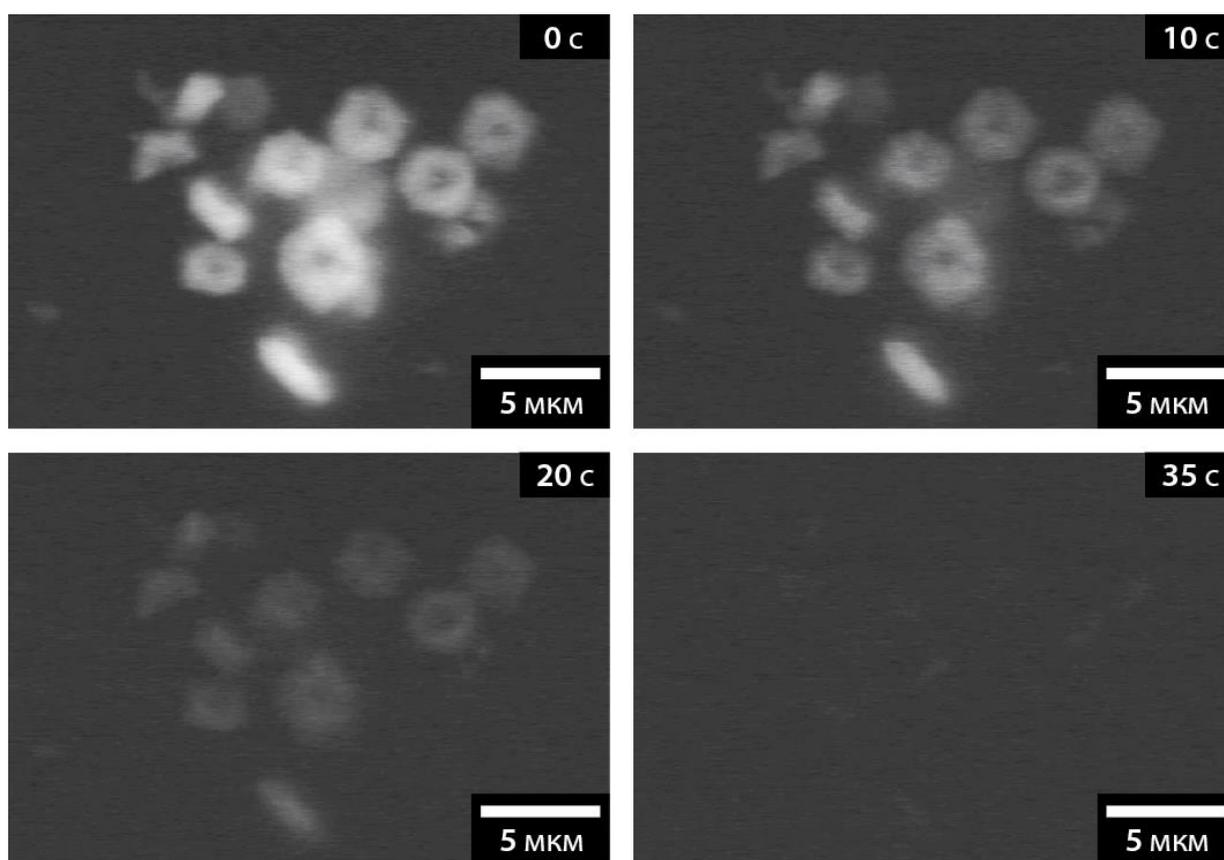
**Рисунок 61.** Стоп-кадры из видео процесса растворения частиц *para*-бромзамещённого тиолята никеля в условиях СЭМ-наблюдения в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>/dppf.

Более жёсткие условия наблюдения в случае динамических экспериментов, в частности, необходимость длительного облучения анализируемой области образца электронным пучком потребовали оптимизации условий эксперимента. В качестве исследуемого процесса было выбрано взаимодействие между *para*-бромзамещённым тиолятом никеля, ацетатом палладия и фосфином в отсутствии и в присутствии йодбензола.

Неустойчивый к действию электронного пучка трифенилфосфин был заменён на 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppe). Для предотвращения деформации мембраны микроячейки под действием агрессивного ДМФА в качестве растворителя был взят этанол. Выход продукта сочетания в контрольной реакции между йодбензолом и соответствующим тиолятом никеля в этаноле в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppe}$  за 4 часа составил 35%, что указывало на допустимость использования выбранных условий проведения *in situ* экспериментов. Наблюдение методом СЭМ в динамике показало, что раствор ацетата палладия и dppe в этаноле реагирует с частицами тиолята никеля, что приводит к растворению последних в течение 6 – 7 минут (Рисунок 61). В то же время, облучение реакционной смеси электронным пучком в течение всего эксперимента не вызывало никаких видимых побочных явлений, которые могли бы сказаться на качестве полученных данных. В начале целевого процесса наблюдался рост трещин, уходящих от поверхности к центру частиц, размер наблюдаемых объектов при этом практически не изменялся. На следующем этапе растворения за счет продолжающегося увеличения размера дефектов происходило отщепление небольших фрагментов, площадь которых составляла порядка 1/5 – 1/3 от исходной площади частицы. Кроме того, в ходе реакции происходило постепенное уменьшение размера, как индивидуальных осколков, так и всех частиц твёрдой фазы суммарно. Точкой окончания процесса стала полная гомогенизация системы в пределах разрешения использованного метода наблюдения.

В присутствии в системе йодбензола наблюдалось значительное увеличение скорости процесса растворения (Рисунок 62). Полная гомогенизация реакционной смеси в поле зрения микроскопа происходила в течение 35 – 40 секунд от начала облучения электронным пучком, при этом индивидуальные стадии процесса растворения не были хорошо различимы. Промотирующее действие йодбензола указывало на то, что именно процесс C-S кросс-сочетания являлся основной движущей силой растворения частиц

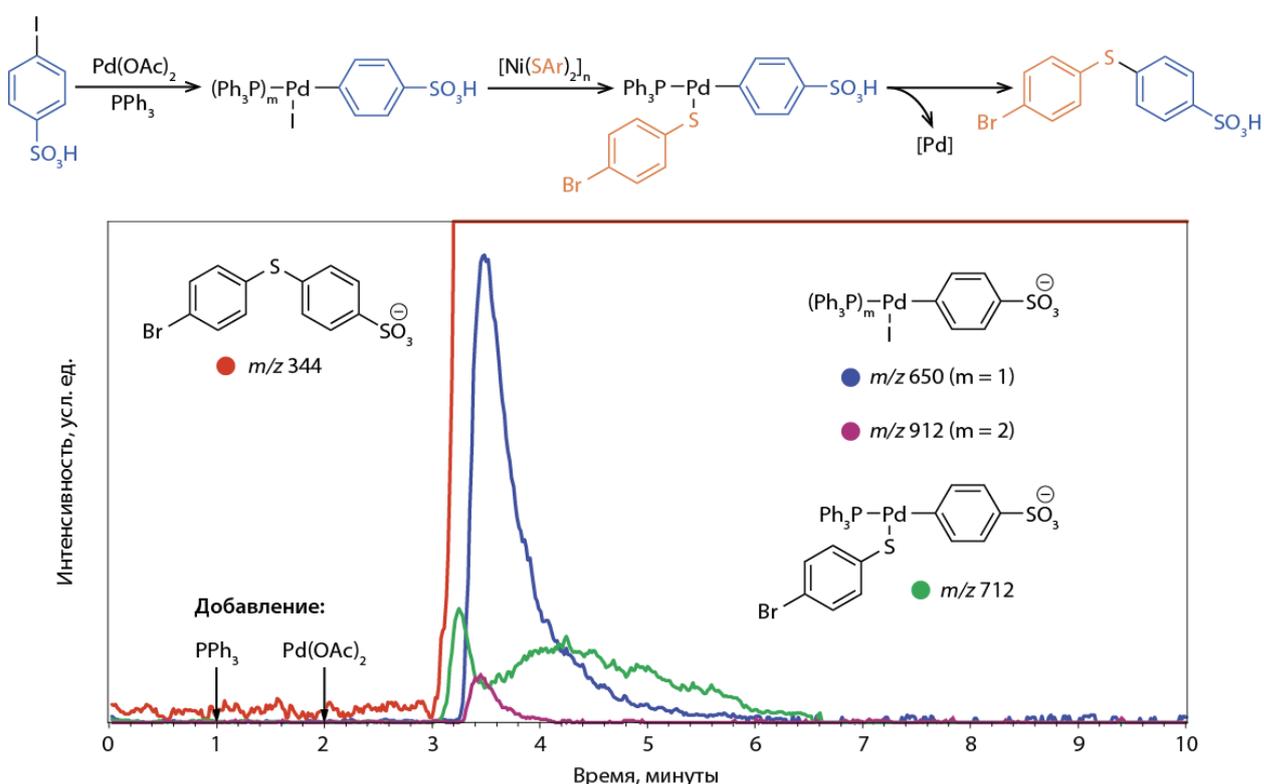
тиолята никеля. Стоит также отметить, что действие электронного пучка способствовало значительному ускорению процесса по сравнению с реакцией, проведённой с использованием классических методик органического синтеза, однако сопоставление данных *in situ* СЭМ-экспериментов (Рисунки 61 и 62) с данными, полученными в экспериментах с пробоотбором (Рисунки 60В и 60Г), позволило исключить возможные ошибки при интерпретации результатов.



**Рисунок 62.** Стоп-кадры из видео процесса растворения частиц *пара*-бромзамещённого тиолята никеля в условиях СЭМ-наблюдения в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dprre}$  и йодбензола.

С целью изучения процессов, происходящих при растворении частиц тиолята никеля, на молекулярном уровне было проведено исследование реакции C-S кросс-сочетания в режиме реального времени с использованием метода масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС). Для увеличения чувствительности метода в качестве одного из реагентов для

кросс-сочетания был использован арилгалогенид, содержащий в своей структуре легко ионизирующуюся сульфокислотную группу, исследование при этом проводили в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов. Реакционную смесь, содержащую арилгалогенид и *para*-бромзамещённый тиолят никеля, перемешивали при 120°C в течение 1 минуты, а затем последовательно добавляли трифенилфосфин и ацетат палладия с минутной задержкой, жидкая фаза реакционной смеси при этом непрерывно вводилась в масс-спектрометр с момента начала нагревания (Рисунок 63).

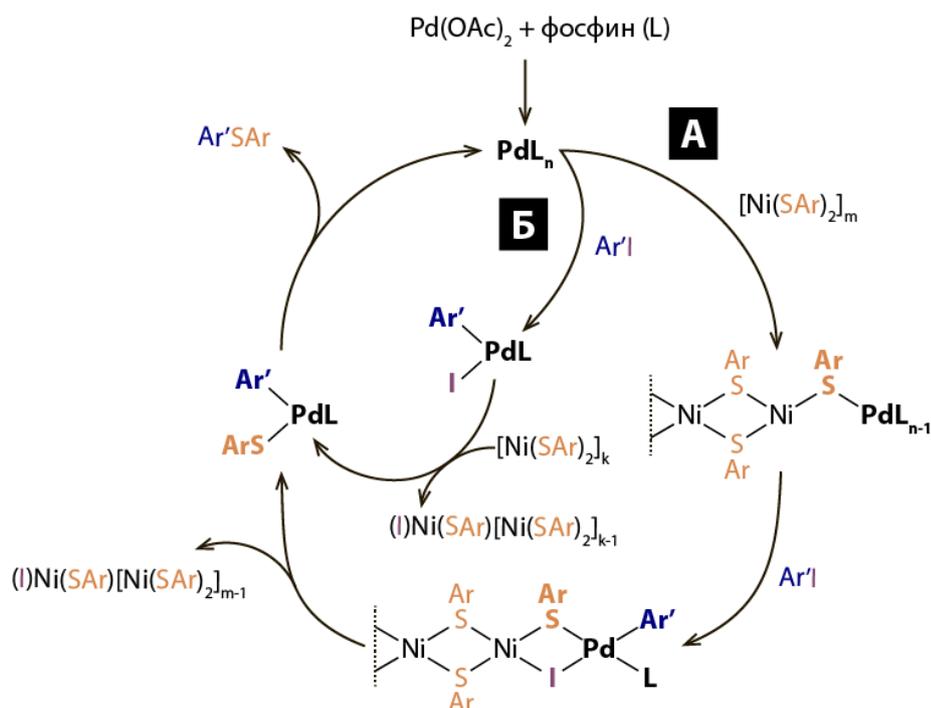


**Рисунок 63.** ИЭР-МС исследование реакции C-S кросс-сочетания с тиолятом никеля в режиме реального времени: предполагаемые структуры зарегистрированных интермедиатов и графики зависимости интенсивности сигналов соответствующих ионов в масс-спектре от времени.

Отсутствие в масс-спектре ионов, соответствующих продукту реакции, до появления в системе фосфина и соли палладия позволило исключить возможность протекания некаталитического процесса непосредственно в колбе или же при электрораспылении. Добавление ацетата палладия и трифенилфосфина в реакционную смесь способствовало протеканию целевой

реакции кросс-сочетания, что приводило к появлению сигнала продукта с  $m/z$  344 и быстрому увеличению его интенсивности. Реакция протекала менее чем за минуту, несмотря на низкую концентрацию реагентов порядка  $10^{-4}$  моль/л. Широкий динамический диапазон и высокая чувствительность масс-спектрометра позволили обнаружить в реакционной смеси несколько ключевых интермедиатов реакции. Так в растворе были обнаружены два палладиевых комплекса, образовавшихся в результате окислительного присоединения арилгалогенида. Комплексу с одним фосфиновым лигандом соответствовал сигнал с  $m/z$  650, а комплексу с двумя фосфиновыми лигандами – с  $m/z$  912.

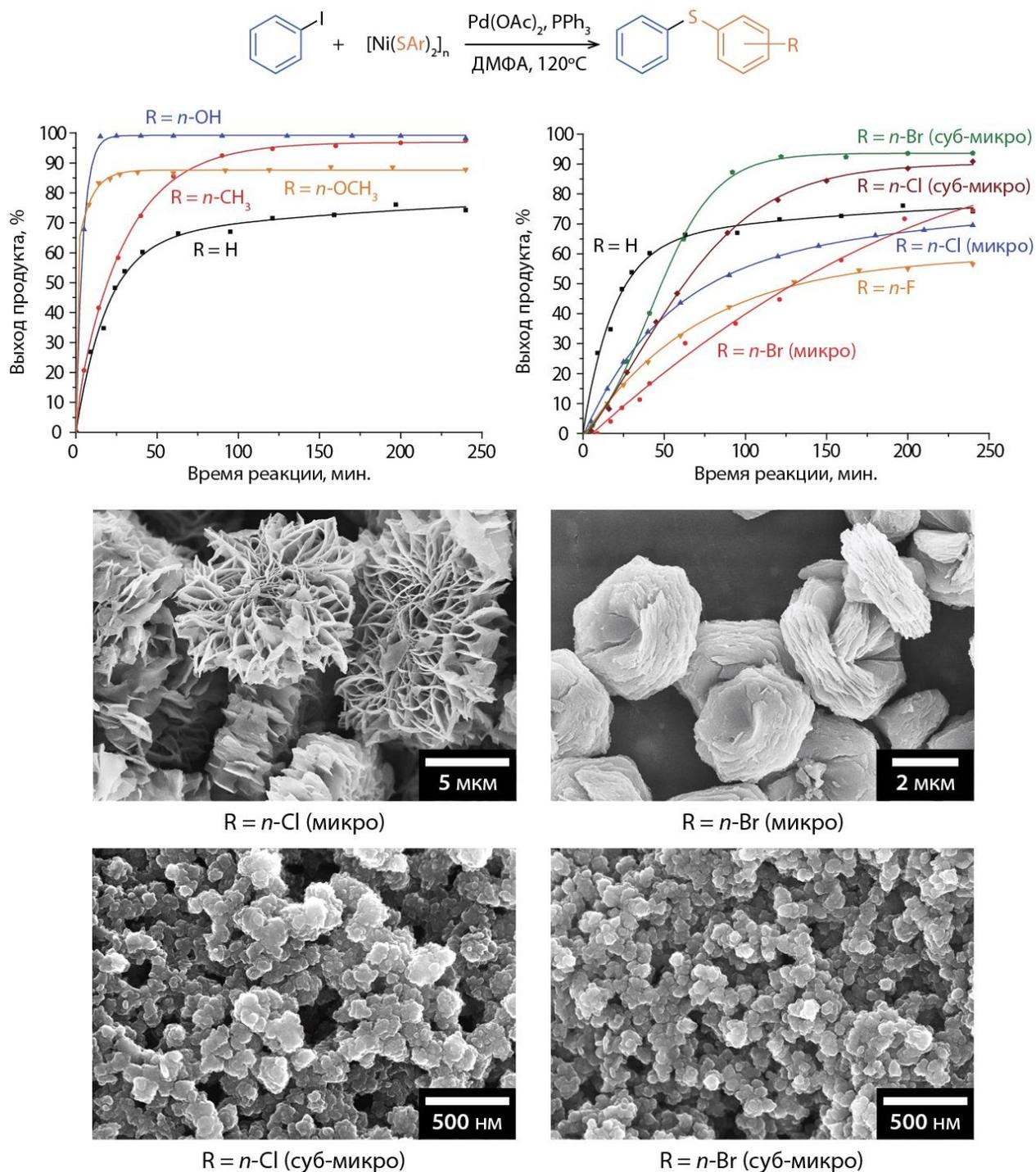
Вид кривых, отражающих зависимость интенсивности сигналов данных ионов от времени, полностью соответствовал классическим представлениям о поведении интермедиатов в реакции. Смешанный комплекс, содержащий арильный и тиоарильный фрагменты, образовавшийся на стадии переноса SAr группы от тиолята никеля, также был обнаружен в системе в виде иона с  $m/z$  712. Примечательно, что кривая, соответствующая данному иону, имела два максимума, что, вероятно указывало, на сосуществование в системе двух режимов протекания процесса – непосредственно в растворе и на границе раздела фаз (Рисунок 64). В начале реакции преобладал гетерогенный режим, процессы образования активной формы палладия, окислительного присоединения арилгалогенида и переноса тиоарильной группы происходили вблизи границы раздела фаз или же при непосредственном связывании палладиевых центров с поверхностью частиц тиолята никеля (Рисунок 64, путь А). Переход палладийсодержащих частиц в жидкую фазу происходил лишь после отщепления SAr фрагмента от поверхности тиолята никеля. На более поздних стадиях процесса, характеризующихся переходом остаточного тиолята никеля в растворимую или коллоидную форму, реакция преимущественно протекала в гомогенном режиме, а все интермедиаты присутствовали в свободном виде в растворе (Рисунок 64, путь Б).



**Рисунок 64.** Сравнение гетерогенного (А) и гомогенного (Б) пути реакции палладий-катализируемого C-S кросс-сочетания с участием тиолятов никеля в качестве источников SAr-групп.

На следующем этапе работы была проведена серия кинетических измерений с целью установления влияния молекулярной структуры и морфологии частиц тиолятов никеля на их реакционную способность в реакциях C-S кросс-сочетания (Рисунок 65). Наличие электронодонорных заместителей в ароматических кольцах тиолятов никеля способствовало повышению реакционной способности координационных полимеров в реакции кросс-сочетания с йодбензолом по сравнению с незамещённым тиофенолятом никеля. Образование целевого диарилсульфида с выходом до 99% происходило в течение первых 20 минут реакции для тиолятов, содержащих *para*-метокси- и *para*-гидрокси-группы, и в течение 120 минут в случае тиолята, содержащего *para*-метильные заместители с менее выраженными донорными свойствами. Напротив, введение электроноакцепторных групп в ароматические кольца тиолятов никеля приводило к значительному падению скорости реакции. Реакционная способность координационного полимера снижалась в случае галогенидных

(*para*-фтор, *para*-хлор и *para*-бром) заместителей. Медленный рост значения выхода целевого продукта реакции наблюдался в течение всех 4 часов проведения измерений.



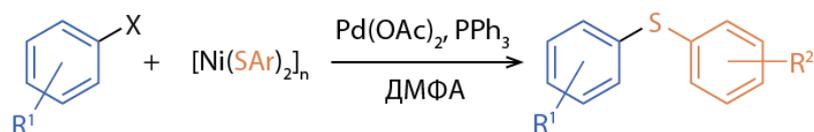
**Рисунок 65.** Графики зависимости выхода продукта от времени для реакции C-S кросс-сочетания с участием тиолятов никеля с различной молекулярной структурой и морфологией. СЭМ-изображения использованных в исследовании пар микро- и субмикрочастиц одинакового состава.

Стоит, однако, отметить, что характерной особенностью всех галогензамещённых тиолятов никеля, синтезированных по стандартной методике, являлся достаточно большой размер частиц порядка 1 – 10 мкм, что могло оказывать заметное влияние на скорость превращений с их участием. Для оценки влияния вклада размерных эффектов были дополнительно синтезированы два галогензамещённых тиолятов никеля с малым (субмикронным) размером частиц (Рисунок 65). Использование ацетата никеля в качестве исходной соли и метанола в качестве растворителя в реакции синтеза координационных полимеров позволило получить *пара*-хлор- и *пара*-бромзамещённые тиоляты никеля с размером индивидуальных частиц порядка 50 – 100 нм. Использование субмикроразмерных частиц в реакции позволило значительно увеличить скорость образования соответствующего диарилсульфида. Выход продукта достигал 85 – 95% в течение 2 – 3 часов реакции, наиболее выражен эффект был в случае *пара*-бромзамещённого тиолята никеля, который в микроформе состоял из достаточно плотных частиц. На основании наблюдаемых тенденций был сделан вывод о том, что электронные свойства заместителей в ароматических кольцах тиолятов влияют на их активность в реакции кросс-сочетания. Тиоляты с электронодонорными заместителями реагируют с высокой скоростью, тогда как тиоляты с электроноакцепторными заместителями реагируют относительно медленно. В то же время, высокая активность тиолятов никеля может быть достигнута за счет изменения морфологии частиц даже в случае отрицательного влияния заместителей.

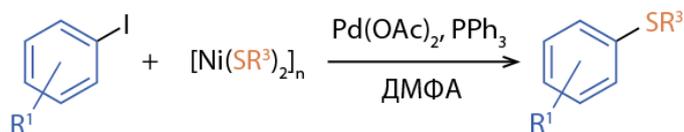
Для определения синтетических возможностей изучаемого процесса была проведена серия реакций с различными субстратами (Таблица 7). Реакция между йодбензолом и тиолятами с различными ароматическими и алифатическими заместителями (Таблица 7, №№1-4, 6-11 и 26-27), за исключением *орто*-аминозамещённого тиолята никеля (Таблица 7, №5), приводила к образованию целевого сульфида с выходами 67 – 99%, в большинстве случаев выход продукта превышал 90%.

**Таблица 7.** Реакция кросс-сочетания арилгалогенидов с тиолятами никеля.

№	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> /R <sup>3</sup>	Условия реакции	Выход сульфида, %
---	---	----------------	--------------------------------	-----------------	-------------------



1	I	H	H	120°C, 6 часов	99
2	I	H	<i>n</i> -Br	120°C, 6 часов	95
3	I	H	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	120°C, 6 часов	95
4	I	H	<i>m</i> -F	120°C, 6 часов	93
5	I	H	<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	120°C, 6 часов	нет реакции
6	I	H	<i>n</i> -OH	120°C, 6 часов	99
7	I	H	<i>n</i> -Cl	120°C, 6 часов	99
8	I	H	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	120°C, 6 часов	95
9	I	H	<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	120°C, 6 часов	93
10	I	H	<i>m,m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120°C, 6 часов	67
11	I	H	<i>n</i> -F	120°C, 6 часов	99
12	I	<i>n</i> -CF <sub>3</sub>	H	120°C, 6 часов	91
13	I	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	H	120°C, 6 часов	93
14	I	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	H	120°C, 6 часов	78
15	I	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Br	120°C, 6 часов	74
16	I	<i>o</i> -C(O)H	<i>n</i> -Br	120°C, 6 часов	94
17	I	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -Br	120°C, 6 часов	99
18	I	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -Br	120°C, 6 часов	95
19	I	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	120°C, 6 часов	74
20	Br	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Cl	120°C, 24 часа	58
21	Br	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -Cl	120°C, 24 часа	99
22	Br	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	120°C, 24 часа	93
23	Br	<i>n</i> -C(O)CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	120°C, 24 часа	80
24	Cl	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -Cl	120°C, 24 часа	46
25	Cl	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	120°C, 72 часа	67



26	–	H	Cy	120°C, 24 часа	99
27	–	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	120°C, 6 часов	99

Удалённые незащищённые *para*-гидрокси- и *para*-амино-группы не оказывали существенного влияния на результат реакции, соответствующие диарилсульфиды образовывались с выходами 99% и 93% (Таблица 7, №6 и №9). Взаимодействие тиолятов никеля с различными замещёнными арилиодидами приводило к образованию целевых диарилсульфидов для широкого круга заместителей в ароматических кольцах органических галогенидов. Выходы продуктов составляли 74 – 99% в зависимости от природы заместителя (Таблица 7, №№12-19). Меньшая реакционная способность, в целом, наблюдалась в случае наличия электронодонорных групп в ароматическом кольце арилгалогенида, а более высокая – в случае наличия электроноакцепторных групп. *Орто*-аминозамещённый тиолят никеля не вступал в реакцию кросс-сочетания с йодбензолом (Таблица 7, №5), вероятно, из-за сильного хелатного эффекта лиганда. Арилбромиды и арилхлориды также были использованы в реакции кросс-сочетания с тиолятами никеля, продукт был получен с выходами от 46% до 99% при использовании арилгалогенидов, содержащих, в основном, электроноакцепторные заместители (Таблица 7, №№20-25).

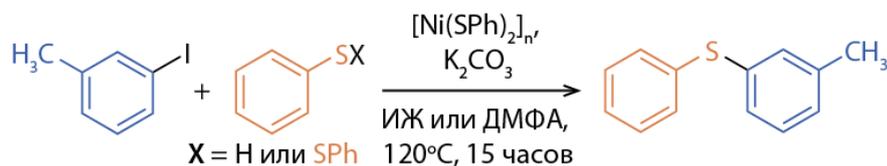
В результате проведённой работы при помощи сканирующей электронной микроскопии, спектральных и синтетических методов была изучена реакция C-S кросс-сочетания между различными арилгалогенидами и частицами тиолятов никеля в жидкой среде. Следующим этапом исследования стало изучение роли данного процесса в классических каталитических реакциях C-S кросс-сочетания с участием простых сераорганических субстратов – тиолов и дисульфидов. В качестве жидкой среды для проведения реакции были использованы ионные жидкости, что, с одной стороны, позволило увеличить активность используемой каталитической системы, а с другой, дало возможность проводить исследование жидких реакционных смесей методом электронной микроскопии без применения специализированных микрочаёек.

### 3.2.4. Изучение роли тиолятов металлов в каталитическом C-S кросс-сочетании в среде ионных жидкостей при помощи электронной микроскопии

С целью подбора оптимальной среды для проведения C-S кросс-сочетания была проведена серия реакций между *мета*-йодтолуолом и сераорганическим субстратом (тиофенолом или дифенилдисульфидом) в среде различных ионных жидкостей и в ДМФА (Таблица 8). В качестве катализатора использовался тиофенолят никеля (5 моль%), а в качестве основания – карбонат цезия. Использование в качестве растворителя ионных жидкостей (ИЖ) на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами ( $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OTf}$ ,  $\text{OAc}$ ) не позволило достичь высокой активности каталитической системы. Реакция в относительно стабильных ИЖ с фторированными анионами (Таблица 8, №№1-2, 9-10) приводила к образованию диарилсульфида с удовлетворительным выходом 61% только в случае сочетания с PhSH в  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , а в остальных реакциях эта величина не превышала 10% для обоих источников тиоарильных групп. Низкую эффективность продемонстрировали ИЖ с подвижным атомом водорода во втором положении имидазольного кольца, которые могут выступать в качестве потенциальных источников N-гетероциклических карбеновых (NHC) лигандов. Выход продукта варьировался от следовых количеств до 33% (Таблица 8, №№3-5, 11-13). Полученные результаты показали, что классические имидазолиевые ионные жидкости не могут быть использованы в качестве растворителей в реакции, а возможный карбеновый путь активации предшественника катализатора не определяет высокую активность никелевой каталитической системы. Для минимизации роли ионной жидкости как источника NHC-лигандов, способных поддерживать гомогенный режим катализа, в качестве реакционной среды использовали ионную жидкость, содержащую метильную группу во втором положении имидазольного кольца и фторированный анион. Выход диарилсульфида при этом возрос до 80% в

случае PhSH (Таблица 8, №6) и до 16% в случае применения Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Таблица 8, №14) в качестве серосодержащего субстрата.

**Таблица 8.** Оптимизация условий реакции C-S кросс-сочетания в среде ионной жидкости (выход – по данным ГХ-МС).



№	X	Растворитель	Выход диарилсульфида, %
1	H	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	<1
2		[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	61
3		[C <sub>4</sub> mim][Cl]	33
4		[C <sub>4</sub> mim][OTf]	30
5		[C <sub>4</sub> mim][OAc]	<1
6		[C <sub>4</sub> Mmim][BF <sub>4</sub> ]	80
7		[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	99
8		ДМФА	87
9	SPh	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	8
10		[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	7
11		[C <sub>4</sub> mim][Cl]	3
12		[C <sub>4</sub> mim][OTf]	5
13		[C <sub>4</sub> mim][OAc]	<1
14		[C <sub>4</sub> Mmim][BF <sub>4</sub> ]	16
15		[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	99
16		ДМФА	0

Реакция протекала с практически количественным выходом (99%) для обоих сераорганических соединений при использовании пиридиниевой ионной жидкости вместо имидазолиевой (Таблица 8, №7 и №15). Следует отметить, что в классическом растворителе – ДМФА C-S кросс-сочетание с тиофенолом позволило получить целевой продукт с выходом 87% (Таблица 8, №8), однако при использовании в качестве субстрата Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> данная каталитическая система оказалась неэффективна (Таблица 8, №16).

Наблюдаемое поведение каталитической системы свидетельствовало о том, что ионные жидкости способны выступать в качестве ионного стабилизатора активной формы катализатора, а характерный для каталитических систем на основе ИЖ процесс образования моноядерных комплексов с ННС-лигандами не является, в данном случае, предпочтительным. Примечательно, что использование тиолята никеля в каталитических количествах не требовало использования второго металла для активации арилгалогенида в отличие от описанного выше превращения, в котором тиоляты никеля выступали в качестве источников тиоарильных групп. Для установления причин появления данного различия в реакционной способности была проведена серия реакций в  $[C_4Py][BF_4]$  с увеличенной загрузкой тиофенолята никеля в отсутствие других источников серасодержащих фрагментов. Все реакционные смеси были проанализированы методами ГХ-МС (Таблица 9) и просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 6б).

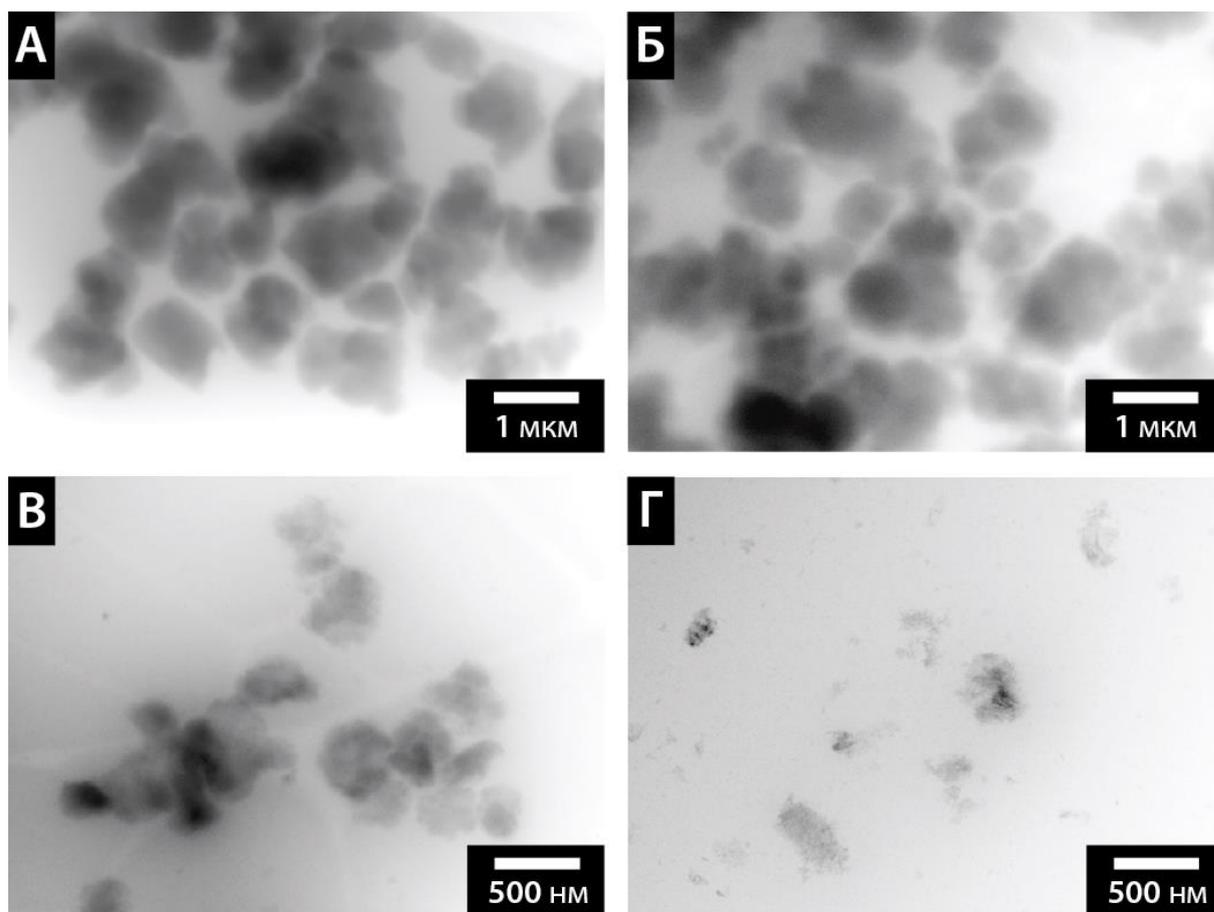
Тиофенолят никеля нагревали в среде пиридиниевой ионной жидкости  $[C_4Py][BF_4]$  при  $120^\circ C$  в отсутствие добавок, а также в присутствии карбоната калия и/или *мета*-йодтолуола ((3-Tol)I). Качественный состав органических продуктов после реакции определяли методом ГХ-МС. Обработка  $[Ni(SPh)_2]_n$  в чистой ионной жидкости без дополнительных реагентов не приводила к образованию органических продуктов в заметных количествах (Таблица 9, №1), аналогичный результат реакции наблюдался и в случае использования добавки арилгалогенида (Таблица 9, №2). Таким образом, применение  $[C_4Py][BF_4]$  в качестве среды реакции не приводило к увеличению реакционной способности тиофенолята никеля по сравнению с ранее рассмотренными системами. Реакция в присутствии карбоната калия протекала значительно лучше, через 15 часов нагревания в смеси наблюдалось появление дифенилсульфида, который, вероятно, являлся продуктом элиминирования  $Ph_2S_2$  и его последующего восстановления параллельно образующимися частицами Ni(0) (Таблица 9, №3).

Предполагаемое формирование активных центров Ni(0) в присутствии карбоната калия явилось ключевым этапом активации исходного соединения никеля для реакции C-S кросс-сочетания. В четырёхкомпонентной системе, содержащей тиофенолят никеля, ионную жидкость, арилгалогенид и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> наблюдалось образование несимметричного *мета*-толил(фенил)сульфида в качестве основного продукта, при этом также наблюдалось образование минорных количеств Ph<sub>2</sub>S по описанному выше механизму (Таблица 9, №4).

**Таблица 9.** Анализ модельных реакционных смесей на основе тиофенолята никеля и пиридиниевой ионной жидкости методом ГХ-МС. Условия реакции: 120°C, 15 часов. Обозначения: «+» – основной продукт, «±» – минорный продукт, «–» – продукт не зарегистрирован.

№	Состав смеси, ИЖ = [C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	Наличие продукта (ГХ-МС)		
		(3-Tol)SPh	Ph <sub>2</sub> S	Ph <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
1	[Ni(SPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> + ИЖ	–	–	–
2	[Ni(SPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> + ИЖ + (3-Tol)I	–	–	–
3	[Ni(SPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> + ИЖ + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	+	–
4	[Ni(SPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> + ИЖ + (3-Tol)I + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+	±	–

Наблюдаемая химическая активность тиофенолята никеля в различных реакционных средах хорошо коррелировала с их морфологией, которая была изучена при помощи ПЭМ непосредственно в ионной жидкости без дополнительной пробоподготовки. В отсутствие реакции частицы [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> находились в реакционной смеси в виде плотных агрегатов размером порядка 0,5 – 1 мкм (Рисунки 66А и 66Б). Разложение тиофенолята никеля в присутствии карбоната калия приводило к заметному уменьшению их размеров до 200 – 500 нм (Рисунок 66В). Стоит, однако, отметить, что применение метода ПЭМ не позволило обнаружить в смеси частицы металлического никеля или NiS, вероятно, вследствие их малого размера или низкой устойчивости в условиях камеры электронного микроскопа. Образование продукта реакции C-S кросс-сочетания, в свою очередь, сопровождалось практически полным растворением координационного полимера (Рисунок 66Г).



**Рисунок 66.** ПЭМ-изображения реакционных смесей на основе тиофенолята никеля в  $[C_4Py][BF_4]$  после нагревания без добавок (А), а также в присутствии *мета*-йодтолуола (Б), карбоната калия (В) и их смеси (Г).

Предполагаемая высокая реакционная способность активных никелевых центров не позволила пронаблюдать образование новой металлсодержащей фазы в ходе реакции, поэтому для дальнейших экспериментов был выбран другой комплекс с сераорганическими лигандами – тиофенолят меди(I). Высокая активность соединений меди типичная для реакций C-S кросс-сочетания, что подтверждается литературными данными [243–246]. Поведение  $[CuSPh]_n$ , синтезированного из  $Cu(acac)_2$  и тиофенола, изучалось в четырёх модельных системах, аналогичных таковым для тиофенолята никеля. Состав продуктов реакции также анализировали при помощи ГХ-МС (Таблица 10), а морфологию реакционных смесей исследовали при помощи ПЭМ в ионной жидкости (Рисунок 67).

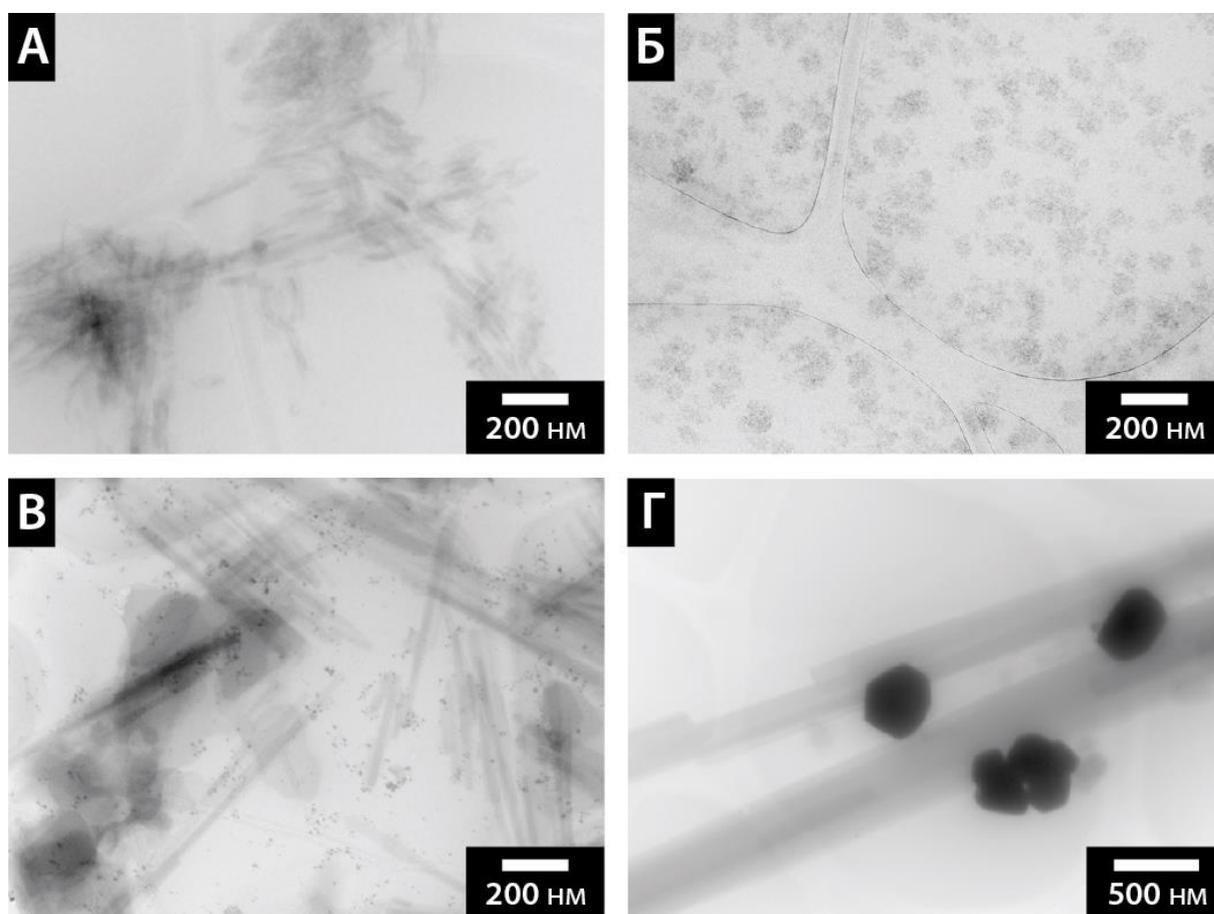
**Таблица 10.** Анализ модельных реакционных смесей на основе тиофенолята меди и пиридиниевой ионной жидкости методом ГХ-МС. Условия реакции: 120°C, 15 часов. Обозначения: «+» – основной продукт, «-» – продукт не зарегистрирован.

№	Состав смеси, ИЖ = [C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	Наличие продукта (ГХ-МС)		
		(3-Tol)SPh	Ph <sub>2</sub> S	Ph <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
1	[CuSPh] <sub>n</sub> + ИЖ	-	-	+
2	[CuSPh] <sub>n</sub> + ИЖ + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	-
3	[CuSPh] <sub>n</sub> + ИЖ + (3-Tol)I	+	-	-
4	[CuSPh] <sub>n</sub> + ИЖ + (3-Tol)I + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+	-	-

В результате исследования состава органических продуктов реакций установлено, что тиофенолят меди гораздо более склонен к разложению в среде ионной жидкости, чем тиофенолят никеля. Нагревание [CuSPh]<sub>n</sub> в пиридиниевой ионной жидкости приводит к появлению в реакционной смеси дифенилдисульфида – продукта окисления/сочетания тиофенолятных лигандов (Таблица 10, №1). Примечательно, что использование добавки карбоната калия привело к полному исчезновению продуктов реакции (Таблица 10, №2). Вероятно, присутствие основания способствовало связыванию продуктов окисления тиофенолятных лигандов в виде соответствующих калиевых солей, которые не могут быть обнаружены методом ГХ-МС. Введение тиофенолята меди в реакцию с *мета*-йодтолуолом позволило получить соответствующий продукт C-S кросс-сочетания без каких-либо примесей с выходом около 38% (Таблица 10, №3), аналогичная реакция в присутствии карбоната калия протекала с высоким выходом диарилсульфида около 91% (Таблица 10, №4). Тиофенолят меди(I) легко элиминировал тиоарильные группы в среде пиридиниевой ионной жидкости даже в отсутствие добавки карбоната калия, при этом промотирующий эффект был так же отчётливо выражен, как и в случае реакций с участием тиофенолята никеля (Таблица 9).

Исследование реакционных смесей методом просвечивающей электронной микроскопии позволило установить факт образования новых

металлсодержащих фаз и охарактеризовать их морфологию (Рисунок 67). Агломерированные игольчатые кристаллы длиной 100 – 200 нм, характерные для  $[\text{CuSPh}]_n$ , наблюдались после нагревания реакционной смеси, содержащей только тиофенолят меди и ионную жидкость (Рисунок 67А). Их форма заметно отличалась от исходного тиофенолята меди, не имевшего ярко выраженной морфологии. Вероятно, обнаруженные с помощью ПЭМ кристаллы представляли собой не частично прореагировавший  $[\text{CuSPh}]_n$ , а продукт обратной реакции образовавшихся частиц меди (0) с присутствующим в растворе дифенилдисульфидом.



**Рисунок 67.** ПЭМ-изображения реакционных смесей на основе тиофенолята меди в  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$  после нагревания без добавок (А), а также в присутствии карбоната калия (Б), *мета*-йодтолуола (В) и их смеси (Г).

Добавление карбоната калия способствовало подавлению этого процесса за счёт связывания органических продуктов. Метод ПЭМ позволил

лишь зафиксировать образование небольших агрегатов размером около 100 нм (Рисунок 67Б). Нагревание тиофенолята меди в присутствии *мета*-йодтолуола сопровождалось заметным ростом пересаженных кристаллов  $[\text{CuSPh}]_n$  до 0,1 – 1 мкм и 1 – 10 мкм, соответственно, для реакций в отсутствие и в присутствии карбоната калия (Рисунки 67В и 67Г). Кроме того, в обоих случаях образовывались частицы металлической меди. Их размер варьировался от 5 – 10 нм в смеси без основания (Рисунок 67В) до 200 – 500 нм в системе, содержащей карбонат калия (Рисунок 67Г).

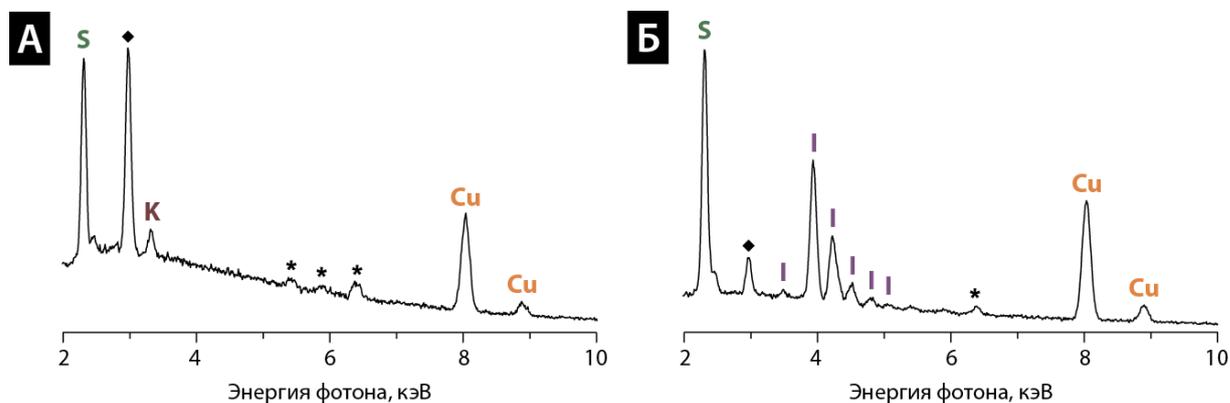
Таким образом, в ходе реакции медь постепенно накапливалась в двух фазах:  $[\text{CuSPh}]_n$  и  $\text{Cu}(0)$ . Заметное смещение равновесия в сторону образования тиофенолята меди было невозможно из-за связывания SPh-групп в виде продукта C-S кросс-сочетания, неактивного по отношению к частицам металлической меди. Элементный состав фаз, наблюдаемых в смеси, содержащей все четыре компонента (Таблица 10, №4), был подтвержден методами сканирующей электронной микроскопии с контрастом по атомному номеру и рентгеноспектрального микроанализа (Рисунки 68 и 69А) после выделения частиц из реакционной смеси.



**Рисунок 68.** СЭМ-изображение с контрастом по атомному номеру, а также карты распределения меди и серы, полученные методом рентгеноспектрального микроанализа для частиц, выделенных из смеси тиофенолят меди/ИЖ/*мета*-йодтолуол/карбонат калия.

Помимо мелких наночастиц меди и игольчатых кристаллов тиофенолята меди, в реакции с *мета*-йодтолуолом (Таблица 10, №3) по

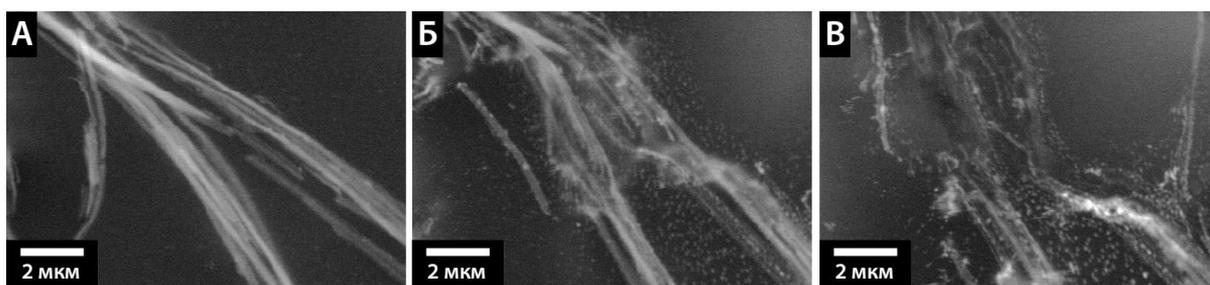
данным ПЭМ наблюдалась еще одна фаза – частицы размером около 200 нм (Рисунок 67В). Выделение частиц из реакционной смеси и их исследование методом рентгеноспектрального микроанализа позволило идентифицировать неизвестную фазу как иодид меди (Рисунок 69Б).



**Рисунок 69.** Фрагменты рентгеновских спектров (РСМА) для образцов твёрдой фазы, образовавшейся после нагревания тиофенолята меди в  $[C_4Py][BF_4]$  в присутствии смеси карбоната калия и *мета*-йодтолуола (А), а также чистого *мета*-йодтолуола (Б). Дополнительными символами обозначены примесные пики от подложки (алюминиевая фольга): пик суммирования для алюминия (♦), характеристические пики компонентов нержавеющей стали (\*).

Стадия активация тиофенолята меди, сопровождающаяся генерацией активных металлических частиц, была изучена *in situ* непосредственно в камере сканирующего электронного микроскопа. Образец обладающий ярко выраженной морфологией игольчатых кристаллов  $[CuSPh]_n$ , синтезированных из оксида меди(II), нагревали внутри микроскопа до температуры 200°C, как в твёрдом виде, так и в среде ионной жидкости  $[C_4Py][BF_4]$ . В процессе нагрева и изотермической выдержки при 200°C осуществляли СЭМ-наблюдение за изменением морфологии образца в режиме реального времени. С целью повышения качества получаемых СЭМ-изображений данные накапливали в виде серии отдельных микрофотографий, зарегистрированных через равные промежутки времени. Наблюдение проводили в режиме регистрации отражённых электронов, что

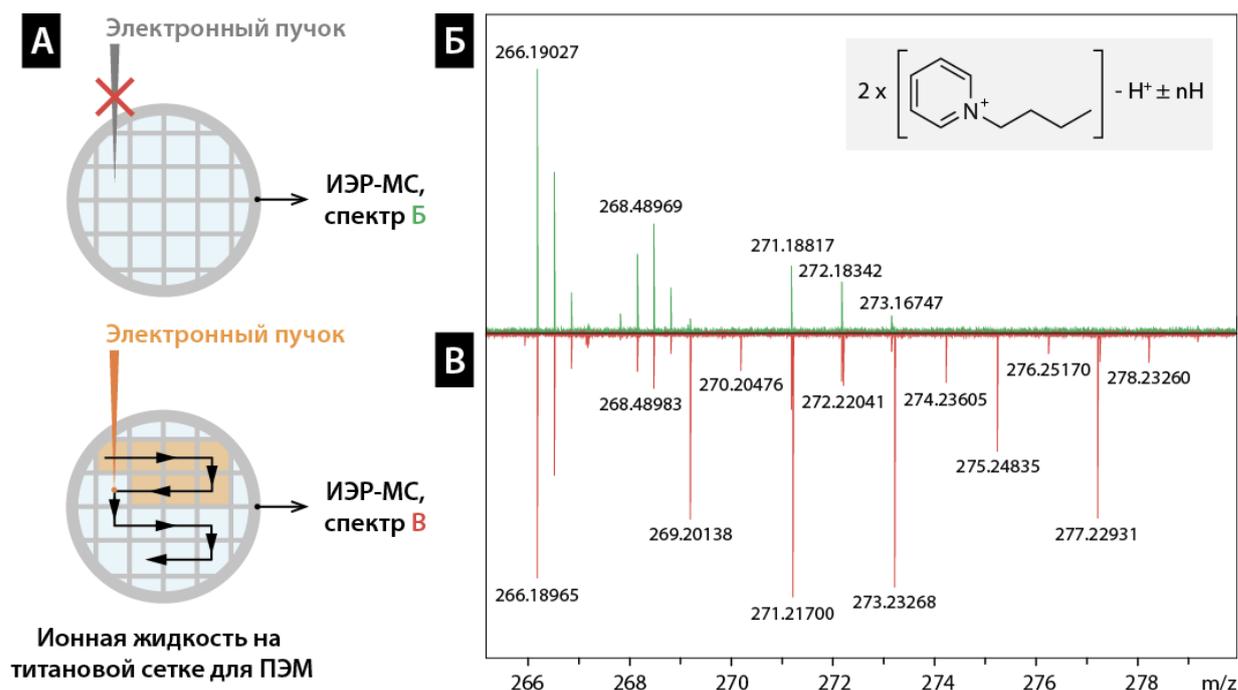
позволило добиться высокого уровня контраста между ионной жидкостью и металлсодержащей фазой. Для образца твёрдого тиофенолята меди не наблюдалось заметных изменений морфологии при нагревании в течение 5-7 минут, тогда как в ионной жидкости происходило постепенное исчезновение игольчатых кристаллов тиофенолята меди и одновременное образование небольших сферических частиц, по-видимому, металлической меди в окрестности растворяющихся кристаллов (Рисунок 70).



**Рисунок 70.** СЭМ-изображения в режиме отражённых электронов для  $[\text{CuSPh}]_n$  в среде  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$  при достижении температуры реакции равной  $200^\circ\text{C}$  (А), а также после 1 минуты (Б) и 2 минут (В) нагревания при  $200^\circ\text{C}$ .

Стоит отметить, что воздействие электронного пучка на образец оказывало заметное промотирующее влияние на целевой процесс, при этом общий характер протекания реакции не противоречил наблюдениям, сделанным в ходе статических СЭМ и ПЭМ экспериментов. Известно (см. обзор литературы, глава 2.1), что основным механизмом действия электронного пучка на жидкофазную реакционную смесь является радиолиз растворителя с образованием реакционноспособных частиц, которые затем непосредственно взаимодействуют с растворёнными компонентами или же дисперсной фазой, поэтому для установления роли электронного пучка в описанном выше превращении была проведена серия экспериментов по анализу продуктов радиолиза ряда ионных жидкостей (Рисунок 71). Образец  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$  был нанесен на инертную титановую сетку для ПЭМ и последовательно обработан электронным пучком ячейка за ячейкой с использованием специально записанных макрокоманд для управления

микроскопом (Рисунок 71А). Обработку жидкости электронным пучком проводили в течение примерно 2 часов при высокой мощности дозы (около  $10^4 \text{ e}/\text{\AA}^2\text{c}$ ) для получения достаточной для анализа концентрации продуктов разложения. Образовавшиеся частицы регистрировали с помощью высокочувствительного метода масс-спектрометрии (ИЭР-МС) сверхвысокого разрешения.



**Рисунок 71.** Упрощённая схема эксперимента по радиолизу ионной жидкости под действием электронного пучка (А). Фрагменты ИЭР-МС спектров сверхвысокого разрешения  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$  до (Б) и после (В) радиолиза. Показан спектральный диапазон, соответствующий серии димерных частиц на основе катиона 1-бутилпиридиния.

Сравнение двух масс-спектров, полученных в режиме регистрации положительно заряженных ионов для ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$  до и после обработки электронным пучком, выявило две основные группы сигналов продуктов радиолиза. Первая группа, наблюдаемая в диапазоне  $m/z$  269 – 278, соответствовала серии димерных частиц на основе катиона 1-бутилпиридиния (Рисунки 71Б и 71В, Таблица 11), а вторая группа, наблюдаемая в диапазоне  $m/z$  406 – 414, соответствовала серии аналогичных

тримерных частиц (Таблица 11). Разность масс соседних сигналов в каждой группе соответствовала двум атомам водорода. Димеризация катионов ионной жидкости сопровождалась присоединением или отщеплением нечетного числа атомов водорода (1 или 3), а тримеризация – присоединением или отщеплением четного числа атомов водорода (0, 2 или 4). Заряд всех описанных ионов был равен +1. Таким образом, можно заключить, что тримеризация механистически представляет собой комбинацию случайной пары путей димеризации.

**Таблица 11.** Описание ионов, соответствующих димерным или тримерным частицам, зарегистрированным в ИЭР-МС спектрах ионных жидкостей после радиолиза под действием электронного пучка.

Ион	Брутто-формула	<i>m/z</i> (расчёт)	<i>m/z</i> (эксперимент)	$\Delta$ , м.д.
<i>Ионная жидкость [C<sub>4</sub>Py][BF<sub>4</sub>]</i>				
(C <sub>4</sub> Py) <sub>2</sub> -3H	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub>	269.20123	269.20138	0.6
(C <sub>4</sub> Py) <sub>2</sub> -H	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub>	271.21688	271.21700	0.4
(C <sub>4</sub> Py) <sub>2</sub> +H	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub>	273.23253	273.23268	0.6
(C <sub>4</sub> Py) <sub>2</sub> +3H	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub>	275.24818	275.24835	0.6
(C <sub>4</sub> Py) <sub>3</sub> -4H	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> N <sub>3</sub>	404.30602	404.30639	0.9
(C <sub>4</sub> Py) <sub>3</sub> -2H	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> N <sub>3</sub>	406.32167	406.32202	0.9
(C <sub>4</sub> Py) <sub>3</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> N <sub>3</sub>	408.33732	408.33771	1.0
(C <sub>4</sub> Py) <sub>3</sub> +2H	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> N <sub>3</sub>	410.35297	410.35335	0.9
(C <sub>4</sub> Py) <sub>3</sub> +4H	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> N <sub>3</sub>	412.36862	412.36902	1.0
<i>Ионная жидкость [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]</i>				
(C <sub>4</sub> mim) <sub>2</sub> -3H	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub>	275.22302	275.22317	0.5
(C <sub>4</sub> mim) <sub>2</sub> -H	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub>	277.23867	277.23881	0.5
(C <sub>4</sub> mim) <sub>2</sub> +H	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N <sub>4</sub>	279.25432	279.25448	0.6
(C <sub>4</sub> mim) <sub>2</sub> +3H	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub>	281.26997	281.27010	0.5
(C <sub>4</sub> mim) <sub>3</sub> -2H	C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> N <sub>6</sub>	415.35437	415.35472	0.8
(C <sub>4</sub> mim) <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> N <sub>6</sub>	417.37002	417.37040	0.9
(C <sub>4</sub> mim) <sub>3</sub> +2H	C <sub>24</sub> H <sub>47</sub> N <sub>6</sub>	419.38567	419.38608	1.0

Важно отметить, что использование ИЦР-масс-спектрометра сверхвысокого разрешения с Фурье-преобразованием позволило добиться

превосходного соотношения сигнал/шум для целевых сигналов с относительными интенсивностями менее 1%, а также разрешить пики, соответствующие ионам с близкими значениями точной массы, что позволило разделить вклады исходных частиц, не претерпевших изменений, и продуктов радиолитического распада в результирующий масс-спектр (см. диапазон  $m/z$  271 – 273 на Рисунках 71Б и 71В).

Примечательно, что замена катиона 1-бутилпиридиния на катион 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[C_4mim]^+$ ) не оказала существенного влияния на протекание процесса радиолитического распада (Таблица 11), в то время как использование его 2-метилзамещенного аналога –  $[C_4Mmim]^+$ , в котором заблокированы пути трансформации через частицы карбенового (NHC) типа, привело к полному исчезновению сигналов соответствующих продуктов радиолитического распада в масс-спектрах.

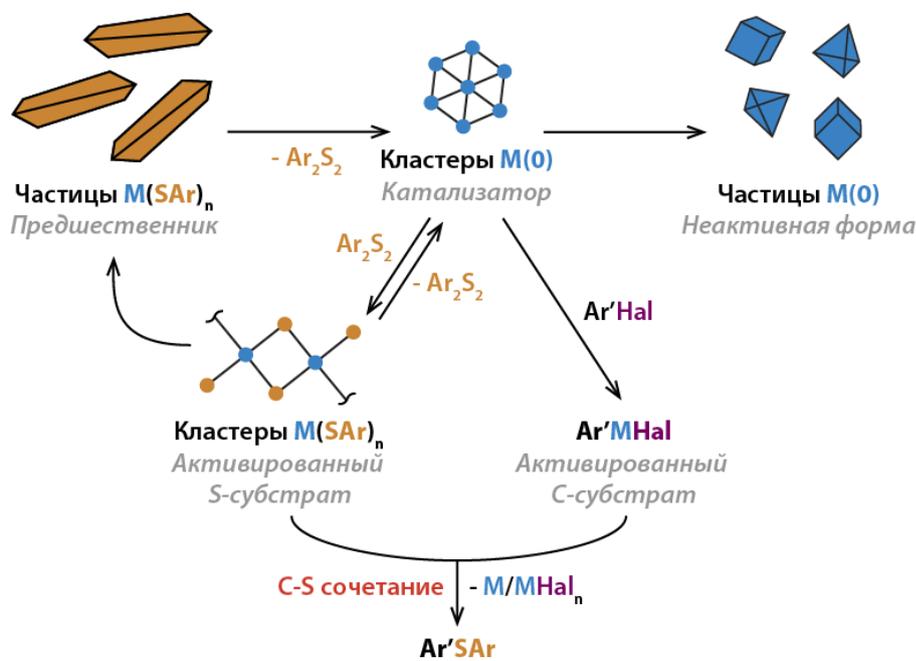
Таким образом, можно заключить, что димеризация катиона 1-бутилпиридиния происходит за счет деароматизации пиридинового кольца с образованием карбенового центра рядом с атомом азота, который затем атакует второе кольцо с образованием новой связи углерод-углерод. В целом, основываясь на результатах проведенных экспериментов, промотирующее действие электронного пучка в реакции разложения  $[CuSPh]_n$  можно объяснить радиолитическим расщеплением ионной жидкости, с образованием замещенного 2,2'-бипиридинового фрагмента, последующее деалкилирование которого приводит к выделению свободного 2,2'-бипиридина, способного действовать как высокоэффективный лиганд по отношению к атомам меди, облегчая процесс разрушения частиц тиофенолята.

Общий механизм реакции C-S кросс-сочетания с участием различных частиц, образующихся из тиолятов никеля или меди, можно описать следующим образом (Рисунок 72). Разложение  $M(SAr)_n$  в присутствии ионной жидкости, выполняющей роль стабилизатора, приводит к образованию нуль-валентного металла в кластерной форме. Высокоактивная металлическая фаза подвергается окислению диарилдисульфидом ( $Ar_2S_2$ ) или

же арилгалогенидом ( $\text{Ar}'\text{Hal}$ ) с образованием двух типов продуктов: небольших реакционноспособных кластеров  $\text{M}(\text{SAr})_n$  и комплексов типа  $\text{Ar}'\text{MHal}$ . Целевая реакция C-S кросс-сочетания протекает при этом с переносом лиганда и отщеплением продукта  $\text{Ar}'\text{SAr}$ , а также с выделением нуль-валентного металла и соответствующего иодида. Данный процесс полностью аналогичен тому, который был обнаружен ранее в реакциях с участием  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  и различных тиолятов никеля, за исключением того, что оба типа металлических центров образуются в нём *in situ* из единого предшественника. Металл из иодида может быть переведен обратно в раствор и реактивирован в присутствии карбоната калия, что полностью согласуется с экспериментально наблюдаемым отсутствием атомов йода в твердой фазе после проведения реакции с использованием добавки  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . По мере расходования реагентов происходит осаждение катализатора в виде крупных частиц  $\text{M}(\text{SAr})_n$  и  $\text{M}(0)$ . Предполагается, что механизмы процессов с участием соединений меди и никеля, в целом, аналогичны, но существует несколько важных отличительных особенностей. Меньшая стабильность нуль-валентного никеля в атомарной или кластерной форме по сравнению с медью приводит к выраженному смещению равновесия между  $\text{Ni}(0)$  и тиофенолятом никеля в сторону последнего. Только использование системы ИЖ/карбонат калия, которая, как было отмечено в случае медного катализа, действует как эффективный активатор металлической фазы, позволяет перевести никель в каталитически активную форму. Частицы никеля(0) также не могут накапливаться в системе из-за их быстрого окисления вначале реагентами, а затем примесями воды и/или кислорода в ионной жидкости.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что ключевым свойством изученных каталитических систем, обуславливающим их высокую активность и универсальность по отношению к природе серасодержащего субстрата, является возможность самопроизвольного разделения металлических центров на несколько типов с последующей независимой активацией субстратов и образованием продукта

за счёт переноса тиоарильных групп. Стоит отдельно отметить, что обнаруженный эффект подчёркивает фундаментальную важность реакции C-S кросс-сочетания с участием тиолятов никеля, описанной в предыдущей главе работы.

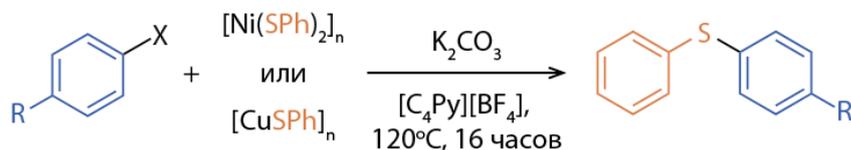


**Рисунок 72.** Предполагаемый механизм трансформации металлсодержащих частиц в условиях реакции C-S кросс-сочетания. В случае тиолятных кластеров и частиц координационных полимеров приведена формула единичного звена для упрощения схемы.

С целью сравнения активности образующихся *in situ* частиц никеля и меди по отношению к различным C-субстратам, была проведена серия реакций кросс-сочетания углерод-сера между тиофенолятами металлов и арилгалогенидами (хлоридами, бромидами или иодидами), содержащими заместители с различными электронными свойствами (Таблица 12). Реакции с тиофенолятом никеля протекали с выходами от умеренных до высоких (27–97%) для всех арилгалогенидов, за исключением наименее реакционноспособного 4-хлортолуола. Использование тиофенолята меди в качестве предшественника каталитически активных частиц и источника

SPh-групп оказалось эффективным только в случае арилиодидов, выходы продуктов при этом составляли от 77 до 94%.

**Таблица 12.** Реакции C-S кросс-сочетания в среде ионной жидкости между тиофенолятами металлов и арилгалогенидами (выход – по данным  $^1\text{H}$  ЯМР).



№	Тиолят	X	R	Выход продукта, %	
1	[CuSPh] <sub>n</sub>	I	CF <sub>3</sub>	94	
2			CH <sub>3</sub>	78	
3			OCH <sub>3</sub>	77	
4		Br	Cl	CF <sub>3</sub>	5
5				CH <sub>3</sub>	7
6				OCH <sub>3</sub>	3
7		Cl	Cl	NO <sub>2</sub>	0
8				C(O)H	0
9				CH <sub>3</sub>	0
10	[Ni(SPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	I	CF <sub>3</sub>	29	
11			CH <sub>3</sub>	97	
12			OCH <sub>3</sub>	37	
13		Br	Cl	CF <sub>3</sub>	43
14				CH <sub>3</sub>	56
15				OCH <sub>3</sub>	27
16		Cl	Cl	NO <sub>2</sub>	44
17				C(O)H	41
18				CH <sub>3</sub>	0

Низкая реакционная способность частиц меди не позволила добиться желаемой каталитической активности в отношении арилбромидов и арилхлоридов. Выход продукта сочетания не превышал 7% для арилбромидов, а в случае арилхлоридов желаемый диарилсульфид не образовывался вовсе, несмотря на выраженные электроноакцепторные свойства заместителей. Высокая активность частиц металлического никеля,

которые предположительно образовывались в реакционной смеси из соответствующего тиофенолята, позволила осуществить успешную активацию всех использованных типов субстратов, но в то же время приводила к быстрой деградации катализатора в растворе.

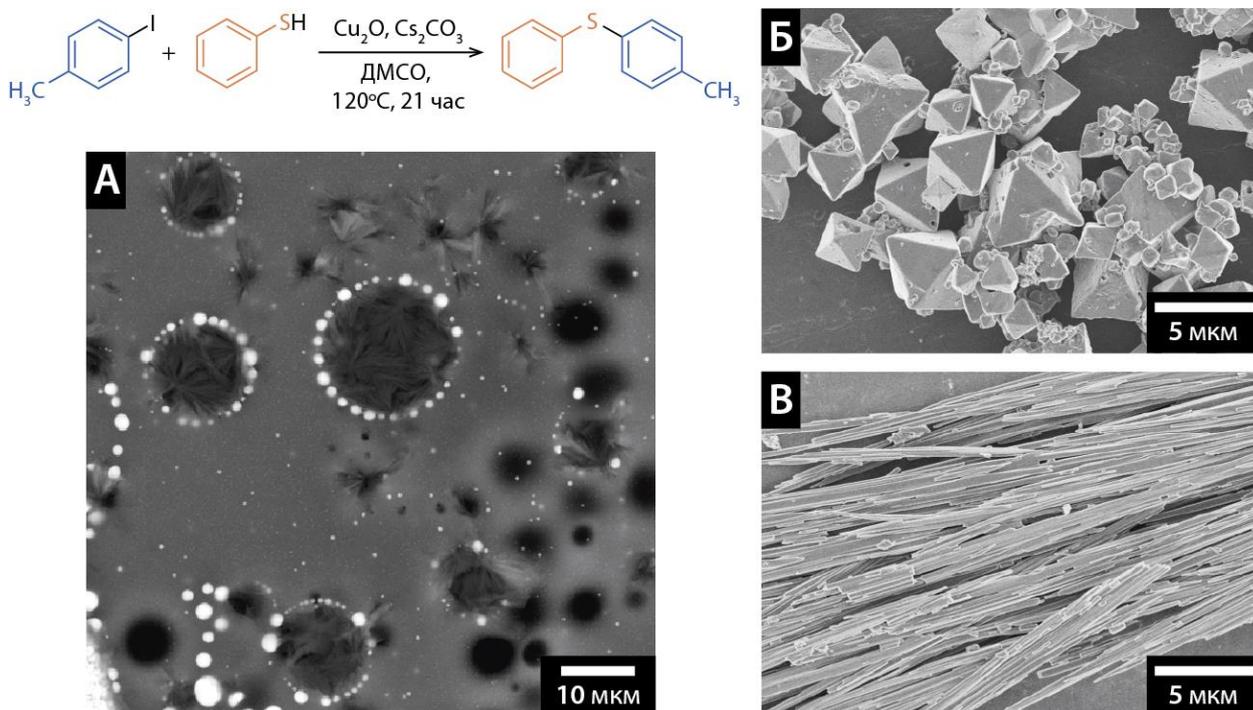
Важным преимуществом ионных жидкостей, использованных в данной части работы, является возможность их применения в качестве среды при исследовании методом электронной микроскопии в чистом виде без специальных микроячеек. Ещё одним, хотя и более специфическим, методом стабилизации жидких реакционных сред внутри камеры электронного микроскопа является их заморозка до температуры жидкого азота. Такой подход был успешно реализован в ходе изучения природы активной фазы в реакциях C-S кросс-сочетания в ДМСО, катализируемых оксидами меди.

### **3.2.5. Применение крио-СЭМ для установления строения активной фазы в реакциях C-S кросс-сочетания, катализируемых оксидами меди**

Результаты исследований, посвящённых изучению роли серасодержащих координационных полимеров в реакциях кросс-сочетания углерод-сера, позволили понять, что динамические превращения тиолятных комплексов позволяют генерировать в каталитической системе металлические центры различной природы. Активация органических субстратов может протекать при этом через стадию окислительного присоединения даже при использовании предшественников катализатора, содержащих металлы в высоких степенях окисления. Ярким примером подобных процессов является C-S кросс-сочетание тиолов с арилиодидами, катализируемое оксидами меди. Изучение механизма данной реакции было проведено в рамках настоящей работы с использованием метода криогенной сканирующей электронной микроскопии (крио-СЭМ).

В качестве модельной системы для исследования была выбрана реакция между тиофенолом и *para*-йодтолуолом, катализируемая 1 моль%

оксида меди (I). В качестве основания использовался карбонат цезия, реакция проводилась в ДМСО при 110°C в течение 21 часа (Рисунок 73).



**Рисунок 73.** СЭМ-изображение замороженной реакционной смеси для реакции C-S кросс-сочетания, катализируемой оксидом меди (А). СЭМ-изображения исходного оксида меди (Б) и независимо синтезированного тиофенолята меди (В).

После окончания процесса небольшое количество реакционной смеси было заморожено при температуре жидкого азота и исследовано методами СЭМ (Рисунок 73А) и рентгеноспектрального микроанализа. Использование электронной микроскопии позволило выявить несколько типов фаз в анализируемой системе. Одна из них представляла собой агломераты нитевидных частиц, характеризующихся правильной круглой формой и размерами от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров. Вторая фаза состояла из относительно небольших плотных кристаллических частиц размером от 100 нм до приблизительно 2 мкм. Данный тип частиц присутствовал в образце, как в свободном виде, так и в составе описанных выше агломератов, окружая их по периметру. Результаты рентгеноспектрального микроанализа позволили идентифицировать данную

фазу как карбонат цезия. Оставшаяся часть площади образца была покрыта стеклообразным ДМСО, содержащим растворённые компоненты реакционной смеси в молекулярной форме, а также порами или усадочными раковинами, образовавшимися при заморозке жидкости. Частицы исходного оксида меди (I), имевшие ярко выраженную октаэдрическую форму (Рисунок 73Б) в реакционной смеси отсутствовали.

Использование метода рентгеноспектрального микроанализа не позволило локализовать медь- и серасодержащую фазы ввиду того, что атомы серы присутствовали в значительных количествах в растворённом продукте реакции и в самом растворителе, а медь, вероятно, была распределена между различными фазами. Тем не менее, принимая во внимание характерную морфологию кристаллов тиофенолята одновалентной меди (Рисунок 73В), можно предположить, что именно данное соединение и наблюдается в замороженной реакционной смеси в виде агрегатов нитевидных частиц (Рисунок 73А). На основе совокупности полученных результатов был сделан вывод о том, что в ходе реакции исходный оксид меди(I) вначале превращается в кристаллы тиофенолята меди(I), из которых металл затем переходит в раствор в виде молекулярных комплексов за счёт взаимодействия  $[\text{CuSPh}]_n$  с тиофенолом в присутствии карбоната калия или же в виде металлических кластеров за счёт восстановительного элиминирования дифенилдисульфида.

Дополнительным подтверждением предлагаемого механизма активации предшественника катализатора стало отсутствие выраженной зависимости активности каталитической системы от природы используемого оксида. Модельная реакция между тиофенолом и *пара*-йодтолуолом протекала с выходами от 92% до 99% при использовании микро- и субмикроразмерных октаэдрических, кубических, скошенных кубических и 18-гранных частиц оксида меди (I), а также наноразмерных сферических, пластинчатых и фибриллярных (волоконистых) частиц оксида меди (II) в качестве предшественника катализатора. Непосредственное использование

[CuSPh]<sub>n</sub> в качестве источника меди также не оказало значительного влияния на результат реакции, продукт сочетания был получен с выходом 92%.

Говоря о химии тиолятов металлов в твёрдой фазе или же в среде органических растворителей, можно заключить, что несмотря относительно высокую устойчивость таких координационных полимеров за счёт стабилизирующего эффекта мостиковых тиаарильных групп, они способны вступать в широкий круг реакций, сопровождающихся образованием связей углерод-сера. Исследования, проведённые при помощи электронной микроскопии, масс-спектрометрии и ряда других методов показали, что подобные превращения могут быть осуществлены как непосредственно в координационной сфере одного атома металла в полимерном комплексе, так и в металл-органической системе с двумя активными центрами, один из которых отвечает за активацию С-субстрата, а другой – за активацию S-субстрата. Примечательно, что два типа каталитически активных центров могут быть получены в каталитической системе различными путями: за счёт целенаправленного введения в реакционную смесь соли или комплекса второго металла или же при самопроизвольном разделении катализатора на две фазы – частицы нуль-валентного металла и частицы координационного полимера. Подобное многообразие реакций с участием тиолятов металлов, приводящих к образованию связей углерод-сера, позволяет считать данный тип координационных полимеров ключевым компонентом каталитических систем, используемых для синтеза сераорганических соединений.

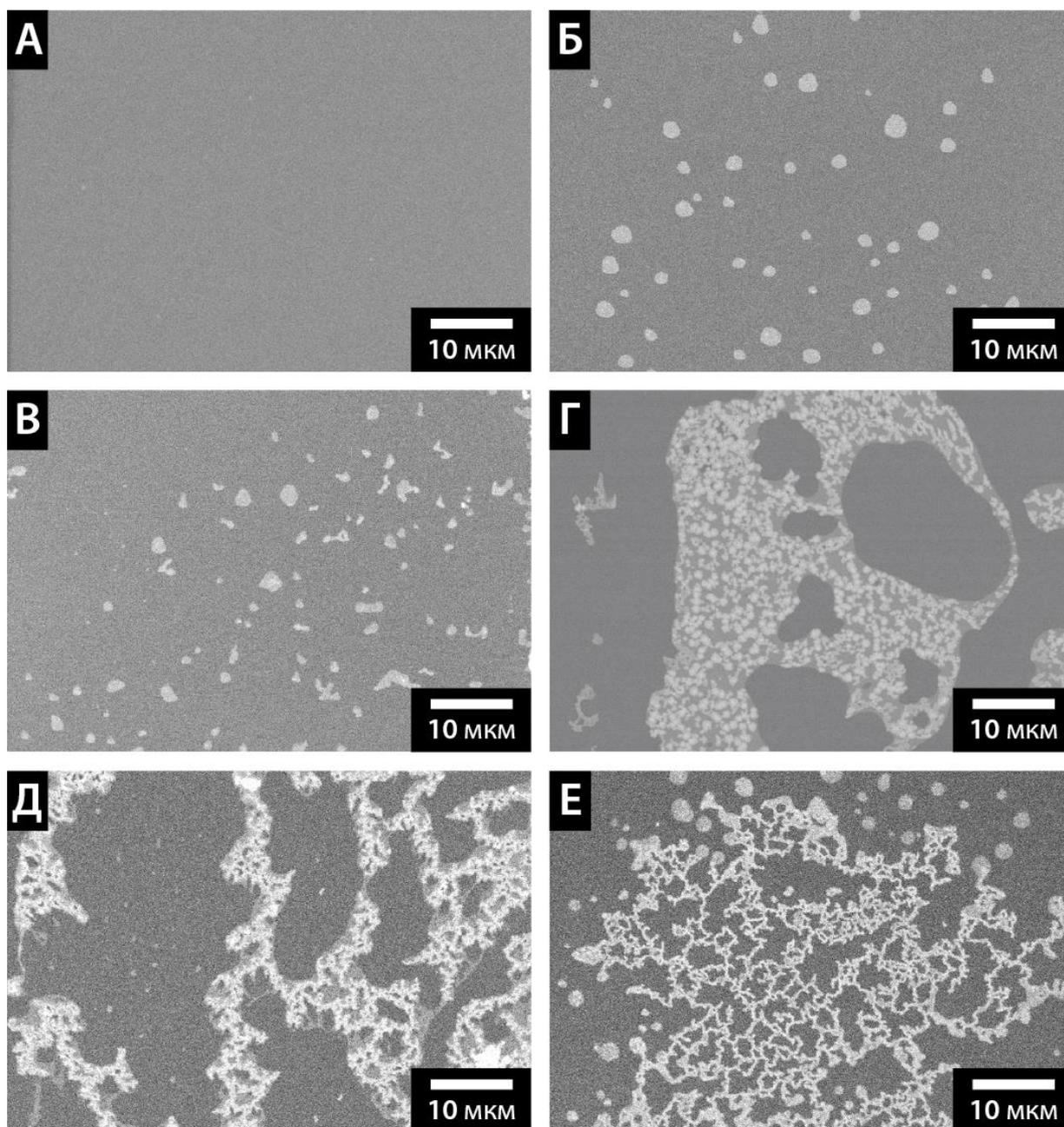
### **3.3. Прямое наблюдение структуры и исследование физико-химических свойств органических растворов на основе ионных жидкостей**

Основными объектами исследования при изучении описанных выше каталитических систем для реакций образования связей углерод-углерод и углерод-сера с использованием метода электронной микроскопии были частицы нуль-валентных металлов или же частицы координационных полимеров. Тем не менее, результаты экспериментов, проведённых в среде

ионных жидкостей, наглядно продемонстрировали, что при использовании данного типа реакционных сред большой вклад в активность используемой каталитической системы вносит микроструктура самой жидкой фазы. Поскольку детальное исследование данного явления ранее не проводилось, а примеры изучения морфологии структурированных жидкостей при помощи метода электронной микроскопии в литературе практически отсутствовали, отдельная часть диссертационной работы была посвящена анализу строения и свойств химических систем на основе ионных жидкостей на микроуровне с использованием электронной микроскопии. Следует отдельно отметить, что наличие возможности проведения исследования систем на основе ионных жидкостей непосредственно в условиях камеры электронного микроскопа без использования специализированных микрорячеек или иных способов стабилизации жидкой фазы позволило детально изучить морфологию жидких образцов в нативной форме, а также провести ряд динамических измерений при различных видах внешних воздействий.

### **3.3.1. Разработка методов визуализации морфологии систем ионная жидкость/вода с использованием электронной микроскопии**

Возможность получения микроскопических изображений чистой ионной жидкости в условиях наблюдения с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа была проверена на примере классической имидазолиевой ионной жидкости – 1-Бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ). Было установлено, что свежевысушенная ионная жидкость может быть визуализирована при помощи СЭМ, однако сама по себе она не обладала выраженной микроструктурой и являлась гомогенной в пределах разрешения метода (Рисунок 74А).



**Рисунок 74.** СЭМ-изображения безводной ионной жидкости  $[C_4mim][BF_4]$  (А), ионной жидкости со следами воды (Б), а также с 5 об.% (В), 10 об.% (Г) и 20 об.% (Д, Е) добавленной воды.

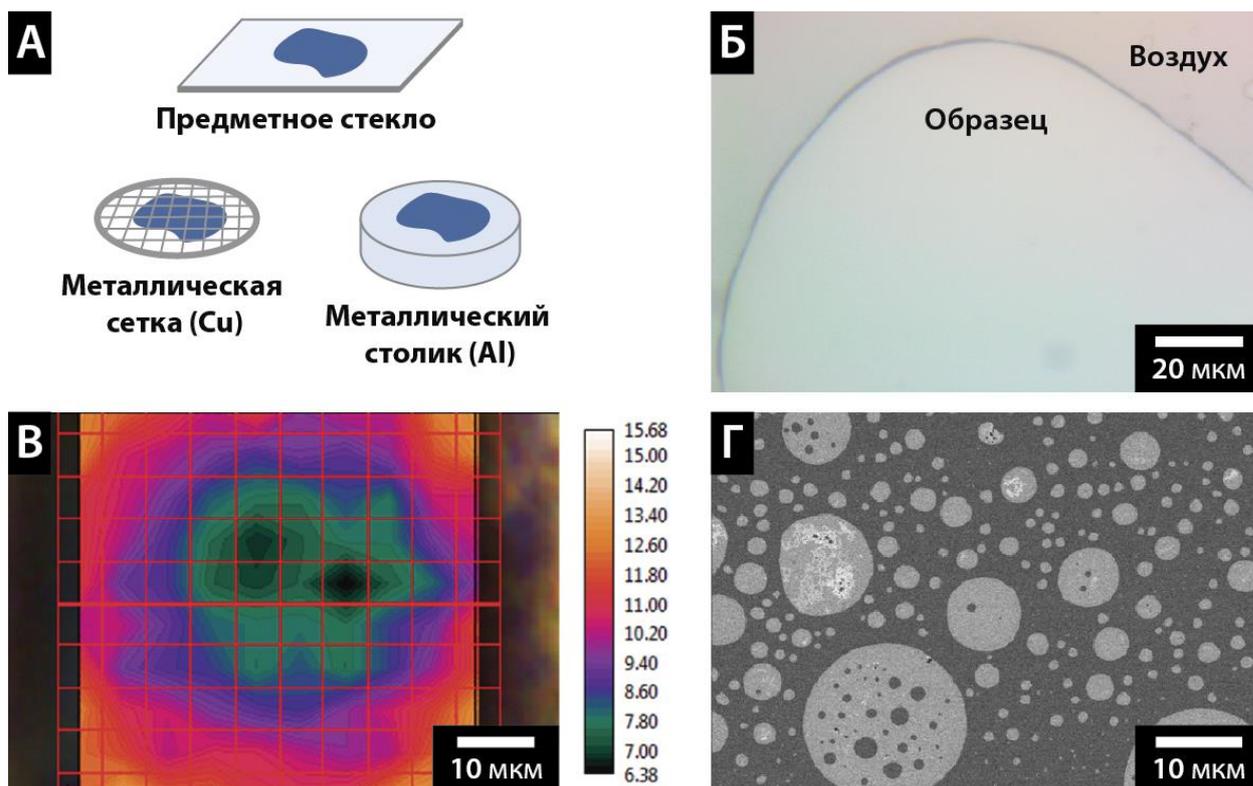
Морфология исследуемой системы кардинальным образом изменялась в присутствии следовых количеств воды, абсорбированных ионной жидкостью из воздуха при хранении. На поверхности жидкости наблюдалось образование небольших светлых включений в виде округлых капель размером порядка 2 – 4 мкм (Рисунок 74Б). Добавление дополнительных 5 об.% деионизированной воды не приводило к увеличению размера капель,

как ожидалось, а напротив способствовало искажению их формы и образованию новой фазы в виде небольших твёрдых включений внутри капель (Рисунок 74В). При увеличении количества добавленной воды до 10 об.% наблюдался рост количества и размера твёрдых включений до 0,3 – 1,5 мкм, сопровождавшийся их ассоциацией внутри крупных жидких микропленок (Рисунок 74Г). Дальнейший рост и слияние агрегатов при добавлении дополнительных 10 об.% воды приводили к формированию двумерных сеток, состоящих из жидких каналов, заполненных твёрдой фазой (Рисунки 74Д и 74Е). Размер отдельных каналов варьировался от нескольких сотен нанометров до 5 – 10 мкм. Таким образом, добавление воды к типичной гидрофильной имидазолиевой ионной жидкости способствовало её микроструктурированию с образованием новых обогащённых водой фаз – предположительно, жидких микродоменов, связанных сетью водородных связей, и твёрдых гидратов.

Для установления природы контраста, наблюдаемого на СЭМ-изображениях смеси воды с ионной жидкостью была проведена серия экспериментов по исследованию морфологии  $[C_4mim][BF_4]$  с добавлением 10 об.% воды при помощи методов световой и инфракрасной микроскопии (Рисунок 75), а также с использованием различных техник анализа на базе сканирующей электронной микроскопии (Таблица 13, Рисунок 77).

При использовании различных методов микроскопии жидкий образец наносили на один из типов подложек (Рисунок 75А): стандартное предметное стекло, металлическая (в большинстве случаев – медная) сетка диаметром порядка 3 мм с плотностью ячеек от 100 до 300 ячеек на дюйм, а также металлический (алюминиевый) столик диаметром от 15 мм до 1 дюйма. Наиболее предпочтительным способом закрепления образца было использование медной сетки, поскольку заключение жидкости в малом объеме ячейки значительно снижало негативные эффекты, связанные с массопереносом. Анализ при помощи световой микроскопии для образца  $[C_4mim][BF_4]$ /вода, нанесённого в виде крупных капель на предметное

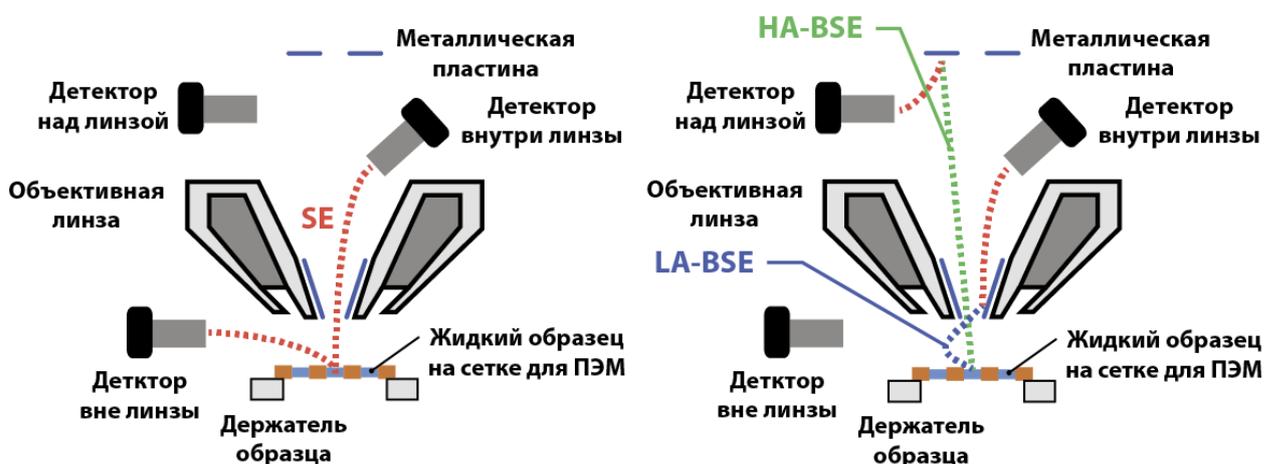
стекло, показал отсутствие заметных включений внутри жидкости (Рисунок 75Б), что указывало на незначительные различия в оптических свойствах жидких фаз, наблюдаемых в СЭМ. Схожая картина наблюдалась и в случае инфракрасной микроскопии в области валентных колебаний О-Н связей ( $3516 - 3707 \text{ см}^{-1}$ ). В жидком образце, нанесённом на медную сетку, отсутствовали области повышенного поглощения инфракрасного излучения за счёт локального увеличения концентрации воды, а наблюдаемая неоднородность жидкости была связана лишь с утолщением её плёнки ближе к краям ячейки при образовании мениска (Рисунок 75В). Таким образом, именно специфический характер взаимодействия различных фаз в системе  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$  с электронным пучком позволяет получить достаточно высокий контраст между близкими по природе объектами (Рисунок 75Г).



**Рисунок 75.** Различные способы нанесения образца ИЖ/вода для исследования методами оптической и электронной микроскопии (А). Изображения  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  с добавкой 10 об.% воды, полученные при помощи световой микроскопии (Б), ИК-микроскопии в области валентных колебаний О-Н (В) и сканирующей электронной микроскопии (Г).

Для определения необходимых условий наблюдения микродоменной структуры растворов на основе ионных жидкостей при помощи СЭМ был проведён анализ смеси  $[C_4mim][BF_4]$ /вода с использованием различных конфигураций электронного микроскопа. В первую очередь было изучено влияние величины ускоряющего напряжения на вид получаемых СЭМ-изображений. Было установлено, что варьирование ускоряющего напряжения в широком диапазоне (1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 кВ) не оказывает существенного влияния на наблюдаемую картину, за исключением случаев, когда используются ускоряющие напряжения близкие к максимальному (20, 30 кВ). В таких случаях наблюдалась большая подвижность жидких микрокапель за счет большего поглощения электронов образцом и, соответственно, более весомого вклада зарядовых взаимодействий в динамику системы. В виду вышесказанного для дальнейших исследований использовали небольшое ускоряющее напряжение порядка 1 – 2 кВ и малые токи пучка. Следующим этапом работы стало исследование влияния режима детектирования в СЭМ на наблюдаемую морфологию системы  $[C_4mim][BF_4]$ /вода. Исследование проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе с использованием основной системы детектирования, что позволило получать изображения, как во вторичных, так и в отражённых (обратнорассеянных) электронах (Рисунок 76). Для построения СЭМ-изображений во вторичных электронах (SE) были использованы два различных детектора типа сцинтиллятор-фотоумножитель: внелинзовый детектор, расположенный рядом с образцом и дающий общую информацию о структуре поверхности образца, и внутрелинзовый детектор, размещенный внутри объективной линзы и использующийся для анализа мелких деталей поверхности с высоким разрешением, а также для получения контраста, основанного на разнице в зарядах наблюдаемых объектов. Внутрелинзовый детектор также был использован для построения изображений в электронах, отражённых под малыми углами (LA-BSE), после их преобразования во вторичные электроны (Рисунок 76). Сигнал от

электронов, отражённых под большими углами, был измерен аналогичным образом с использованием конверсионной пластины и отдельного детектора вторичных электронов типа сцинтиллятор-фотоумножитель (Рисунок 76). Поскольку внутрилинзовый детектор подходит для получения информации, как о вторичных, так и об отражённых электронах, для извлечения требуемого типа информации была использована энергетическая фильтрация, которая позволяет получать чистые SE- и BSE-сигналы, а также смешанные сигналы с различной степенью подавления вторичных электронов.

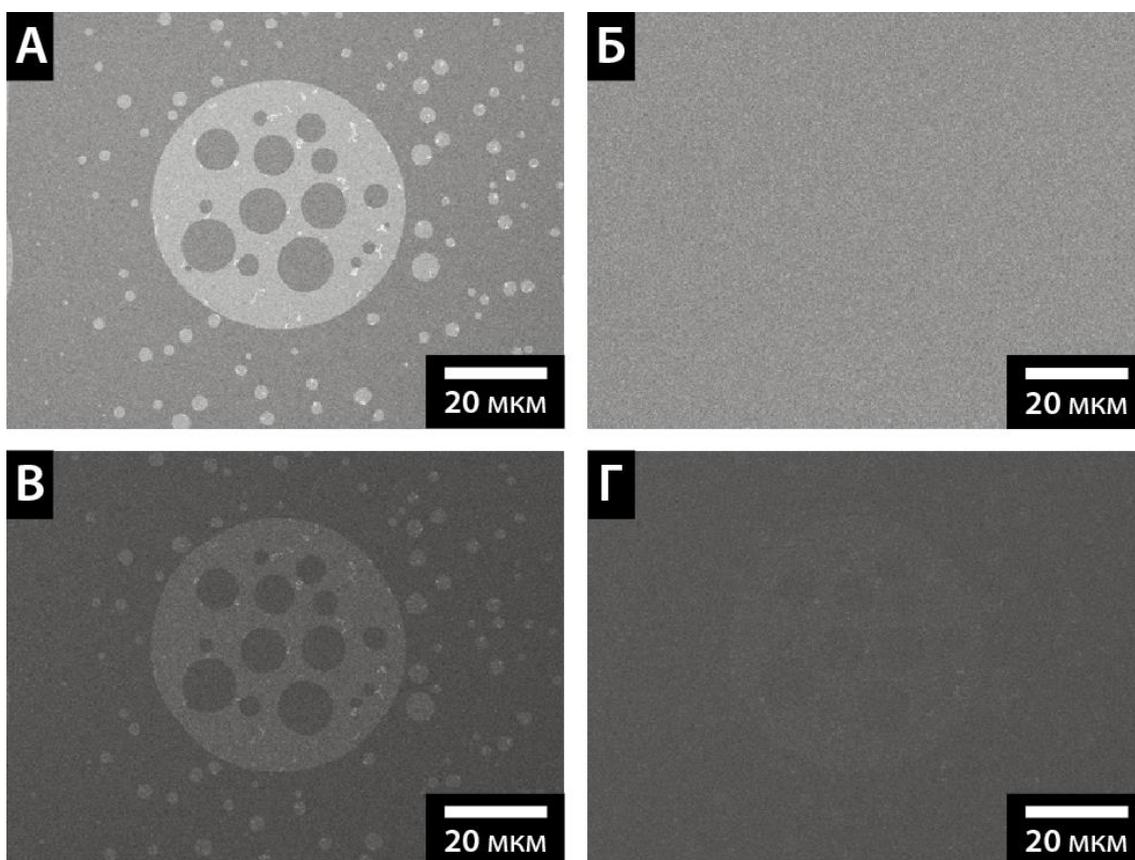


**Рисунок 76.** Схематическое изображение используемой конфигурации электронного микроскопа для получения изображений во вторичных (SE) и отражённых (BSE) электронах. HA – большие углы, LA – малые углы.

**Таблица 13.** Уровень контраста на СЭМ-изображениях смеси  $[C_4mim][BF_4]$ /вода, получаемый при использовании различных детекторов.

№	Тип электронов	Параметры детектора	Уровень контраста
1	SE	Внутрилинзовый	Высокий
2		Внелинзовый	Нет
3	LA-BSE	Без подавления SE	Высокий
4		3% подавления SE	Высокий
5		5% подавления SE	Низкий
6		10% подавления SE	Нет
7		Полное подавление SE	Нет
8	HA-BSE	–	Нет

Среди случаев, когда происходило детектирование сигнала только одного типа электронов, изображение микрокапель было получено исключительно при использовании внутрилинзового детектора вторичных электронов (Таблица 13, №1 и Рисунок 77А). В остальных случаях наблюдалось однородное серое поле (Таблица 13, №№2, 7, 8 и Рисунок 77Б). Отсутствие контраста в большинстве случаев объяснялось ровной поверхностью жидкого образца образцов и малой разницей в элементном составе и плотности исследуемых фаз.



**Рисунок 77.** СЭМ-изображения микрокапель в смеси  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$ , полученные в режиме вторичных электронов (SE) с использованием внутрилинзового (А) и внелинзового (Б) детектора, а также в режиме отражённых электронов (LA-BSE) при 3% (В) и 5% (Г) подавления вторичных электронов.

Ключевой особенностью внутрилинзового детектора являлась возможность получения контраста по уровню заряда на поверхности

различных фаз, генерируемого за счёт специфической сорбции ионов на границе раздела фаз или же благодаря прямому взаимодействию электронного пучка с образцом, приводящему к частичной ионизации жидкости. Полученные результаты были подтверждены измерениями в режиме отражённых электронов с различным уровнем подавления вторичных электронов. При 0% и 3% подавления вторичных электронов был получен высокий уровень контраста между фазами (Таблица 13, №№3, 4 и Рисунок 77В), тогда как при 5% подавления контрастность изображения резко снижалась (Таблица 13, №5 и Рисунок 77Г), а при 10% изображение микрокапель исчезало полностью (Таблица 13, №6).

Заметное влияние конфигурации электронного микроскопа на результат наблюдения морфологии системы ИЖ/вода поставило вопрос о принципиальной возможности исследования таких образцов на микроскопах различных производителей и наличии проблемы плохой воспроизводимости результатов, связанной лишь с особенностями компоновки конкретного микроскопа. Для ответа на данный вопрос было проведено наблюдение морфологии модельной смеси  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$  с использованием серии сканирующих электронных микроскопов с различными источниками электронов и несколькими конфигурациями систем детектирования (Таблица 14). Микроскопы, использованные для проведения измерений, были оснащены одним из трех стандартных источников электронов: термоэмиссионным вольфрамовым катодом, горячим автоэмиссионным (термополевым) катодом Шоттки или катодом с холодной полевой эмиссией. Все наблюдения проводились в режиме регистрации вторичных электронов с использованием детекторов как с внутрилинзовой, так и с внелинзовой конфигурацией. Результаты измерений наглядно продемонстрировали заметную разницу в эффективности различных типов оборудования при исследовании образцов ИЖ/вода (Таблица 14).

В случае микроскопов с холодными и горячими автоэмиссионными катодами, использование внутрилинзового детектора обеспечивало

желаемый уровень контраста между фазами (Таблица 14, №№1, 3, 5), в противном же случае на изображениях наблюдалось однородное серое поле (Таблица 14, №№2, 4, 6). Применение внелинзового детектора оказалось относительно успешным лишь в единственном случае (Таблица 14, №7), что в целом не позволяет считать данную конфигурацию удачной. Ещё один полноразмерный микроскоп с термоэмиссионным катодом (Таблица 14, №8), а также настольный прибор (Таблица 14, №9) показали низкую эффективность при исследовании смеси  $[C_4mim][BF_4]$ /вода.

**Таблица 14.** Уровень контраста на СЭМ-изображениях смеси  $[C_4mim][BF_4]$ /вода, получаемый при использовании сканирующих электронных микроскопов с различной конфигурацией. Расшифровка моделей микроскопов приведена в экспериментальной части (см. раздел 4.4.3). IL – внутрилинзовый детектор, OL – внелинзовый детектор.

№	Общие характеристики микроскопа				Уровень контраста
	Модель	Исполнение	Катод	Детектор	
1	СЭМ-1	Стандартный (полноразмерный)	С холодной полевой эмиссией	IL	Высокий
2				OL	Нет
3	СЭМ-2			IL	Высокий
4				OL	Нет
5	СЭМ-3		Термополевой (Шоттки)	IL	Низкий
6				OL	Нет
7	СЭМ-4		Термо-эмиссионный	OL	Низкий
8	СЭМ-5			OL	Нет
9	СЭМ-6			Настольный	OL

Сравнение микроскопов с обоими типами горячих катодов и с холодными автоэмиссионными катодами показало большую эффективность последних за счет возможности стабильной работы при малых токах пучка, необходимых для изучения чувствительных органических растворов. Таким образом, исследование показало, что для надежного обнаружения жидких микрофаз в смесях ИЖ/вода следует использовать источник электронов с холодной полевой эмиссией в сочетании с внутрилинзовым детектором

вторичных электронов, при этом качество получаемых изображений не зависит от конкретной модели микроскопа или производителя.

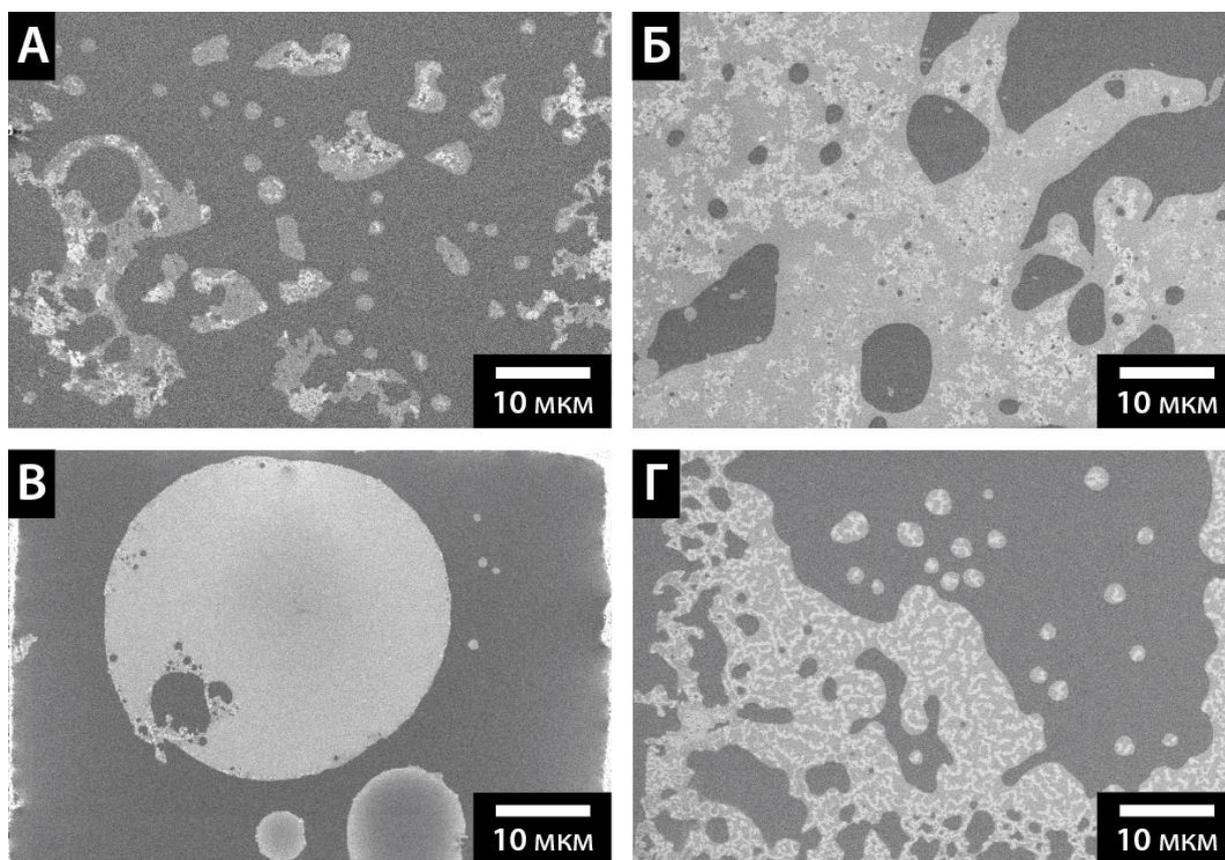
Следующим этапом работы стало исследование морфологии двух- и трехкомпонентных систем, содержащих различные ионные жидкости, а также воду или спирт (Таблица 15).

**Таблица 15.** Морфология жидких смесей на основе ионных жидкостей с добавкой воды или спирта.

№	Ионная жидкость	Добавка	Морфология
1	[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Вода	Однородная жидкость
2	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Вода	Однородная жидкость
3	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Вода	Капли, плёнки, частицы
4	[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	Вода	Капли, плёнки, частицы
5	[C <sub>2</sub> mim][OTf]	Вода	Плёнки, частицы
6	[C <sub>4</sub> mim][OAc]	Вода	Однородная жидкость
7	[C <sub>4</sub> mim][OTf]	Вода	Однородная жидкость
8	[C <sub>4</sub> mim][Cl]	Вода	Однородная жидкость
9	[C <sub>6</sub> mim][Cl]	Вода	Однородная жидкость
10	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] + [C <sub>4</sub> mim][Cl]	Вода	Частицы (следы)
11	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] + [C <sub>6</sub> mim][Cl]	Вода	Агрегаты частиц
12	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] + [C <sub>4</sub> mim][OAc]	Вода	Капли, плёнки
13	[C <sub>1</sub> im][HSO <sub>4</sub> ]	Вода	Капли, каналы
14	[C <sub>1</sub> im][Cl]	Вода	Капли, каналы
15	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	CH <sub>3</sub> OH	Капли (следы)
16	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Капли (следы)
17	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Однородная жидкость
18	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	н-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	Капли
19	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	PhCH <sub>2</sub> OH	Капли, частицы, каналы

Вода и гидрофобные ионные жидкости после перемешивания быстро расслаивались на отдельные фазы, что наблюдалось невооруженным глазом. Электронная микроскопия при этом продемонстрировала отсутствие каких-либо микроструктур в фазе ионной жидкости (Таблица 15, №№1, 2). Другие использованные ионные жидкости и их комбинации полностью смешивались с водой и образовывали гомогенные на вид растворы. В микроскопическом

масштабе поведение данных систем было более сложным. В некоторых случаях наблюдалось образование микроструктур, подобных описанным ранее (Таблица 15, №№4, 5 и Рисунки 78А и 78Б), тогда как другие образцы были полностью однородными (Таблица 15, №№6-9). Добавление второй ионной жидкости к смеси  $[C_4mim][BF_4]$ /вода оказывало заметное влияние на морфологию системы. Так в случае добавленных ИЖ различной природы наблюдалась практически полная гомогенизация системы (Таблица 15, №10), исчезновение жидкой микрофазы и образование большого количества агрегатов твёрдых частиц (Таблица 15, №11) или же полное сохранение микродоменной структуры жидкости (Таблица 15, №12).



**Рисунок 78.** СЭМ-изображения, отражающие микродоменную структуру смесей  $[C_4Py][BF_4]$ /вода (А),  $[C_2mim][OTf]$ /вода (Б),  $[C_4mim][BF_4]$ /н-додеканол (В) и  $[C_4mim][BF_4]$ /PhCH<sub>2</sub>OH (Г).

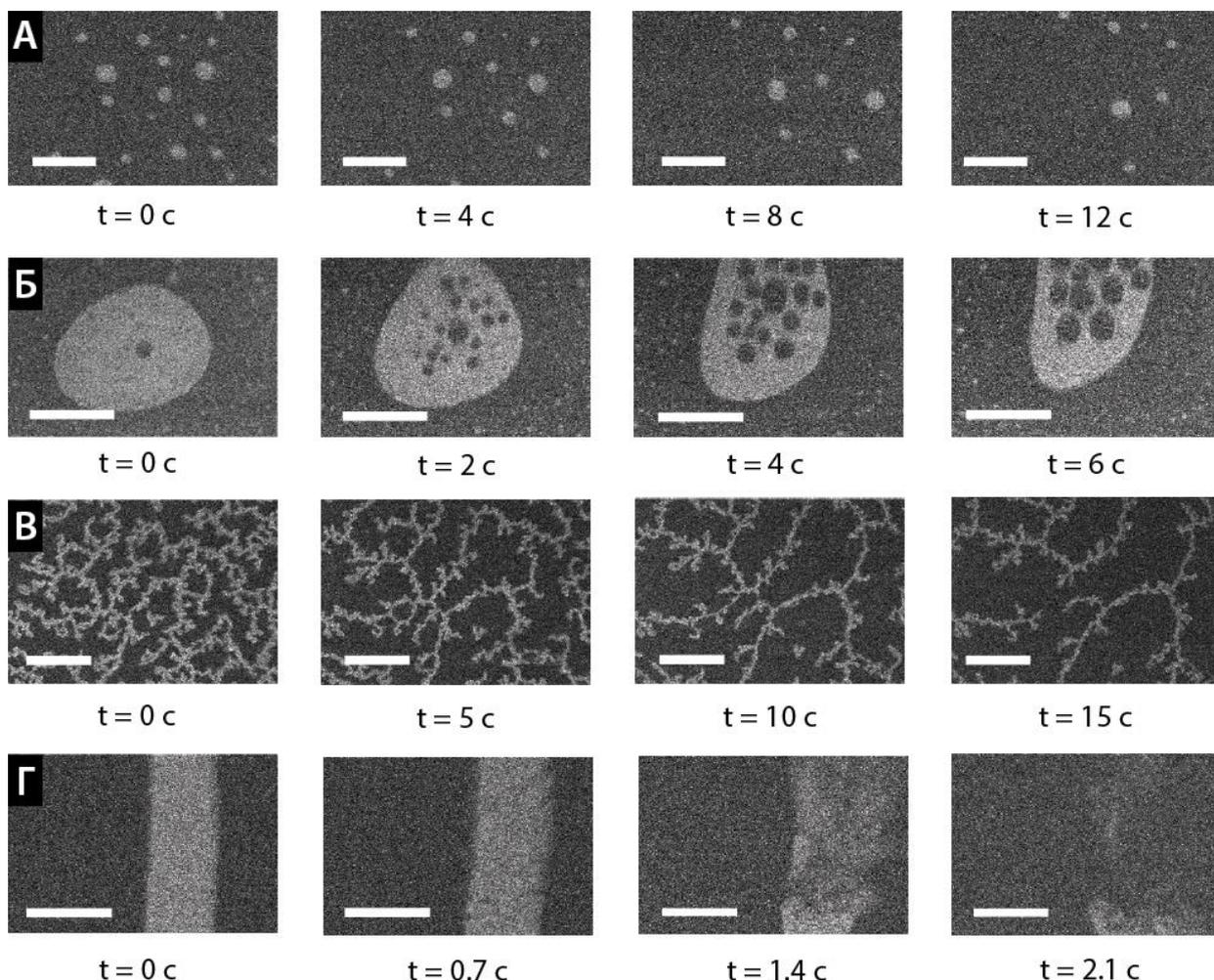
Подобное поведение в смесях с водой демонстрировали также некоторые протонные ионные жидкости, содержащие один алкильный

заместитель в имидазолиевом кольце. В целом, для данного класса ионных жидкостей не наблюдалось прочного связывания с молекулами воды, делающего изучаемые образцы стабильными в условиях высокого вакуума. Исключением явились гидросульфат и хлорид 1-метилимидазолия (Таблица 15, №№13, 14), которые образовывали с водой устойчивые микрогетерогенные смеси. Основным структурным элементом таких систем были обогащённые водой деформированные капли и микроканалы.

Помимо воды в качестве добавки использовали ряд спиртов с нормальными углеродными цепями разной длины, а также бензиловый спирт. В растворах, содержащих метанол, этанол или бензиловый спирт наблюдалось присутствие микрофазы (Таблица 15, №№15, 16, 19 и Рисунок 78Г), тогда как н-бутанол полностью растворялся в  $[C_4mim][BF_4]$  с образованием однородной жидкости (Таблица 15, №17). Додециловый спирт, обладающий поверхностно-активными свойствами, образовывал с ионной жидкостью устойчивую эмульсию (Таблица 15, №18 и Рисунок 78В). Важно отметить, что в случае летучих спиртов образование незначительного количества микрокапель могло быть вызвано наличием следов воды. Таким образом, микродоменная структура была характерна для различных ионных жидкостей, но наиболее выражена она в случае ИЖ с тетрафторборатным анионом, для которых характерна кластеризация в присутствии воды при макроскопической однородности таких смесей.

В описанных выше экспериментах было показано, что жидкие микроструктуры в системах ИЖ/вода характеризуются специфическим взаимодействием с электронным пучком, поэтому одним из аспектов работы стало исследование динамических процессов, происходящих под действием электронного пучка в режиме реального времени (Рисунок 79). Из полученных видеоданных были отчётливо видны различия в поведении мелких и крупных капель, а также частиц, плёнок и жидких каналов при их облучении электронным пучком. Капли небольшого размера перемещались к краям облучаемой области и сохраняли при этом свою округлую форму

(Рисунок 79А). При ускоряющем напряжении 2 кВ и облучаемой площади  $45 \times 30 \text{ мкм}^2$  средняя скорость движения частиц составляла порядка 1 мкм/с.

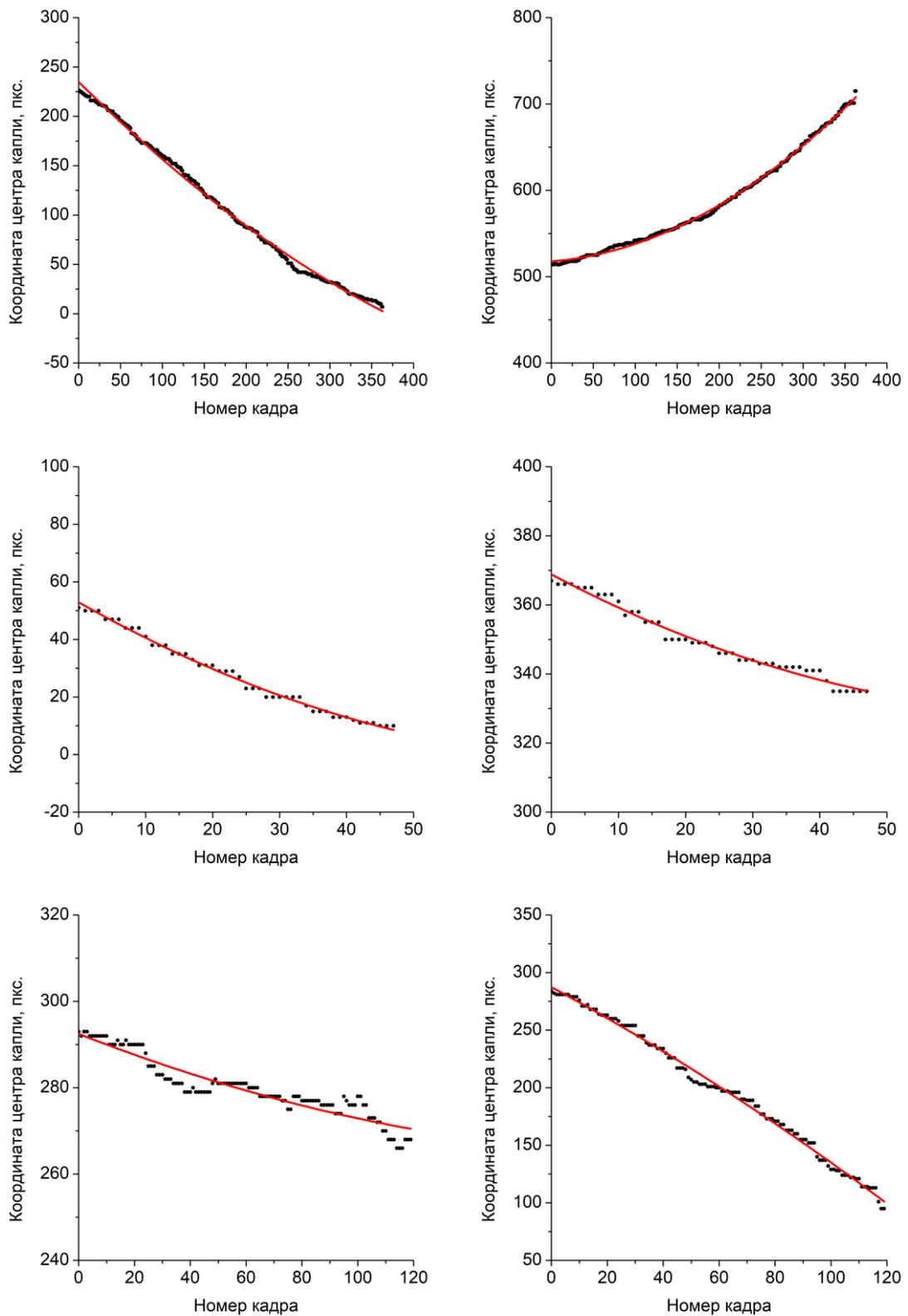


**Рисунок 79.** Стоп-кадры из СЭМ-видеороликов, отражающих динамические процессы в системе  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$  при облучении электронным пучком: движение капле (А), образование и рост полостей внутри капли (Б), разрушение агрегатов частиц (В), разрыв канала жидкости (Г). Масштабные отрезки соответствуют 10 (А, В), 20 (Б) и 5 (Г) мкм.

В случае крупных капле вместо направленного движения наблюдалось искажение их формы, сопровождающееся образованием и ростом полостей внутри капле. Для капли диаметром примерно 20 мкм в течение 2 секунд образовалось 18 полостей, размер которых увеличился примерно до 2 – 3 мкм в течение 4 секунд (Рисунок 79Б). В тех же условиях возникновение отталкивания между твёрдыми частицами внутри агрегатов приводило к заметному уменьшению плотности последних (Рисунок 79В).

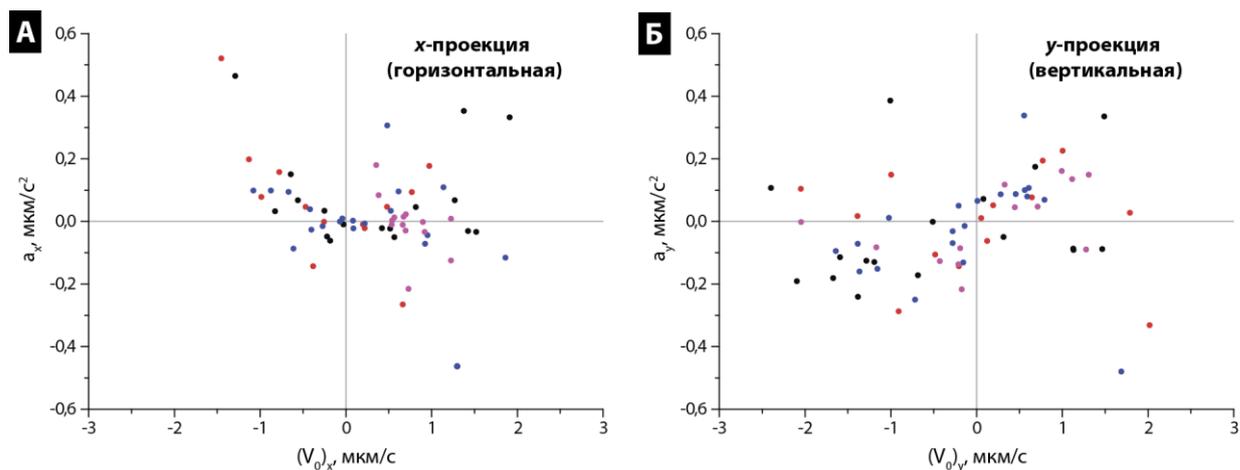
По аналогичному механизму происходило и растяжение жидких капель в тонкие каналы, которые при достаточно большой плотности тока подвергались быстрому разрыву в течение нескольких секунд после начала облучения (Рисунок 79Г). Возможность управления структурой наблюдаемых микрофаз при помощи электронного пучка положила начало серии исследований по описанию и анализу динамического поведения систем ИЖ/вода под действием различных внешних факторов.

С целью проведения количественного описания динамики микрофаз под действием электронного пучка был накоплен массив СЭМ-видео, которые затем были покадрово проанализированы с использованием алгоритмов на основе классических методов компьютерного зрения и методов машинного обучения (см. раздел 4.1.2 в Экспериментальной части). Наиболее перспективным для анализа динамическим процессом оказалось движение небольших капель микрофазы под действием электронного пучка (Рисунок 79А) благодаря достаточному набору простых параметров для описания состояния каждой капли в определённый момент времени и построения модели движения. Основной сложностью при анализе первичных результатов обработки СЭМ-видео оказалось то, что наличие шума на видео приводило к ошибке в определении координат центров капель. Эта ошибка была случайной как по знаку, так и по величине, что отрицательно сказывалось на монотонности функции движения и, соответственно, на точности вычисления её производной (Рисунок 80). В связи с этим, экспериментальные зависимости координат центров капель от времени аппроксимировались полиномиальной функцией второй степени, соответствующей модели равноускоренного движения (Рисунок 80). Всего было обработано 76 отдельных капель и для каждой капли было получено два уравнения движения вдоль горизонтальной и вертикальной осей изображения. Некоторые результаты были отброшены из-за малого количества доступных для анализа точек и связанных с ними ошибок аппроксимации.



**Рисунок 80.** Примеры зависимостей  $x$ - и  $y$ -координат (левый и правый столбец, соответственно) центров капель от порядкового номера кадра на СЭМ-видео, полученных в результате автоматизированной обработки экспериментальных данных (чёрные кружки). Красными линиями показан результат аппроксимации полиномом второй степени.

В результате состояние каждой капли было охарактеризовано четырьмя параметрами, которые в физическом смысле представляли собой горизонтальную и вертикальную проекции скорости в начальный момент наблюдения ( $V_0$ ) и ускорения ( $a$ ). Полученные данные были сгруппированы для анализа в виде точечных диаграмм ( $V_0$ ,  $a$ ) для каждой из проекций в отдельности (Рисунки 81А и 81Б).



**Рисунок 81.** Точечные диаграммы ( $V_0$ ,  $a$ ) (горизонтальные (А) и вертикальные (Б) проекции) для отдельных микрокапель в системе  $[C_4mim][BF_4]$ /вода. Каждая точка описывает одну каплю, а цвет указывает на источник данных (отдельный цвет для каждого обработанного СЭМ-видео).

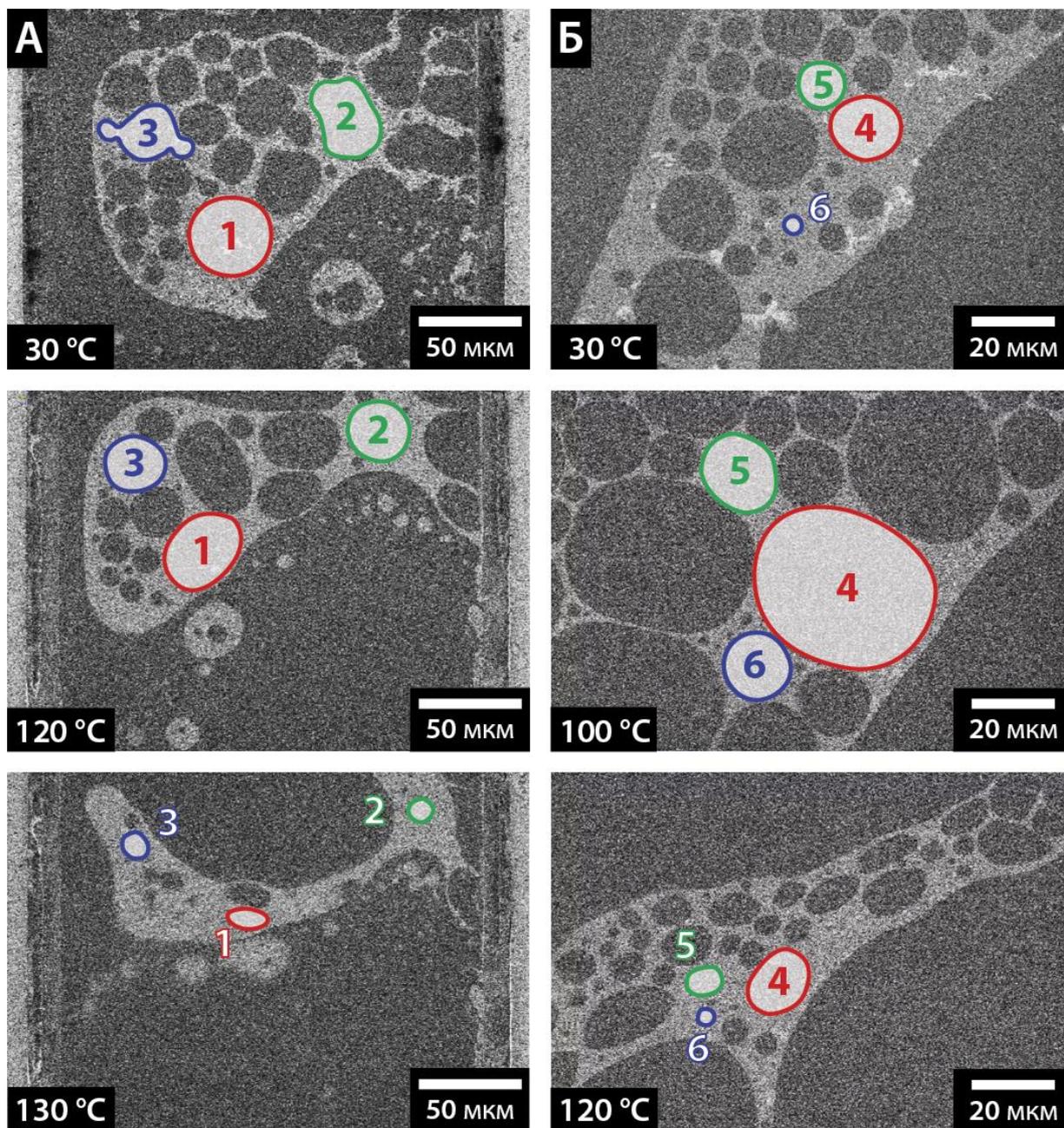
На основании полученных соотношений был сделан ряд заключений о характере движения капель и взаимодействия электронного пучка с жидкой микрофазой. Значения модуля начальной проекции скорости равномерно распределены между 0 и 2 мкм/с. По-видимому, этот параметр сильно зависит от исходного положения капли перед облучением электронным пучком. Значения горизонтальных проекций ускорения, как правило, малы, и четкой зависимости между направлениями горизонтальных составляющих векторов начальной скорости и ускорения нет (Рисунок 81А). Совершенно иная картина наблюдается в случае вертикальных проекций (Рисунок 81Б). Количество капель с ненулевой вертикальной проекцией ускорения значительно больше, а вертикальные компоненты векторов начальной

скорости и ускорения сонаправлены (одинаковые знаки проекций, точки расположены по диагонали), движение имеет ярко выраженный равноускоренный характер. Важно отметить, что данные из различных СЭМ-видео хорошо коррелируют друг с другом. Интересно, что преобладание вертикальной составляющей ускорения также хорошо заметно в случае движения больших капель, сопровождающегося искажением их формы (Рисунок 79Б). В результате анализа было сделано предположение, что такое поведение связано не с внутренними свойствами системы ИЖ/вода, а с особенностью растрового сканирования, при котором электронный пучок прочерчивает серию линий, перпендикулярных вертикальной оси изображения, что может приводить к неравномерному взаимодействию с образцом и, как следствие, к появлению ярко выраженной вертикальной составляющей ускорения. Вероятно, избирательный локальный нагрев в пределах наблюдаемой площади образца приводил к появлению выраженного направления расширения жидкости. В результате микрокапли, увлекаемые потоком жидкости, преимущественно двигались перпендикулярно горизонтальным линиям сканирования образца. Аналогичным образом, как предполагается, происходил и анизотропный рост полостей внутри крупных жидких капель и пленок жидкости при тепловом расширении под действием электронного пучка.

### **3.3.2. Анализ температурной динамики системы ИЖ/вода при помощи жидкостной электронной микроскопии**

Одним из направлений исследования динамики двухкомпонентных систем ИЖ/вода в различных условиях стало изучение зависимости морфологии таких смесей от температуры. В качестве объектов для наблюдения методом жидкостной сканирующей электронной микроскопии использовали две системы ИЖ/вода на основе ионных жидкостей  $[C_4mim][BF_4]$  и  $[C_2mim][OTf]$  с добавлением 10 об.% воды. Изменение

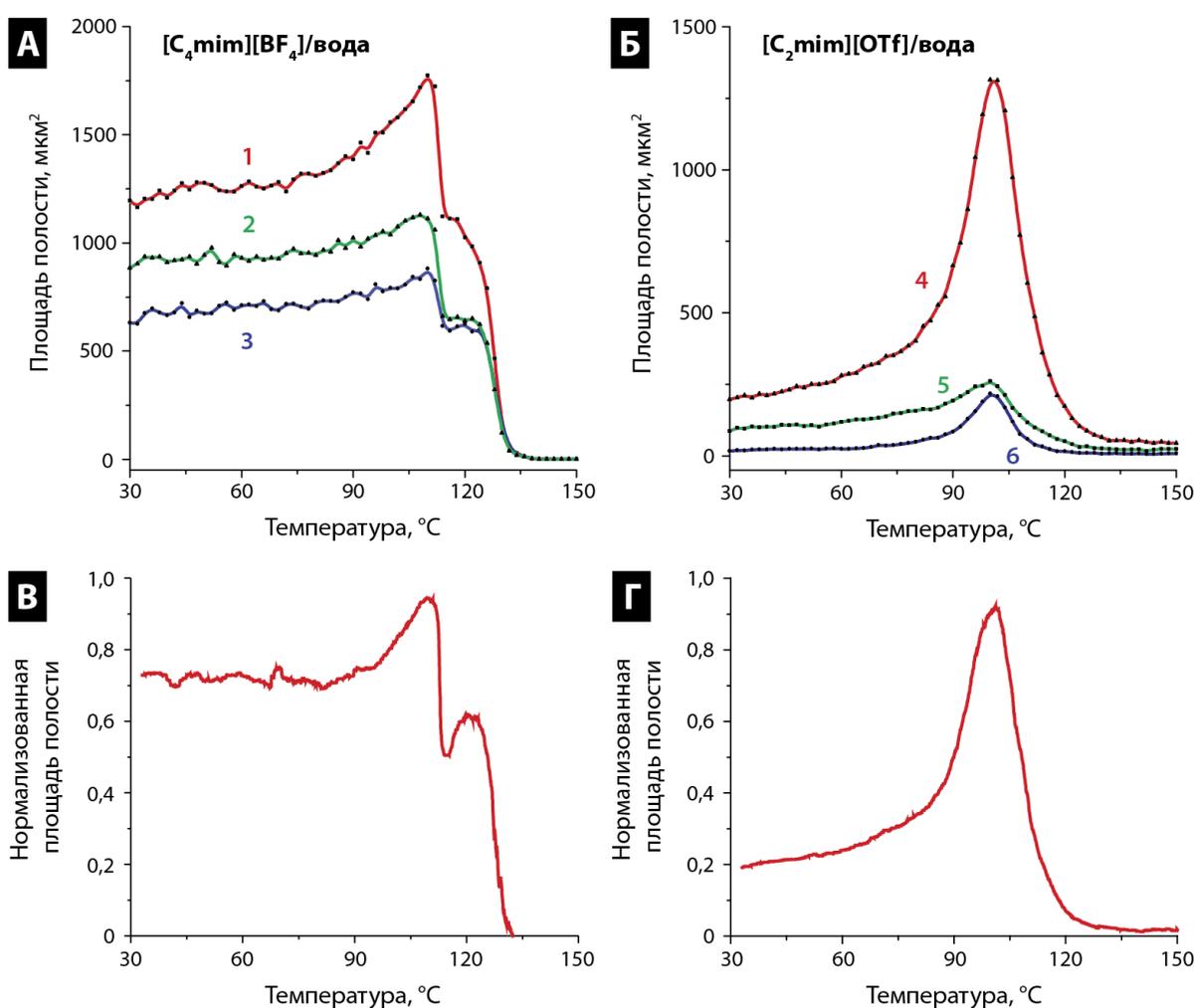
морфологии смесей ИЖ/вода на микроуровне наблюдали в режиме реального времени при равномерном нагреве от 30 до 200°C (Рисунок 82).



**Рисунок 82.** Стоп-кадры из СЭМ-видеороликов, отражающих температурную динамику смесей [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/вода (А) и [C<sub>2</sub>mim][OTf]/вода (Б). На каждом изображении отмечены полости в плёнках, выбранные для количественного описания зависимости морфологии от температуры.

Для описания поведения изучаемых жидкостей в зависимости от температуры, был проведен количественный анализ морфологии образцов при различных температурах (Рисунки 82 и 83). Исходные микрофазы

присутствовали в обоих образцах в виде пленок с полостями, площадь которых была удобным параметром для количественной оценки морфологии. Для анализа были выбраны по три полости для каждого образца. Полученные результаты наглядно продемонстрировали основные тенденции и различия в поведении микрофаз в двух системах ИЖ/вода. Анализ видеоданных электронной микроскопии выявил совершенно разные картины изменения морфологии в зависимости от температуры для ионных жидкостей  $[C_4mim][BF_4]$  и  $[C_2mim][OTf]$  (Рисунки 82 и 83).



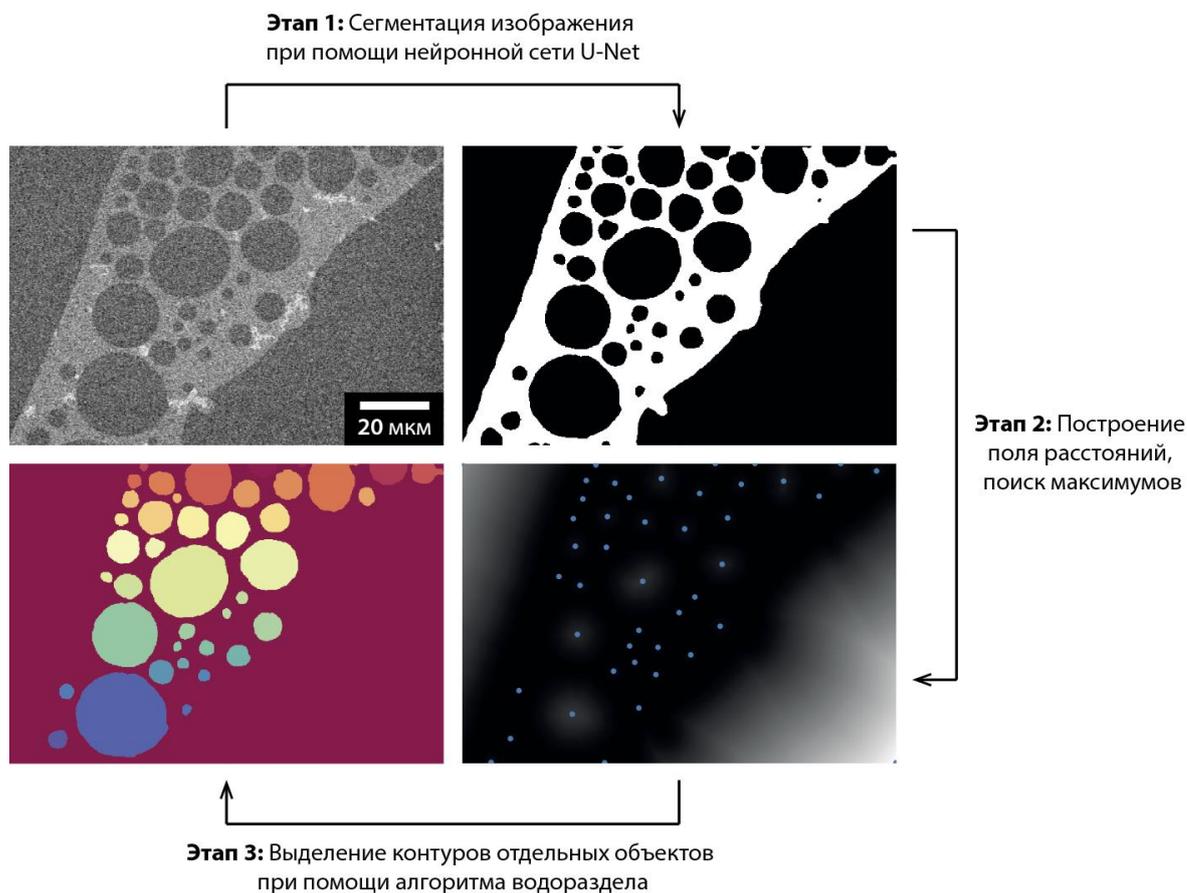
**Рисунок 83.** Кривые, отражающие зависимость площади различных полостей от температуры в системах  $[C_4mim][BF_4]/\text{вода}$  (А, В) и  $[C_2mim][OTf]/\text{вода}$  (Б, Г). Сравнение результатов ручного анализа для выбранных полостей (А, Б, обозначения даны на Рисунке 82) и усреднённых результатов машинного анализа всего массива данных о морфологии (В, Г).

В обоих случаях полученные кривые, отражающие зависимость площади полостей в плёнках ИЖ/вода от температуры, состояли из нескольких участков, соответствующих тепловому расширению и последующему быстрому сжатию микрофаз (Рисунки 83А и 83Б). Для системы  $[C_4mim][BF_4]$ /вода область расширения не была ярко выражена, а максимальное увеличение площади полости составляло порядка 50% от исходной. На основании полученных результатов было сделано предположение, что при нагреве данной системы изменение структуры микрофазы было незначительным, либо перестройка микрофазы и окружающей жидкости шла синхронно без сильного взаимного влияния на морфологию. В то же время сжатие микроплёнок, наблюдаемое при температурах свыше  $110^{\circ}C$ , носило ступенчатый лавинообразный характер и приводило к практически полному исчезновению полостей в них (Рисунок 83А). По-видимому, рост энергии взаимодействия подвижной сетки связей ИЖ-вода в микрофазе с быстрыми молекулами объемной фазы приводил к самопроизвольной переупаковке микрофазы в более плотное состояние с меньшей суммарной длиной межфазных границ. Ступенчатость процесса, вероятно, указывала на наличие промежуточной фазы, устойчивой в узком интервале температур.

В свою очередь, степень теплового расширения полостей в жидкой микроплёнке в системе  $[C_2mim][OTf]$ /вода была значительно выше, вплоть до 12-кратного увеличения площади. В этом случае сетка связей ИЖ-вода, вероятно, была менее подвижной, а ее структура заметно отличалась от структуры объемной фазы, что приводило к более заметному изменению морфологии плёнки на первой стадии нагрева по сравнению с системой  $[C_4mim][BF_4]$ /вода. При температурах выше  $100^{\circ}C$  термическое сжатие, аналогичное наблюдаемому для  $[C_4mim][BF_4]$ , становилось преобладающим, что приводило к уменьшению площади полостей (Рисунок 83Б).

Покадровый ручной анализ видеоданных СЭМ позволил описать и количественно оценить эффект нагрева в системах ИЖ/вода, однако

использованный подход был чрезвычайно трудоемким. Время, требуемое для анализа не более чем 1 – 2% всего набора данных, исчислялось часами. С целью ускорения обработки видеоданных СЭМ был использован машинный анализ на основе нейронных сетей (Рисунок 84, также см. раздел 4.1.2 в Экспериментальной части).



**Рисунок 84.** Схематичное представление алгоритма машинной обработки видеоданных СЭМ, использованного для выделения индивидуальных полостей в микроплёнках в системе  $[C_{2}mim][OTf]/\text{вода}$ .

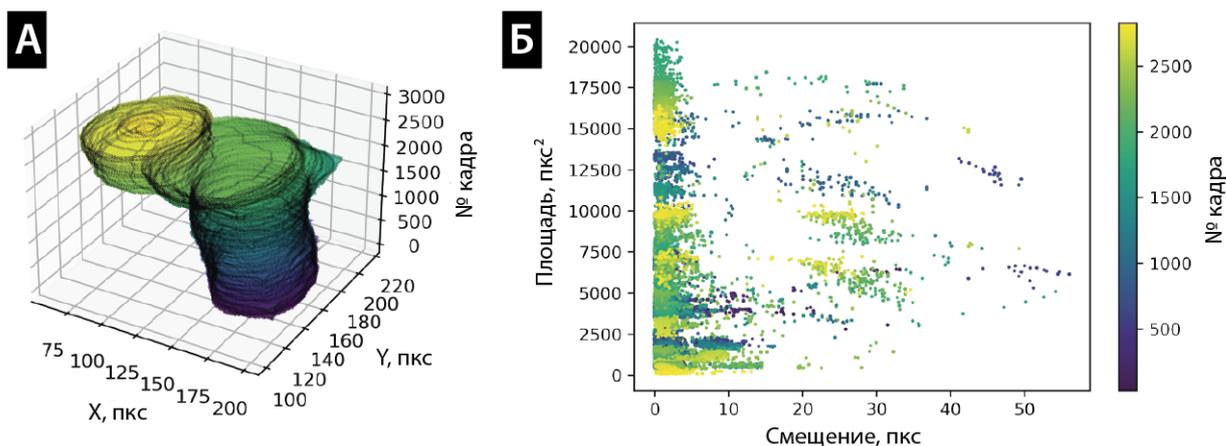
Полученные экспериментальные СЭМ-видео были разбиты на отдельные кадры (всего около 5000 кадров для одного видеоролика), а затем каждое изображение было пропущено через нейронную сеть и преобразовано в бинарную форму (Рисунок 84, Этап 1). Для проведения независимого анализа морфологии каждой из полостей они были отделены друг от друга с использованием алгоритма водораздела. Каждое бинаризованное изображение было представлено в виде поля расстояний (Рисунок 84, Этап

2), т.е. каждому пикселю неразмеченной области изображения ставилось в соответствие расстояние до ближайшего пикселя маски. Локальные максимумы поля расстояний были отнесены к центрам полостей на исходных изображениях. На основании найденных центров полостей с использованием алгоритма водораздела были успешно выделены индивидуальные полости для дальнейшего анализа (Рисунок 84, Этап 3). Сопоставление индивидуальных полостей на различных кадрах СЭМ-видео позволило построить траектории их движения и зависимости площади каждой из полостей от времени (что эквивалентно зависимости от температуры при равномерном нагреве).

На заключительной стадии анализа площадь каждой выбранной полости сначала нормализовалась на её максимальное значение, а полученная величина затем откладывалась на графике зависимости площади от номера кадра. Номера кадров были впоследствии заменены значениями температуры с учетом постоянной скорости нагрева и известной частоты кадров. Окончательные зависимости были получены путем усреднения нескольких кривых для отдельных полостей (Рисунки 83В и 83Г). Объекты, покидающие поле зрения во время записи СЭМ-видео, были исключены из расчетов. Полученные кривые полностью коррелировали с результатами ручной обработки экспериментальных данных, а скорость анализа заметно возросла практически до значения частоты кадров исходных СЭМ-видео. Кроме того, на экспериментальной кривой для системы  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$  наблюдалось появление локального максимума при  $121^\circ\text{C}$ , говорящего о наличии дополнительной температурной области расширения (Рисунок 83В).

Полученные данные о зависимости положения и размера индивидуальных полостей от времени позволили провести анализ их подвижности. Результаты анализа были представлены в виде набора контуров, отражающих изменение геометрии и положения выбранной полости с течением времени (Рисунок 85А), а также в виде графика

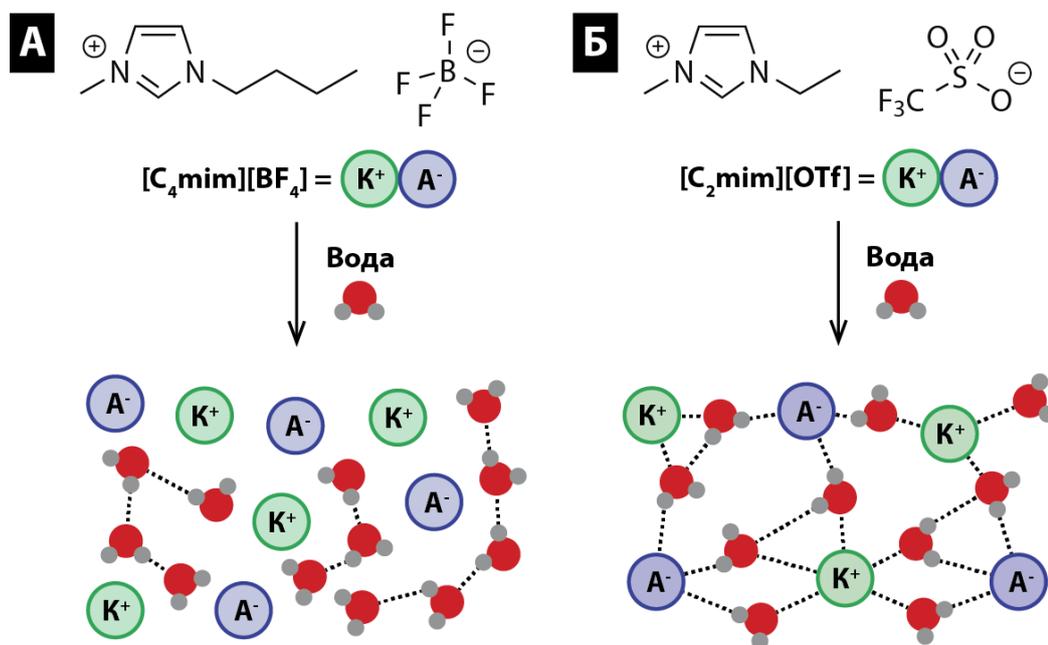
подвижности, на котором сопоставляются площади всех полостей и величины их подвижностей в каждый момент времени (Рисунок 85Б). Из полученных данных видно, что в целом подвижность полостей не зависела от их размера, что весьма ожидаемо в случае синхронно трансформирующейся связанной системы.



**Рисунок 85.** Набор контуров, отражающих геометрию и положение выбранной полости в системе  $[C_2mim][OTf]/\text{вода}$  в зависимости от номера кадра (А) и соответствующий график подвижности, отражающий корреляцию между размером каждой полости в системе  $[C_2mim][OTf]/\text{вода}$  и её смещением в различные моменты времени (Б).

На основании анализа данных электронной микроскопии были выявлены различия в температурной динамике сходных по морфологии жидких микрофаз, образованных водой и двумя ионными жидкостями –  $[C_4mim][BF_4]$  и  $[C_2mim][OTf]$ . Ключевым фактором, ответственным за заметное различие в температурном поведении двух смесей ионной жидкости с водой воды, предположительно, была способность ионов образовывать прочные сетки водородных связей (Рисунок 86). В случае  $[C_4mim][BF_4]$  комбинация катиона с относительно длинной алкильной цепью и слабо координирующего аниона способствовала образованию лабильных гидратов в при добавлении воды (Рисунок 86А). Напротив, сочетание в  $[C_2mim][OTf]$  короткоцепочечного катиона, практически не проявляющего

амфифильных свойств, с кислородсодержащим анионом, способным эффективно участвовать в образовании водородных связей, приводило к формированию устойчивой структуры, включающей молекулы воды и фрагменты ионной жидкости (Рисунок 86Б).



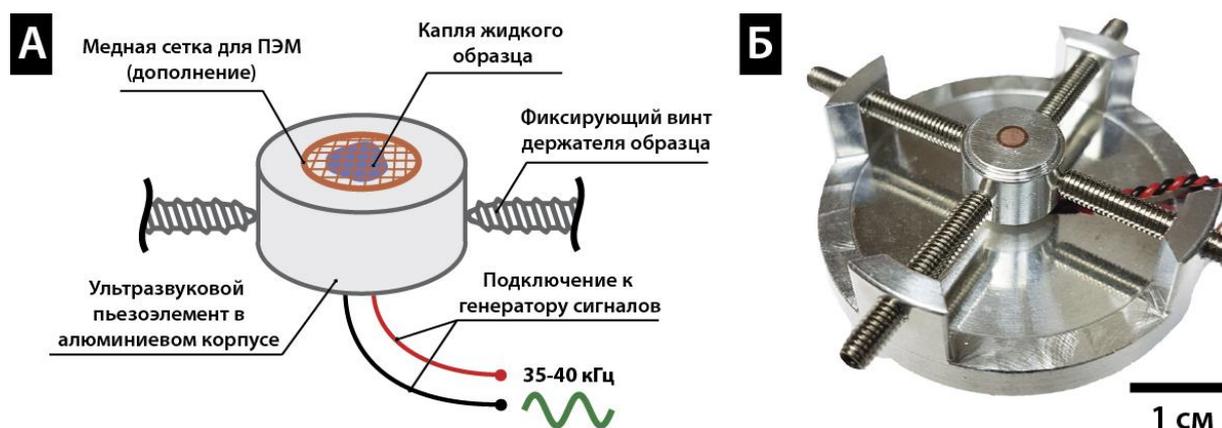
**Рисунок 86.** Схематическое изображение внутренней структуры микродоменов  $[C_4mim][BF_4]$ /вода (А) и  $[C_2mim][OTf]$ /вода (Б), объясняющее их поведение при нагревании.  $K^+$  – катион,  $A^-$  – анион.

Таким образом, наблюдения, проведённые при помощи электронной микроскопии на микроуровне, могут быть успешно использованы для выдвижения и проверки гипотез, касающихся особенностей функционирования жидких динамических систем на молекулярном уровне.

### 3.3.3. Разработка методов управления микроструктурой и реакционной способностью микродоменов в системе ИЖ/вода при помощи ультразвука

Дальнейшее развитие подхода, основанного на использовании жидкостной электронной микроскопии для анализа влияния внешних

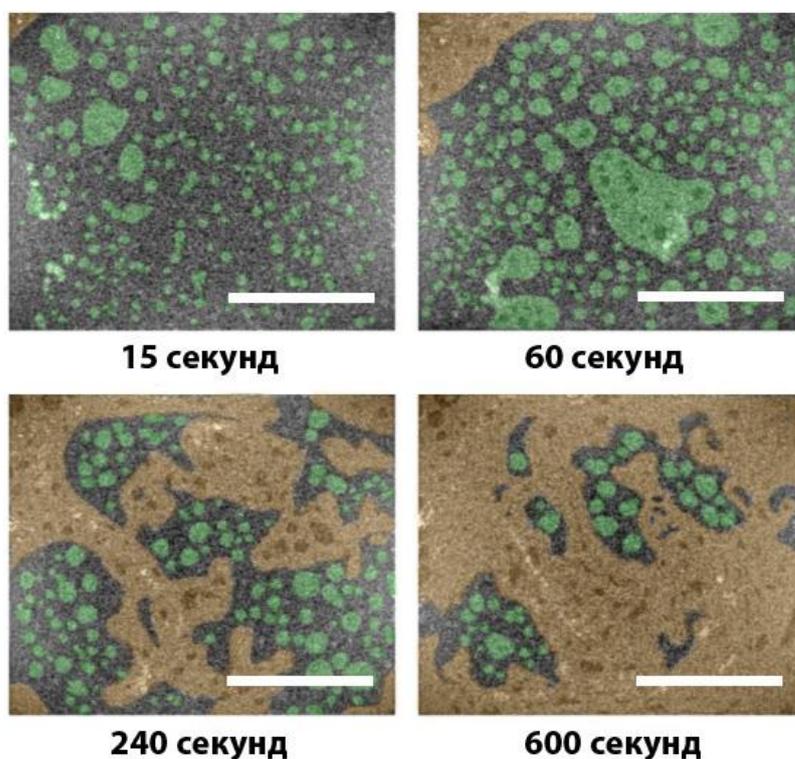
воздействий на структуру смесей на основе различных ионных жидкостей, позволило провести наблюдение эффекта ультразвука с помощью СЭМ. С целью проведения исследования действия ультразвуковых волн при помощи жидкофазной электронной микроскопии был разработан специальный компактный источник ультразвука (Рисунок 87). Миниатюрный пьезоэлемент в алюминиевом кожухе был закреплен на специальном держателе для объемных образцов и был подключен к функциональному генератору, обеспечивающему подачу переменного сигнала частотой 30-40 кГц. Жидкий образец наносился на медную сетку для ПЭМ, расположенную в центре рабочей поверхности пьезоэлемента. Стоит отметить, что небольшая капля жидкости могла быть нанесена непосредственно на поверхность устройства без сетки при отсутствии требований к локализации образца.



**Рисунок 87.** Схема (А) и фотография (Б) компактного источника ультразвука, использованного в ходе исследований методом жидкостной электронной микроскопии.

С использованием сканирующей электронной микроскопии и предложенного устройства было изучено влияние ультразвуковой обработки на морфологию системы  $[C_4mim][BF_4]$ /вода. СЭМ-изображения для выбранной области образца получали после его обработки ультразвуком в течение определенного времени. Всего для каждого образца было получено порядка 10 изображений, отражающих морфологию исследуемой системы на

каждом этапе ультразвуковой обработки. Наиболее репрезентативные изображения приведены на Рисунке 88. При небольшом времени обработки ультразвуком менее 60 секунд наблюдалось образование мелких капель (отмечены зеленым цветом на Рисунке 88) в широком диапазоне размеров от 1 до 15 мкм. Дальнейшее увеличение наблюдаемой микрофазы приводило к образованию крупных перфорированных капель размером до 50 мкм, а также каналов и пленок (отмечены оранжевым цветом на Рисунке 88). После 600 секунд обработки ультразвуком плёнка покрывала большую часть поверхности образца.



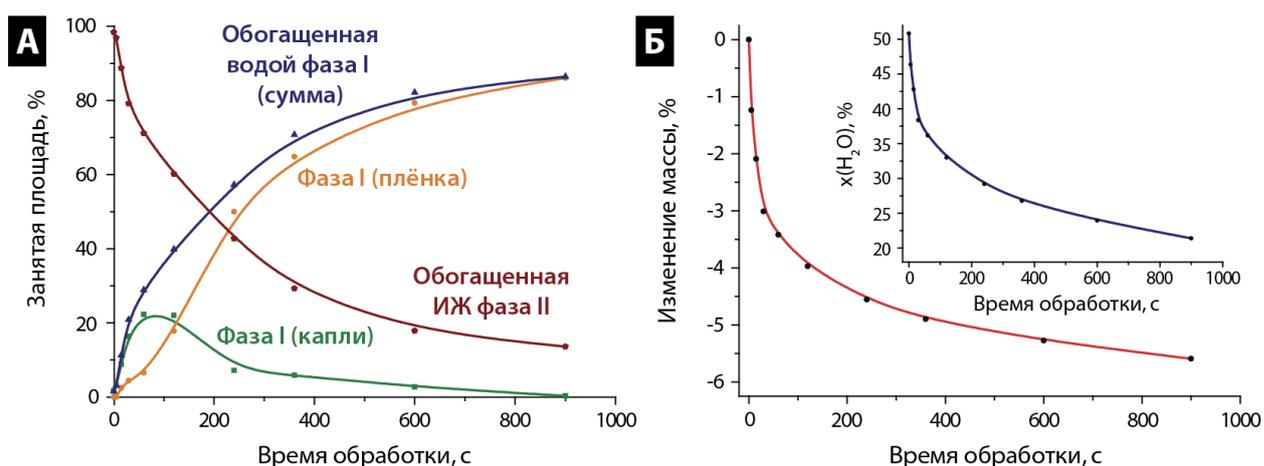
**Рисунок 88.** СЭМ-изображения системы  $[C_4mim][BF_4]$ /вода после её обработки ультразвуком в течение определённого времени. Отдельные микрокапли на изображении отмечены зелёным цветом, а протяжённые плёнки – оранжевым. Масштабный отрезок – 50 мкм.

На основании результатов наблюдений, произведённых ранее в рамках настоящей работы, микрокапли, каналы и плёнки на поверхности образца были отнесены к обогащённой водой фазе, тогда как остальная часть поверхности отнесена к фазе, обогащённой ионной жидкостью. В случае другой микроструктурированной системы –  $[C_2mim][OTf]$ /вода был

обнаружен аналогичный процесс роста водосодержащей фазы, которая, однако, представляла собой твёрдый гидрат и образовывалась под действием ультразвука намного быстрее, чем было в случае с  $[C_4mim][BF_4]$ .

В гомогенной системе  $[C_4mim][OTf]$ /вода не наблюдалось существенных изменений морфологии, связанных с воздействием ультразвуковых волн. Таким образом, основным эффектом ультразвука, наблюдаемым с помощью электронной микроскопии, было накопление водосодержащей фазы на поверхности, сопровождающееся образованием и ростом капель или небольших твёрдых частиц с последующей их агрегацией. На основании выявленных морфологических изменений можно сделать вывод о том, что ультразвуковая обработка системы ИЖ/вода приводит к переносу воды между разными фазами системы и ее накоплению в приповерхностном слое жидкости.

С целью проведения количественной оценки морфологических изменений в образце  $[C_4mim][BF_4]$ /вода, для каждого времени обработки ультразвуком была рассчитана относительная площадь поверхности образца, покрытая обогащённой водой фазой различной морфологии, а также фазой, обогащённой ионной жидкостью (Рисунок 89А).

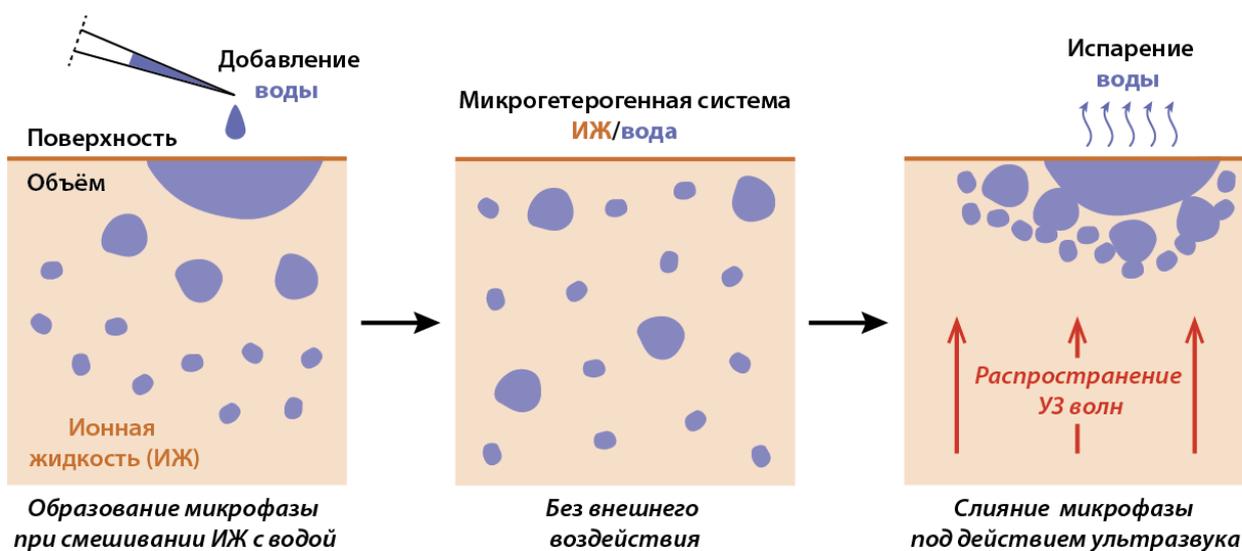


**Рисунок 89.** Графики, демонстрирующие изменение доли поверхности образца  $[C_4mim][BF_4]$ /вода, занятой определённой фазой (А), а также изменение общей массы образца  $[C_4mim][BF_4]$ /вода и мольной доли воды в нём (Б) при ультразвуковой обработке.

Площадь, занятая водосодержащей фазой, увеличивалась равномерно. Отдельные капли преобладали в жидкой микрофазе в течение первых минут ультразвуковой обработки, тогда как при более высоких временах обработки ультразвуком подавляющее большинство микроструктур составляли жидкие плёнки и каналы. Примечательно, что скорость заполнения поверхности образца водосодержащей фазой хорошо коррелировала со скоростью суммарной потери воды образцом (Рисунок 89Б). Общая потеря массы при этом составила около 5% при обработке ультразвуком в течение 900 секунд. Это значение соответствовало потере половины всей воды при условии отсутствия испарения ионной жидкости. Так, например, мольная доля  $H_2O$  в системе снизилась с 51% до 21%. Схожие результаты дал анализ смеси методом  $^1H$  ЯМР. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов воды и ИЖ ( $N-CH_3$ ) уменьшилось в 5 раз после 600 секунд УЗ-обработки.

Результаты наблюдений методом электронной микроскопии и сопутствующих измерений позволили выявить ключевые процессы, происходящие при ультразвуковом воздействии на смеси ИЖ/вода: перестройку изменение структуры обогащённых водой капель в системе ИЖ/вода, накопление воды в микрофазе вблизи поверхности ионной жидкости и частичное испарение слабосвязанной воды из системы. Схема, описывающая основные этапы эволюции морфологии системы и, в частности, механизм действия ультразвука представлены на Рисунке 90. Первоначально добавление воды в среду ионной жидкости приводит к частичному смешиванию двух компонентов с образованием микрофазы, обогащённой водой. Через короткое время микроструктура системы стабилизируется, когда концентрация воды в микродоменах достигает равновесного значения. До обработки ультразвуком вода присутствует в системе в виде микрофазы, состоящей из капель, обогащённых водой, и некоторых твердых включений внутри капель, которые можно отнести твердым гидратам ионных жидкостей. Кроме того, некоторая часть воды растворена в фазе ионной жидкости. Взаимодействие ультразвука со средой

ИЖ/вода приводит к возникновению стоячих механических волн внутри жидкости, которые создают движущую силу для переноса воды между различными фазами, а именно – для демульсификации системы. Направленное движение капель или частиц микрофазы при ультразвуковом воздействии вызывает накопление воды в микроструктурированной форме вблизи поверхности жидкости, сопровождающееся частичным испарением слабосвязанной воды. Перенос дополнительных порций воды в микрокапли вызывает рост обогащенной водой фазы, что приводит к образованию крупных капель, каналов и пленок. Концентрация воды в микрофазе при этом, вероятно увеличивается. Плёнки, сформированные на поверхности образца на последнем этапе перестройки жидкости, остаются стабильными и при дальнейшем воздействии ультразвука.

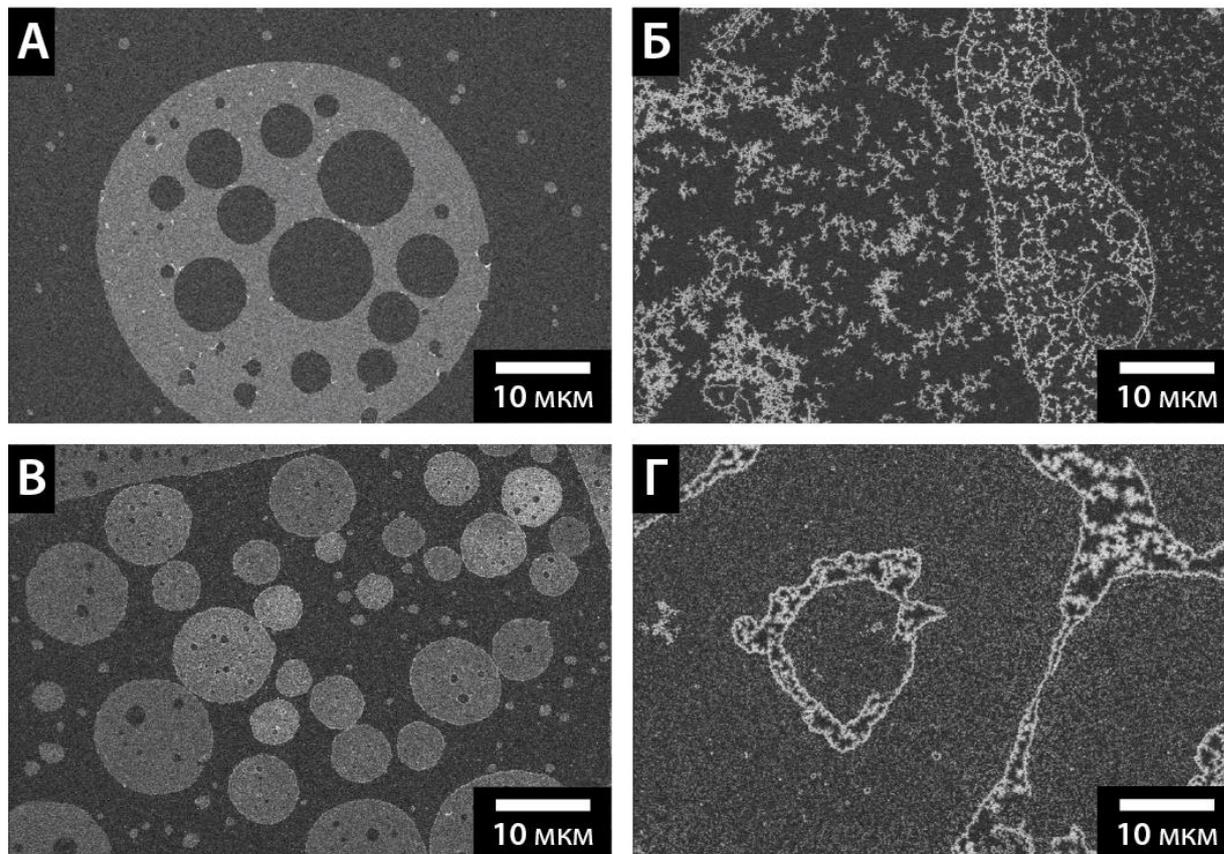


**Рисунок 90.** Предполагаемый механизм формирования микрофазы в системе ИЖ/вода и её слияния под действием ультразвука.

Проведенное структурное исследование показало, что обработка ультразвуком систем ИЖ/вода в относительно мягких условиях приводит к перестройке водосодержащей фазы и интенсивному переносу воды между различными фазами, что может способствовать изменению характера протекания химических превращений в такой среде. В рамках настоящей работы была изучена возможность для управляемого ультразвуком синтеза

структурированных материалов в системах ИЖ/вода. Основная идея заключалась в использовании структурирующего действия стоячих ультразвуковых волн для формирования микрореакторов со специфической химической активностью. В качестве модельного превращения была использована реакция синтеза металлических наночастиц из водорастворимых солей металлов в смеси ИЖ/вода. Обработка интенсивным ультрафиолетовым (УФ) излучением, приводящая к фотолизу воды и прямому восстановлению солей металлов, использовалась для формирования металлических частиц, а обработка ультразвуком применялась с целью контроля микроструктуры реакционной смеси. Для оценки влияния ультразвука на морфологию частиц золота, полученных из  $\text{HAuCl}_4$  в среде  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$ , была проведена серия экспериментов с разным временем обработки ультразвуком. Реакционные смеси обрабатывали ультрафиолетом в течение 15 мин в отсутствие ультразвука, либо при кратковременном (в течение первых 5 мин) или пролонгированном (все 15 мин) воздействии ультразвука. Морфологию полученных смесей анализировали непосредственно в растворе с использованием метода СЭМ (Рисунок 91).

УФ-облучение реакционных смесей, которые изначально содержали лишь незначительное количество твердых частиц (Рисунок 91А), во всех случаях приводило к образованию наночастиц золота. Частицы, полученные без ультразвуковой обработки, имели размеры около 20 – 50 нм и присутствовали в реакционной смеси в виде агрегатов различной формы, имеющих размеры от нескольких сотен нанометров до нескольких десятков микрометров (Рисунок 91Б). Применение ультразвука на начальных этапах синтеза наночастиц золота (5 минут обработки ультразвуком) привело к резкому изменению морфологии полученной системы. Размер отдельных частиц стал менее 20 нм, а степень агрегации была значительно ниже по сравнению с синтезом в условиях без УЗ. Более того, наночастицы золота были сконцентрированы внутри хорошо различимых круглых микрореакторов (Рисунок 91В).

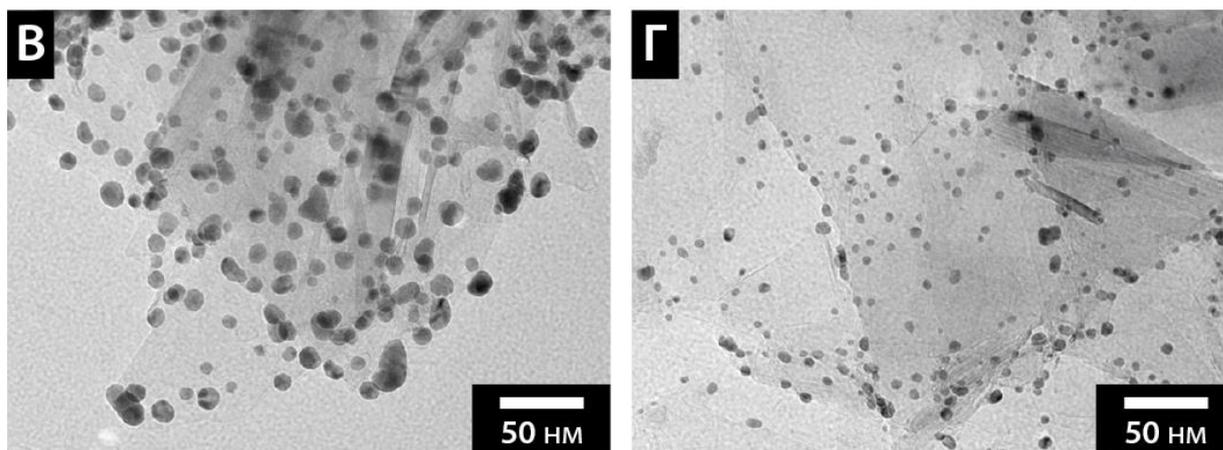
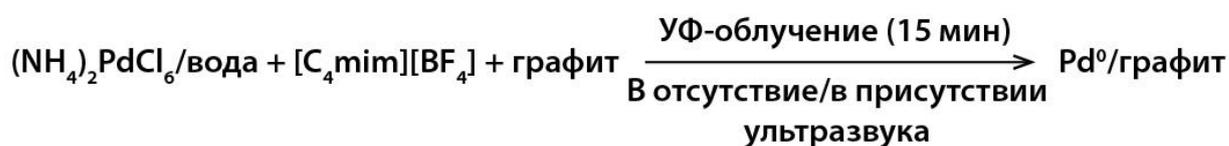
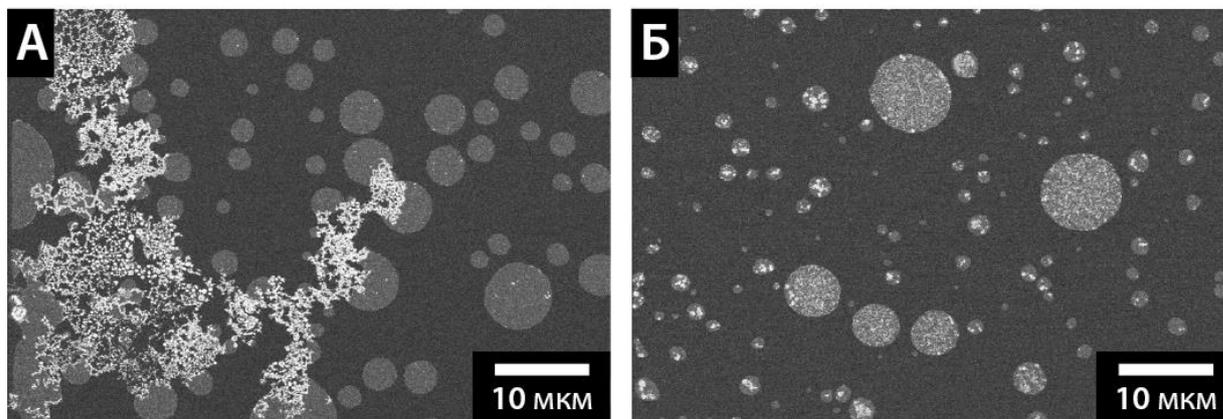
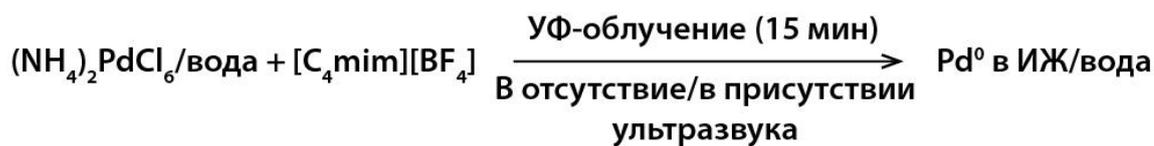


**Рисунок 91.** СЭМ-изображение раствора  $\text{HAuCl}_4$  в системе  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$  (А); СЭМ-изображения частиц золота, полученных в данной системе при УФ-облучении в отсутствие ультразвука (Б) и с одновременной ультразвуковой обработкой в течение 5 (В) и 15 (Г) минут.

Это наблюдение позволило сделать вывод о том, что ультразвук создаёт специфические микродомены в жидкости с высокой концентрацией реагирующих компонентов – воды и водорастворимой соли металла. Увеличение времени обработки ультразвуком способствовало образованию ещё более крупных микродоменов в среде ионной жидкости, насыщенных предшественником золота. Восстановление соли золота внутри этих микродоменов приводило к их практически равномерному заполнению наночастицами золота размером около 20 – 50 нм (Рисунок 91Г). Обнаруженное поведение реакционной смеси под действием ультразвука полностью отражало закономерности, наблюдаемые в случае

двухкомпонентных смесей ИЖ/вода. При коротком времени обработки ультразвуком (5 минут) реакция преимущественно протекала в микрокаплях, тогда как непрерывная обработка ультразвуком (15 минут) приводила к образованию крупных плёнок, содержащих реагирующие вещества.

Кроме соли золота, для получения металлических наночастиц использовали водорастворимый комплекс палладия –  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ . Синтез частиц палладия проводили с использованием УФ-облучения в отсутствие ультразвука или же при ультразвуковой обработке в течение всего времени облучения (Рисунок 92). В отсутствие ультразвука восстановление комплекса палладия приводило к образованию крупных агрегатов частиц. Размеры отдельных частиц варьировались в широких пределах: 20 – 30 нм для мелких частиц, 50 – 100 нм для средних и несколько сотен нанометров для крупных, что делало их непригодными для практического применения. Примечательно, что в то же время в образце было обнаружено некоторое количество микрокапель, но присутствие лишь небольшого числа металлических частиц внутри капель ясно указывало на отсутствие специфической реакционной способности внутри микрофазы в данных условиях (Рисунок 92А). Напротив, микрокапли, образующиеся под действием ультразвука, служили микрореакторами для синтеза небольших частиц палладия. В условиях ультразвуковой обработки наночастицы Pd появлялись исключительно внутри микрокапель. Их средний размер не превышал 20 нм, а степень агрегации была низкой (Рисунок 92Б). Таким образом, контролируемый ультразвуком синтез был успешно осуществлен для наночастиц золота и палладия и выявил общий характер наблюдаемых явлений для обоих металлов. Также в случае наночастиц палладия была оценена возможность их нанесения на твердые подложки из среды ИЖ/вода в процессе синтеза. В данном варианте превращения в смесь перед реакцией добавляли твердый носитель. После синтеза твердую фазу отделяли от смеси, промывали и сушили. Строение нанесенных частиц палладия изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

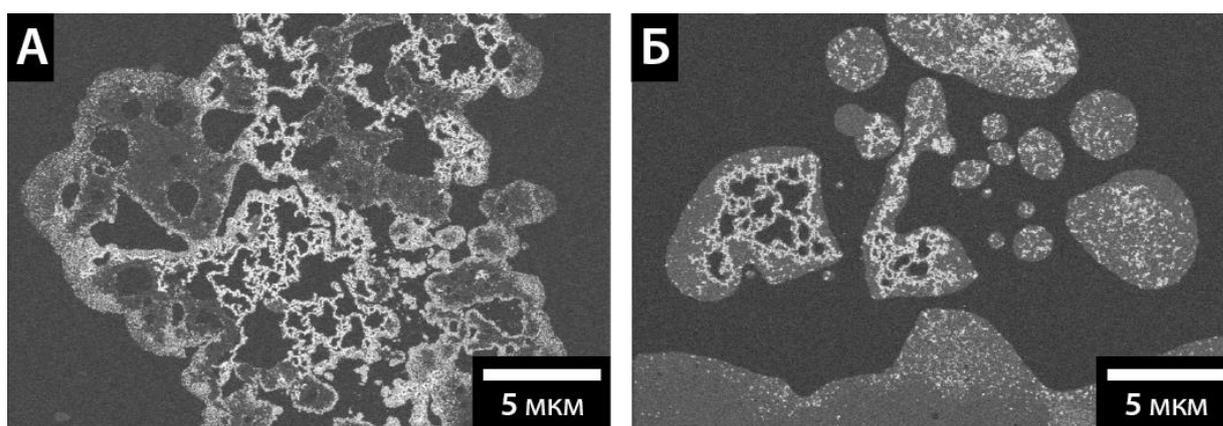


**Рисунок 92.** СЭМ-изображения частиц палладия, полученных в системе  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$  из  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  при УФ-облучении в отсутствие ультразвука (А) и с одновременной ультразвуковой обработкой в течение 15 минут (Б). ПЭМ-изображения частиц палладия на графите, полученные в аналогичной системе в присутствии подложки при УФ-облучении в отсутствие ультразвука (В) и с одновременной ультразвуковой обработкой в течение 15 минут (Г).

Для нанесения наночастиц палладия использовали ряд носителей: графит, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ),  $\text{TiO}_2$  (анатаз),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (силикагель). Наиболее репрезентативные результаты были получены в случае углеродных материалов и, в особенности, графита

благодаря высокому сродству металлических наночастиц к сопряженным углеродным фрагментам. Применение ультразвука позволило уменьшить средний размер частиц с 10 нм до 5 нм для графита (Рисунки 92В и 92Г) и с 9 нм до 5 нм для МУНТ.

С целью проверки необходимости одновременного воздействия ультрафиолета и ультразвука для получения небольших палладиевых частиц с узким распределением по размерам были проведены контрольные опыты с последовательной обработкой реакционной смеси, содержащей соль палладия, ультрафиолетом и ультразвуком (и наоборот). В обоих случаях были получены полидисперсные частицы палладия, но система, первоначально обработанная ультразвуком, содержала большее количество отдельных микрокапель, наполненных мелкими частицами палладия, по сравнению со смесью, первоначально обработанной ультрафиолетом (Рисунки 93А и 93Б). Данное наблюдение позволило сделать вывод, что образование реакционноспособных микродоменов является более важным для контроля синтеза металлических частиц, чем, например, разрушение агрегатов частиц ультразвуком после синтеза, что первоначально можно было предположить в качестве основного механизма действия ультразвука.



**Рисунок 93.** СЭМ-изображения частиц палладия, полученных в системе  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$  из  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  при последовательной обработке ультрафиолетом и ультразвуком (А), а также при последовательной обработке ультразвуком и ультрафиолетом (Б).

Обобщая результаты наблюдений, проведённых при помощи метода электронной микроскопии, можно заключить, что для микроструктурированных сред на основе ИЖ модификацию структуры реакционной смеси под действием ультразвука можно рассматривать как основной эффект, позволяющий осуществлять контролируемый синтез металлических наночастиц. В то же время полностью исключить эффект разрушения агрегатов под действием ультразвука невозможно, однако его вклад в общий механизм реакции, по-видимому, незначителен.

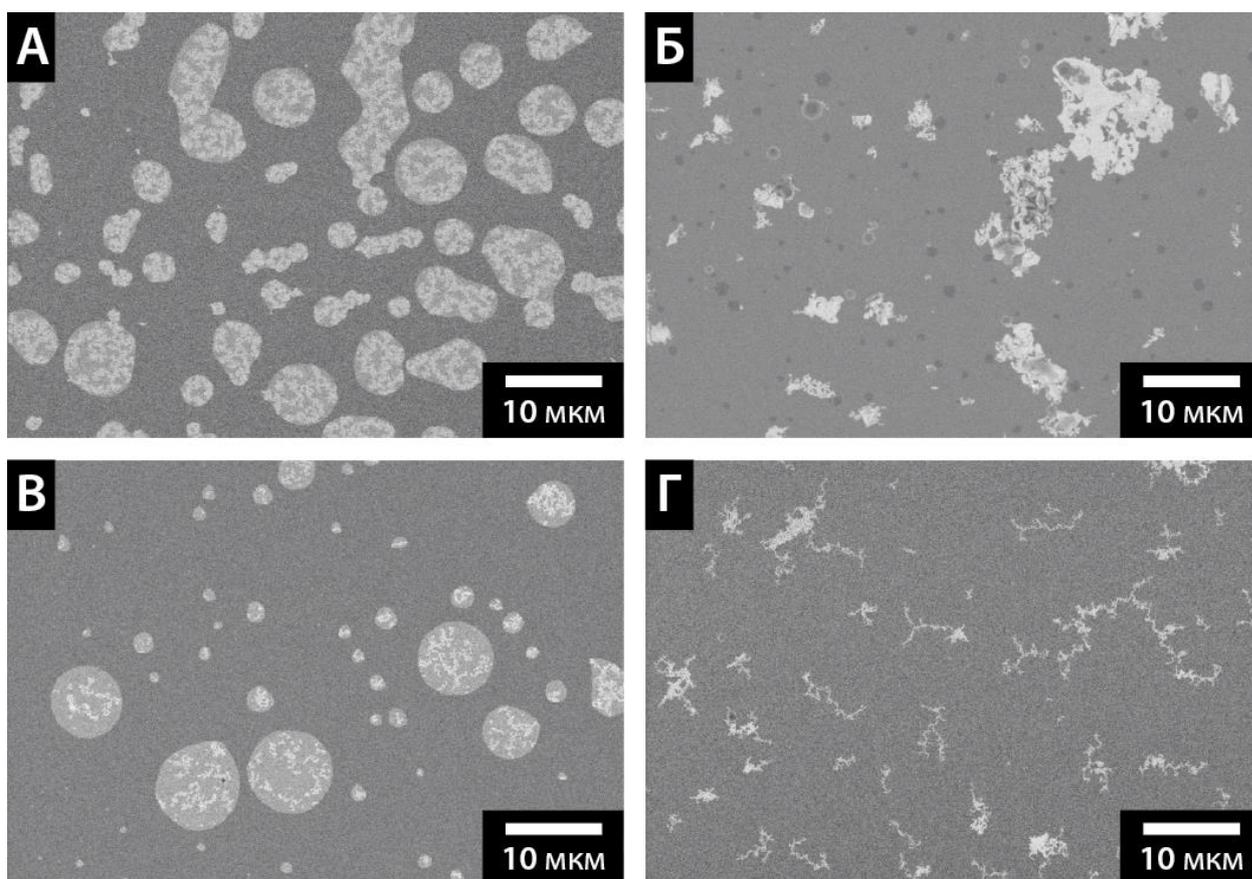
Исследования морфологии многокомпонентных реакционных смесей показали, что сканирующая электронная микроскопия в среде ионной жидкости может быть успешно использована для визуализации микроструктуры не только простых растворов, но и более сложных систем. Особый интерес в данном контексте представляют растворы синтетических органических и природных соединений ввиду их относительно низкой устойчивости и отсутствия специфического контраста в СЭМ. Возможность проведения прямого анализа морфологии таких растворов является важным звеном, связывающим технику электронную микроскопию с классическими методами органической и биорганической химии.

#### **3.3.4. Исследование структуры органических растворов на основе ионных жидкостей на микроуровне при помощи СЭМ**

Микрофазы, образующиеся при смешивании ряда ионных жидкостей с водой, как было показано выше, являются достаточно устойчивыми образованиями, определяющими свойства соответствующих сред ИЖ/вода. Также ранее в опытах с водорастворимыми комплексами металлов было замечено, что растворяющая способность микрофаз существенно отличается от таковой для объемной фазы, обогащённой ионной жидкостью. На основании проведённых наблюдений была выдвинута гипотеза о том, что системы ИЖ/вода могут быть использованы для инкапсуляции различных органических соединений и биомолекул с целью их стабилизации в

растворимой форме, консервации или же изменения реакционной способности.

На первом этапе данной части работы модельной средой ИЖ/вода для создания микроструктурированных растворов органических соединений служила смесь ионной жидкости  $[C_4mim][BF_4]$  с 10 об.% деионизированной воды. В качестве растворённых веществ использовались: глюкоза, защищённый диаланин, бычий сывороточный альбумин (BSA) и трипсин. Микроструктуру растворов исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии с использованием методики, разработанной для смесей ИЖ/вода. Полученные данные СЭМ наглядно продемонстрировали, что при добавлении третьего компонента общие тенденции формирования микроструктуры в растворе сохраняются, но при этом морфология системы зависит от природы растворённого вещества (Рисунок 94).



**Рисунок 94.** СЭМ-изображения растворов глюкозы (А), защищённого диаланина (Б), BSA (В) и трипсина (Г) в  $[C_4mim][BF_4]$ /вода (10 об.% воды).

В исследованных растворах наблюдалось два типа морфологии. Первый был характерен для растворов глюкозы и альбумина (Рисунки 94А и 94В). Основным структурным элементом таких систем были жидкие микрокапли диаметром от 1 до 10 мкм, заполненные частицами твёрдой фазы, выпавшей из-за превышения максимальной концентрации растворённого вещества в микрофазе. Стоит отметить, что никаких образований в объёмной фазе при этом не наблюдалось. Вторым типом морфологии, зарегистрированным в случае защищённого диаланина и трипсина (Рисунки 94Б и 94Г), характеризовался отсутствием отдельных капель микрофазы и наличием заметного количества нерастворённого вещества, равномерно распределённого в жидкости в виде агрегатов твёрдых частиц размером до 10 мкм.

Для оценки возможности изменения морфологии растворов на основе ионных жидкостей путём подбора состава среды был исследован ряд смесей на основе защищённого диаланина (далее – диаланина), различных ионных жидкостей и воды (Таблица 16). Диаланин был выбран в качестве модельного соединения, продемонстрировавшего наименьшую растворимость в системе  $[C_4mim][BF_4]$ /вода. При помощи электронной микроскопии было показано, что в зависимости от концентрации и природы ионной жидкости может быть получена совершенно различная морфология растворов диаланина. Так, в отсутствие добавок воды в  $[C_4mim][BF_4]$  была получена практически гомогенная система, содержащая лишь небольшое количество жидкой микрофазы в виде капель размером до 1,5 мкм (Таблица 16, №1). Увеличение концентрации воды (1 об.% добавленной воды) приводило к появлению относительно крупных капель микрофазы, которые были заполнены твёрдыми частицами (Таблица 16, №2). Иными словами, добавка небольшого количества воды позволила реализовать для раствора диаланина тот тип морфологии, который наблюдался для растворов глюкозы и BSA (Рисунки 94А и 94В). Дальнейшее же увеличение количества добавленной воды до 5, 10 и 20 об.% приводило лишь к постепенному

слиянию капель жидкой микрофазы в плёнки и выпадению крупных агрегатов частиц диаланина (Таблица 16, №№3, 4 и 5).

**Таблица 16.** Морфология жидких смесей на основе различных ионных жидкостей, воды и диаланина.

№	Ионная жидкость	Количество воды (об.%)	Морфология
1	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Следы	Капли (0,5 – 1,5 мкм)
2	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1	Капли (0,5 – 5 мкм), заполненные твердой фазой
3	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	5	Крупные капли и жидкие плёнки, твердые агрегаты (5 – 10 мкм)
4	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	10	Жидкая плёнка, твёрдые агрегаты (5 – 10 мкм)
5	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	20	Твёрдые агрегаты (5 – 10 мкм)
6	[C <sub>4</sub> mim][OTf]	10	Жидкая плёнка, твёрдые агрегаты (1 – 5 мкм)
7	[C <sub>4</sub> mim][OAc]	10	Крупные капли и жидкие плёнки, заполненные твердой фазой
8	[C <sub>4</sub> mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	10	Жидкая плёнка, твёрдые агрегаты (1 – 20 мкм)
9	[C <sub>4</sub> mim][N(CN) <sub>2</sub> ]	10	Жидкая плёнка, твёрдые агрегаты (мало, до 1 мкм)
10	[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	10	Капли (5 – 25 мкм) с небольшим количеством твердой фазы

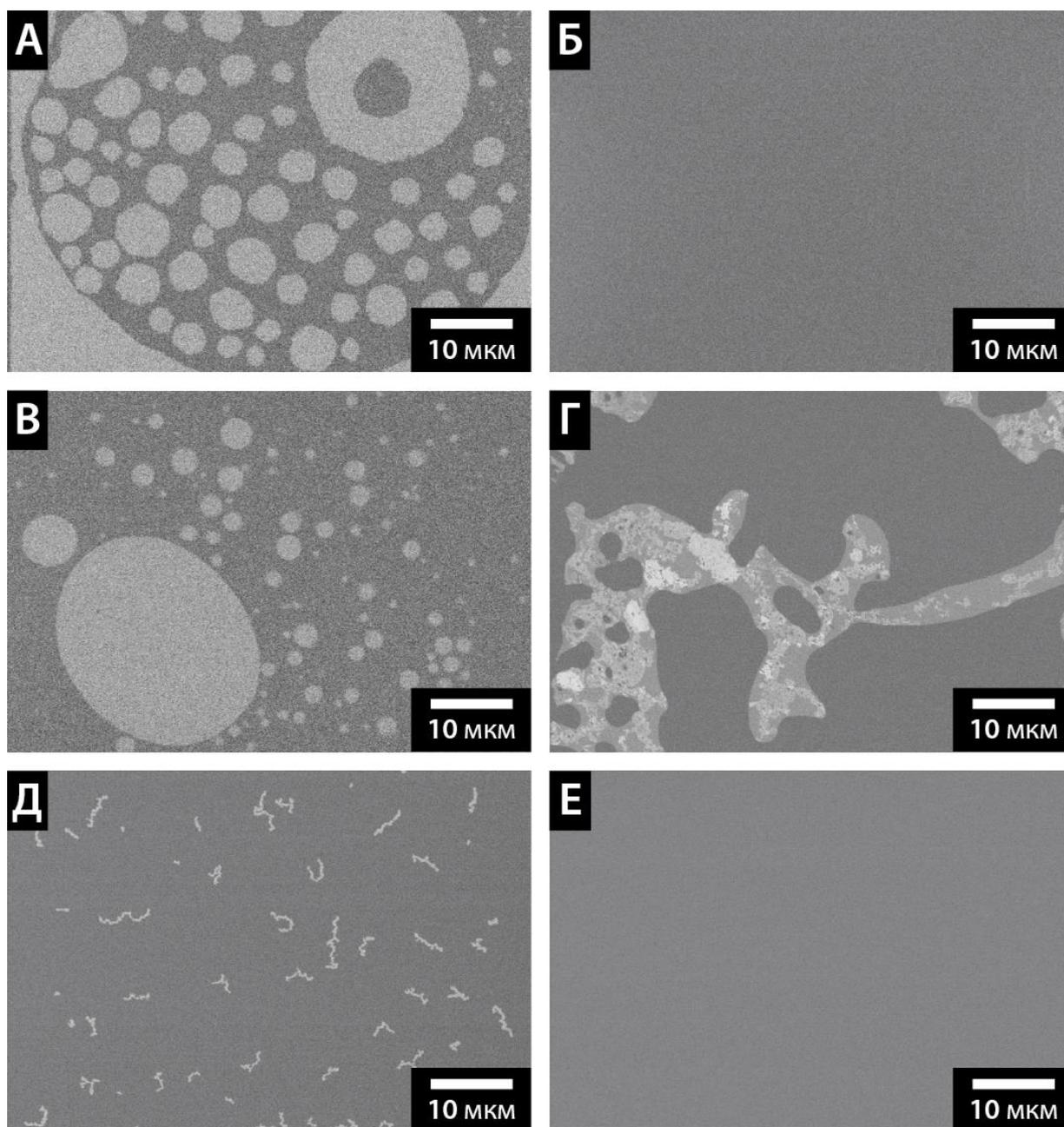
Примечательно, что даже при использовании большого количества добавленной воды – 10 об.%, замена катиона или аниона в ионной жидкости позволила варьировать морфологию растворов диаланина в достаточно широких пределах (Таблица 16, №№6-10). В случае ионных жидкостей с [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup> катионом были получены микрогетерогенные системы, состоящие их плёнок жидкой микрофазы и агрегатов частиц диаланина, причём размер агрегатов варьировался в широких пределах. Наименьшее количество твёрдых включений было обнаружено в случае дицианамидной ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][N(CN)<sub>2</sub>] (Таблица 16, №9). Переход от ионной жидкости

на основе катиона имидазолия (Таблица 16, №4) к ионной жидкости на основе катиона пиридиния (Таблица 16, №10) позволил получить капли жидкой микрофазы, практически не содержащие твёрдых включений, даже при использовании заметного количества добавки воды. Таким образом, было показано, что желаемая микроструктура раствора может быть получена путём варьирования природы ионной жидкости и соотношения ИЖ:Н<sub>2</sub>О.

Одним из перспективных практических применений обнаруженного свойства сред ИЖ/вода является инкапсуляция вредных/токсичных веществ с целью их длительного хранения или утилизации. В рамках настоящего диссертационного исследования ионная жидкость [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], содержащая 10 об.% добавленной воды была использована в качестве среды для хранения следующих типов отходов: моющие средства (стиральный порошок), лекарственные препараты (антибиотик амоксициллин), инсектициды (малатион и ДДТ), удобрения (мочевина), гербициды (глифосат). Морфология полученных систем исследовалась при помощи сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 95).

Для использованного ряда соединений было получено всё разнообразие морфологий, наблюдаемое для растворов на основе ионных жидкостей. Так при растворении амоксициллина и глифосата (Рисунки 95Б и 95Е) происходило образование полностью гомогенных растворов, не содержащих следов твёрдых включений или же жидкой микрофазы. Капли размером от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров были получены при растворении стирального порошка и малатиона (Рисунки 95А и 95В). Смешанная микрофаза, представляющая собой агрегаты твёрдых частиц, окружённых жидкой плёнкой была характерна для раствора ДДТ (Рисунок 95Г). В случае образца, содержащего мочевины, в качестве включений в объемной жидкой фазе были зарегистрированы лишь небольшие цепочки твёрдых частиц (Рисунок 95Д). В результате проведённых экспериментов с системой [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/вода удалось осуществить инкапсуляцию ряда вредных веществ в микроструктурированную жидкую среду. Тем не менее,

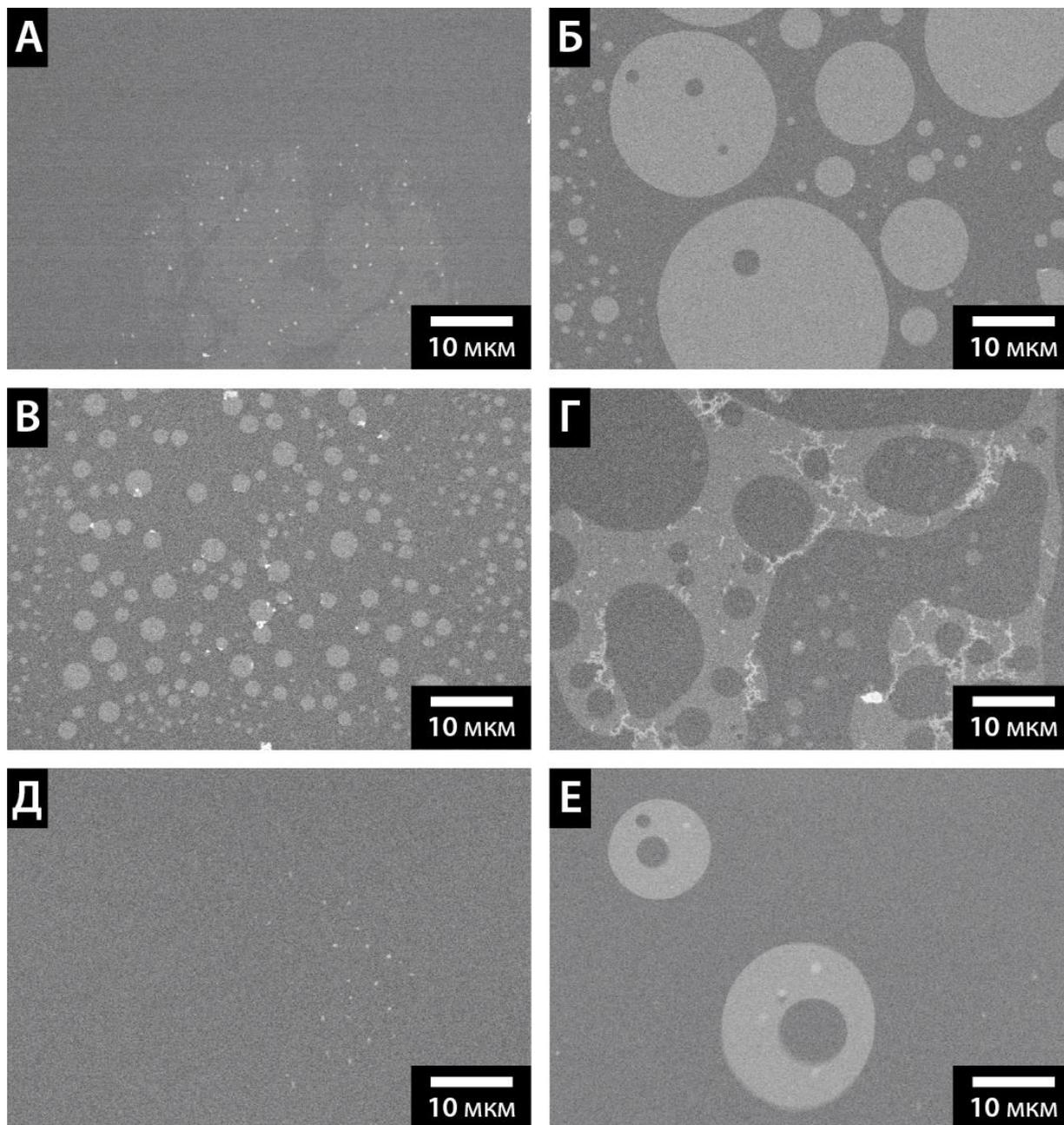
для некоторых модельных объектов, таких как амоксициллин и глифосат наблюдалось исчезновение выраженной морфологии среды на микроуровне.



**Рисунок 95.** СЭМ-изображения растворов стирального порошка (А), амоксициллина (Б), малатиона (В), ДДТ (Г), мочевины (Д) и глифосата (Е) в  $[C_4mim][BF_4]$ /вода (10 об.% воды).

Ранее в работе было показано, что варьирование природы ионной жидкости и количества воды в ней позволяет значительно изменить морфологию растворов, поэтому в качестве среды для хранения отходов

была испытана ещё одна ионная жидкость –  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$ . Данная ИЖ использовалась в чистом виде с исходным следовым содержанием воды, анализ структуры растворов проводили при помощи СЭМ (Рисунок 96).



**Рисунок 96.** СЭМ-изображения растворов стирального порошка (А), амоксициллина (Б), малатиона (В), ДДТ (Г), мочевины (Д) и глифосата (Е) в  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$ .

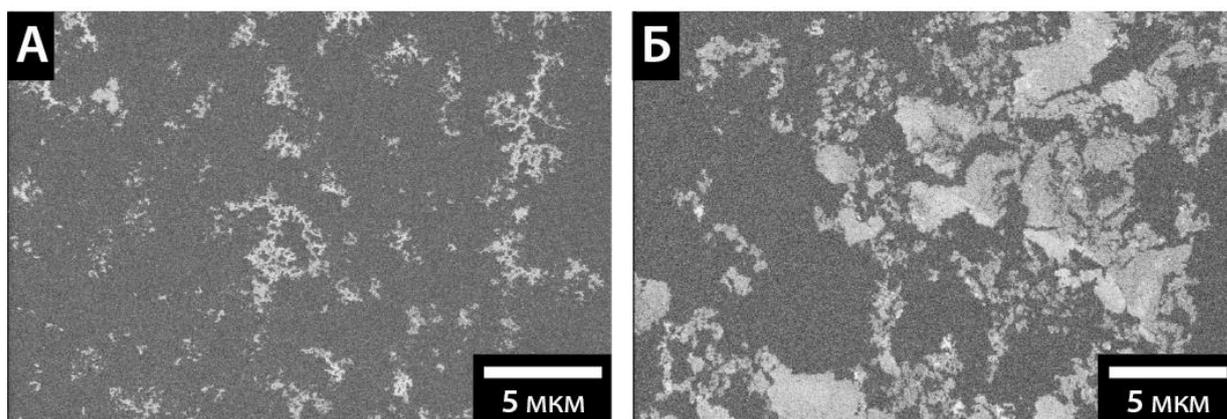
Оказалось, что замена среды на основе ИЖ позволяет получить микроструктурированный раствор для амоксициллина и глифосата (Рисунки

96Б и 96Е). Основным типом микрофазы в данном случае были крупные капли размером до 20 – 30 мкм. Твёрдые включения в них были редки или же отсутствовали вовсе. Изменение морфологии коснулось и растворов других веществ. Более однородная морфология жидкой фазы была получена в случае стирального порошка и мочевины (Рисунки 96А и 96Д), что, однако, можно объяснить снижением их общей растворимости в системе в отсутствие воды. Общая структура растворов ДДТ и малатиона изменилась незначительно при замене типа среды (Рисунки 96В и 96Г). При этом в случае малатиона наблюдалось уменьшение размеров капель жидкой микрофазы, размер отдельных структурных элементов не превышал 5 мкм. Для ДДТ, как и в случае  $[C_4mim][BF_4]$ /вода, наблюдалось образование каналов жидкой микрофазы, однако плотность твёрдых включений в ней была заметно ниже.

Заключительным этапом исследования свойств растворов органических соединений в ионных жидкостях стало изучение влияния добавок воды на реакционную способность в жидкой фазе. В качестве реакции для исследования была выбрана конверсия биомассы в 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), имеющая большое значение для решения задач органического синтеза. В качестве субстрата была использована фруктоза, катализатором реакции выступала серная кислота, а растворителем служила смесь двух ионных жидкостей –  $[C_4mim][BF_4]$  и  $[C_4mim][Cl]$ . Исследование морфологии реакционной смеси проводили при помощи сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 97).

В реакции наблюдалось заметное влияние добавок воды на выход и чистоту конечного продукта. Более высокая конверсия 66% и более высокая селективность около 60% наблюдались в реакции со следовыми количествами воды. Добавка большего количества (10 масс.%, примерно 12 об.%) воды приводила к снижению конверсии фруктозы (20%) и селективности процесса (10%). Электронная микроскопия выявила заметные различия в морфологии двух типов реакционных смесей. В присутствии

следовых количеств воды наблюдалось появление мелкие частицы диаметром примерно 20 – 30 нм, объединённых в агрегаты размером порядка 1 – 5 мкм (Рисунок 97А). При большом количестве воды наблюдаемая морфология существенно менялась. Агрегаты становились более плотными, а их размер увеличивался до более чем 10 мкм (Рисунок 97Б). Таким образом, добавление воды к реакционной смеси приводило к изменению её морфологии. Образование объемной микрофазы с относительно низким отношением поверхности к объему приводило к плохой доступности субстрата и, как следствие, к снижению конверсии фруктозы.



**Рисунок 97.** СЭМ-изображения реакционных смесей для реакции кислотнокатализируемой конверсии фруктозы в 5-ГМФ в среде ионных жидкостей в присутствии следовых количеств (А) и 10 масс.% (Б) воды.

Стоит отметить, что в дополнение к выводам, сделанным на основании наблюдения микроструктуры реакционных смесей, можно сделать несколько замечаний о влиянии воды на молекулярном уровне. Присутствие воды в реакционной смеси может смещать равновесие между двумя формами фруктозы (то есть фуранозной формой и формой с открытой цепью) и изменить вклад циклического и ациклического путей в общий процесс. Добавки воды могут подавлять образование продуктов дегидратации в

соответствии с принципом Ле Шателье. Состав среды может влиять на кислотные свойства катализатора, которые играют ключевую роль в превращении углеводов в 5-гидрокси-метилфурфурол.

Исключительная устойчивость ионных жидкостей в условиях высокого вакуума камеры электронного микроскопа и их стабилизирующее действие по отношению к растворённым веществам (в том числе и низкомолекулярным) сделали возможным проведение уникальных исследований строения коллоидных систем, содержащих подвижные жидкие микрофазы, при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Применение разработанного подхода на основе СЭМ для изучения морфологии растворов на основе ионных жидкостей позволило наглядно продемонстрировать ключевую роль структурной организации жидкой фазы на микроуровне в появлении специфических физико-химических свойств. Так, было показано, что добавление небольших количеств воды к ряду имидазольных ионных жидкостей позволяет получать устойчивую микрофазу, которая может быть использована для инкапсуляции различных органических веществ и биомолекул с целью их утилизации или стабилизации в жидкой среде, а также может применяться в качестве основы для создания микрореакторов, например, при синтезе наночастиц металлов с упорядоченной морфологией. Детальное изучение влияния электронного пучка, внешнего нагрева и ультразвуковых волн на морфологию коллоидных систем на основе ионных жидкостей позволило предложить способы управления структурой микрофазы и, как следствие, происходящими в ней химическими процессами.

## 4. Экспериментальная часть

### 4.1. Инструментальные методы исследования

#### 4.1.1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводили на микроскопах Hitachi SU8000 и Hitachi SU8230 (Regulus8230). Микроскопы были оснащены автоэмиссионными (холодными) вольфрамовыми катодами, работавшими при заданном значении тока эмиссии – 10 мкА. Ускоряющее напряжение варьировалось в пределах от 1 до 30 кВ с минимальным шагом 1 кВ.

Образцы для исследования фиксировались на пятикоординатной моторизированной платформе с использованием алюминиевых столиков диаметром 15 и 25 мм, а также специализированных держателей для металлических сеток диаметром 3 мм (стандартные сетки для ПЭМ). Жидкостные капсулы закрепляли при помощи держателя для массивных образцов. Ультразвуковую и нагревательную установки присоединяли напрямую к моторизированной платформе.

В случае исследования твёрдых образцов, являющихся диэлектриками, в ходе пробоподготовки применяли технику напыления электропроводящего слоя металла (сплав Pt/Pd – 80/20, сплав Au/Pd – 60/40 или Cr) толщиной 5 – 10 нм с использованием устройства магнетронного распыления Cressington 208HR или слоя углерода толщиной 15 – 20 нм с использованием испарителя Cressington 208 Carbon. Углеродное напыление преимущественно использовалось в случае проведения рентгеноспектрального микроанализа.

Для получения изображений использовали базовую систему детектирования микроскопа, состоящую из 3 детекторов типа «сцинтиллятор – фотоумножитель» (детектор в камере образца, внутрилинзовый детектор и детектор над линзой, см. Рисунок 76), а также дополнительный четырёхсегментный полупроводниковый детектор отражённых электронов,

работающий в режиме сложения сигналов (режим композиционного контраста). Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max (в случае микроскопа Hitachi SU8000), оснащённого Пельтье-охлаждаемым кремниевым дрейфовым детектором с площадью активной поверхности – 80 мм<sup>2</sup>, анализатором импульсов x-stream-2 и внешним генератором развёртки micsF+, а также с использованием энергодисперсионного спектрометра Bruker Quantax 400 (в случае микроскопа Hitachi SU8230), оснащённого детектором кремниевым дрейфовым детектором XFlash 6 с площадью активной поверхности – 60 мм<sup>2</sup>. Разрешение спектрометров по К $\alpha$  линии марганца (ширина линии на полувысоте) составляло 126 и 129 эВ, соответственно.

В качестве контрольных образцов при оценке элементного состава тиолятов никеля и меди (в виде соотношений Ni/S, Ni/F, Ni/Cl, Ni/Br и Cu/S) методом РСМА использовали NiSO<sub>4</sub>, NiF<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub> и CuSO<sub>4</sub>. Измерения для тиолятов металлов и контрольных образцов проводили в аналогичных условиях, при этом стандартные соли металлов измельчали в ступке с целью получения порошков сходной дисперсности.

Запись видео с микроскопа осуществляли при помощи устройства видеозахвата Eriphan DVI2USB3.0. Видеопоток с рабочей станции микроскопа направляли через устройство видеозахвата на отдельный компьютер и записывали его при помощи программы Eriphan Frame Grabber (версия 3.29.1.0). Скорость сканирования, для записи «живого» изображения составляла 12,5 кадров в секунду при использовании детектора типа «сцинтиллятор – фотоумножитель» и 2 кадра в секунду – при использовании полупроводникового детектора.

Анализ образцов реакционной смеси методом крио-СЭМ (глава 3.2.4) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 LMU (Научный парк Санкт-Петербургского Государственного Университета), оснащённого термополевым катодом Шоттки. Изображения

регистрировали в режиме регистрации отражённых электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Температура образца составляла  $-160^{\circ}\text{C}$ . Исследования методом рентгеноспектрального микроанализа осуществляли с использованием энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max аналогичного описанному выше.

Данные сканирующих электронных микроскопов, использованных в ходе оптимизации условий наблюдения морфологии систем ИЖ/вода (см. раздел 3.3.1) приведены в разделе 4.4.3.

#### **4.1.2. Компьютерная обработка данных СЭМ**

Обработку отдельных СЭМ-изображений проводили в ручном или полуавтоматическом режиме с использованием программы Digimizer (версия 4.3.0). Линейные размеры и площади частиц определяли как при помощи проведения серии последовательных измерений, так и путём одновременного анализа всех объектов с использованием метода пороговой сегментации изображений. Покадровый анализ СЭМ-видеороликов осуществляли с использованием алгоритмов на основе классических методов компьютерного зрения и методов машинного обучения. Используемые алгоритмы были разработаны в ходе совместных проектов с сотрудниками Лаборатории № 30 ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН и ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова. Программы, документация и тренировочные наборы данных доступны на онлайн-платформе GitHub ([https://github.com/rzajtsev/video\\_denoise\\_nn](https://github.com/rzajtsev/video_denoise_nn)). Подробное описание алгоритмов приведено в совместных статьях (Kashin A.S., Voiko D.A., Ananikov V.P. // Small. – 2021. – Т. 17. – С. 2007726 и Voiko D.A., Kashin A.S., Sorokin V.R., Agaev Yu.V., Zaytsev R.G., Ananikov V.P. // J. Mol. Liq. – 2023. – Т. 376. – С. 121407).

#### **4.1.3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)**

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе Hitachi HT7700, оснащённом термоэмиссионным

(горячим) катодом из гексаборида лантана ( $\text{LaB}_6$ ), работавшем при заданном значении тока эмиссии – 10 мкА. Все измерения проводились в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для получения изображений использовали люминесцентный экран, оснащённый цифровой видеокамерой с ПЗС-матрицей.

#### **4.1.4. Оптическая (световая) и инфракрасная микроскопия**

Исследования методом оптической (световой) микроскопии проводились при помощи прямого оптического микроскопа Leica DM4 B, оснащённого цифровой камерой TourCam с КМОП-матрицей. Изображения были получены с использованием объективов с 40- и 100-кратным увеличением. Жидкие образцы помещали в микроскоп в виде плёнок, зафиксированных между предметным и покровным стеклами без дополнительной обработки.

Анализ образцов методом инфракрасной микроскопии проводили при помощи микроскопа Bruker LUMOS (Демонстрационный центр ООО «Брукер»). Базовые оптические изображения были получены с использованием объектива с 8-кратным увеличением. Регистрация ИК-спектров осуществлялась с применением следующих параметров: спектральное разрешение –  $4 \text{ см}^{-1}$ , общий диапазон сканирования –  $4000 - 600 \text{ см}^{-1}$ , время записи одного спектра – 16 секунд. ИК-картирование образцов производили по величине суммарного поглощения в заданном спектральном диапазоне. Жидкие образцы перед исследованием наносились в виде плёнок на стандартные медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм).

#### **4.1.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на базе Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (экспериментальная станция НАНОФЭС, установка ЭСХА). Фотоэлектронные спектры регистрировали

при помощи полусферического анализатора SPECS Phoibos 150 в сочетании с Al-источником монохроматического рентгеновского излучения (энергия излучения (Al K $\alpha$ ) – 1486,61 эВ,  $\Delta E = 0,2$  эВ).

#### **4.1.6. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия**

Рентгеновские спектры поглощения на K-крае палладия регистрировали на экспериментальной станции СТМ («Структурное материаловедение») на базе Курчатовского центра синхротронного излучения (накопительное кольцо «Сибирь-2», электронный синхротрон на энергию 2,5 ГэВ). В качестве монохроматора использовали монокристалл кремния Si(220). Интенсивность пучка монохроматизированного излучения измеряли при помощи аргоновой ионизационной камеры. Спектры твёрдых стандартов (палладиевая фольга и ацетат палладия) регистрировали в режиме пропускания с использованием ксеноновой ионизационной камеры. Спектры жидких образцов, помещённых в полипропиленовые микропробирки, измеряли по величине выхода флуоресценции, применяя в качестве детектора кремниевый фотодиод.

Рентгеновские спектры поглощения на K-крае никеля регистрировали на экспериментальной станции ID26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, г. Гренобль, Франция, электронный синхротрон на энергию 6 ГэВ). В качестве монохроматора использовалась пара охлаждаемых кремниевых монокристаллов Si(111). Рентгеновские спектры поглощения измеряли на основании суммарной интенсивности эмиссионных K $\beta$ -линий никеля, определённой при помощи специализированного волнодисперсионного рентгеновского спектрометра, состоящего из пяти кремниевых Si(551) кристаллов-анализаторов и лавинного фотодиода, находящихся на окружности Роланда. Рентгеновские спектры поглощения высокого разрешения были получены путём настройки волнодисперсионного спектрометра на максимум эмиссионной линии K $\beta_{1,3}$ . Размер падающего пучка рентгеновского излучения составлял 0,1x1 мм<sup>2</sup>. Анализ образцов

проводили при температуре 10 К в гелиевом криостате. Перед исследованием твёрдые образцы прессовали в таблетки с микрокристаллической целлюлозой (10 масс.% образца).

Обработка экспериментальных данных производилась при помощи программы РумСА (версия 5.1.1), а также программных пакетов Demeter (версия 0.9.24) и IFEFFIT.

#### **4.1.7. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)**

Одномерные спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометрах Bruker Fourier 300, Bruker DRX 500 и Bruker Avance 600 с резонансными частотами для  $^1\text{H}$  300,1, 500,1 и 600,1 МГц, соответственно. Спектры на ядрах  $^{13}\text{C}$  регистрировали как в стандартном режиме с непрерывной протонной развязкой, так и с обратной прерываемой развязкой WALTZ-16 в случае проведения количественных измерений, релаксационную задержку в таких экспериментах увеличивали до 5 секунд.

#### **4.1.8. Масс-спектрометрия высокого разрешения**

Масс-спектры высокого разрешения были получены с использованием масс-спектрометра Bruker maXis с времяпролетным масс-анализатором и источником ионизации электрораспылением. Спектры регистрировались в режиме детектирования отрицательно заряженных ионов (напряжение на капилляре составляло 4000 В, а разность потенциалов с защитным экраном спрея -500 В) в диапазоне значений  $m/z$  50 – 1500. Внешняя и внутренняя калибровка масс-спектрометра осуществлялась с использованием стандартной низкоконцентрированной калибровочной смеси Agilent Technologies. В качестве газа-распылителя использовался азот при давлении 0,4 бар. В качестве газа-осушителя использовался азот при температуре 250°C и скорости потока 4 литр в минуту. Обработку экспериментальных данных проводили при помощи программы Bruker Data Analysis (версия 4.0).

#### **4.1.9. Масс-спектрометрия сверхвысокого разрешения**

Масс-спектры сверхвысокого разрешения были получены с использованием масс-спектрометра ион-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием Bruker solarix XR со сверхпроводящим магнитом (15 Тл), снабжённого источником ионизации электрораспылением. Спектры регистрировались в режиме детектирования положительно заряженных ионов (напряжение на капилляре составляло 4500 В, а разность потенциалов с защитным экраном спрея -500 В) в диапазоне значений  $m/z$  100 – 1500. Внешняя калибровка масс-спектрометра осуществлялась с использованием низкоконцентрированного раствора трифторацетата натрия (0,1 мг/мл) в системе ацетонитрил/вода (1:1). В качестве газа-распылителя использовался азот при давлении 1,0 бар. В качестве газа-осушителя использовался азот при температуре 200°C и скорости потока 4 литра в минуту. Количество сканов на один спектр равнялось 64, а количество точек – 4М. Обработку экспериментальных данных проводили при помощи программы Bruker Data Analysis (версия 5.1).

#### **4.1.10. Инструментальные хроматографические методы**

Газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ-МС) была использована для определения качественного состава смеси органических продуктов реакций. Измерения проводили с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 6890В, оснащённого колонкой HP-5ms, в сочетании с масс-селективным детектором MSD 5975. Образцы перед исследованием растворяли в дихлорметане.

Количественный анализ реакционных смесей проводили с использованием газового хроматографа SCION 436-GC, оснащённого пламенно-ионизационным детектором. В отдельных случаях (если указано в методике) для количественного анализа применялся метод ГХ-МС.

#### **4.1.11. Термогравиметрический анализ**

Термогравиметрический анализ проводили с использованием анализатора Shimadzu DTG-60H. Измерения осуществляли в атмосфере аргона в диапазоне температур от 40 до 1200°C. Скорость нагрева составляла 20°C в минуту.

### **4.2. Изучение динамических процессов с участием частиц металлов при помощи электронной микроскопии (эксперимент к разделу 3.1)**

#### **4.2.1. Получение частиц золота в системе без фосфиновых лигандов**

5 мг (0,0126 ммоль) гидрата тетрахлораурата водорода ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 1 мл этанола. К полученному раствору в один приём добавляли раствор 0,08 ммоль восстановителя (боргидрида натрия, дигидрохлорида гидразина или гидрохинона) в 1 мл этанола. Реакцию проводили без перемешивания при комнатной температуре в течение 5 минут. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали дихлорметаном, этанолом, водой и ацетоном (порциями по 2 мл), а затем высушивали при пониженном давлении. Для анализа образцов полученных порошков методом СЭМ их приклеивали к алюминиевому столику диаметром 25 мм при помощи электропроводящего клея на основе серебра.

#### **4.2.2. Получение частиц золота в присутствии трифенилфосфина**

5 мг (0,0126 ммоль) гидрата тетрахлораурата водорода ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 1 мл этанола. К полученному раствору в один приём добавляли раствор 0,08 ммоль восстановителя (боргидрида натрия, дигидрохлорида гидразина или гидрохинона) и 3,3 мг (0,0126 ммоль) трифенилфосфина в 1 мл этанола. Реакцию проводили без перемешивания при комнатной температуре в течение 5 минут. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали дихлорметаном, этанолом, водой и ацетоном (порциями по 2 мл), а затем высушивали при пониженном давлении. Для анализа образцов полученных порошков методом СЭМ их

приклеивали к алюминиевому столику диаметром 25 мм при помощи электропроводящего клея на основе серебра.

#### 4.2.3. Синтез комплекса $\text{PPh}_3\text{AuCl}$

100 мг (0,243 ммоль) гидрата тетрахлораурата водорода ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 2 мл этанола. К полученному раствору при перемешивании добавляли 88 мкл (63 мг, 0,535 ммоль) дипропилсульфида. Реакцию проводили при  $40^\circ\text{C}$  в течение 10 минут до полного обесцвечивания раствора, после чего добавляли к смеси раствор 70 мг (0,267 ммоль) трифенилфосфина в 2 мл этанола и дополнительно перемешивали в течение часа при  $40^\circ\text{C}$ . После окончания процесса реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры, а затем концентрировали при пониженном давлении, уменьшая её объем до 5 – 10% от исходного. Выпавший белый осадок отделяли центрифугированием и последовательно промывали этанолом (1,5 мл) и петролейным эфиром (7,5 мл), а затем новой порцией этанола (0,5 мл), петролейного эфира (4,5 мл). Полученный остаток перерастворяли в дихлорметане. Раствор отделяли, а затем упаривали растворитель при пониженном давлении, получая целевой комплекс с выходом 99%.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500,1 МГц,  $\delta$ ): 7,44 – 7,57 (м, 15H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125,8 МГц,  $\delta$ ): 128,92 (д, 62,4 Гц), 129,39 (д, 11,6 Гц), 132,13, 134,31 (д, 13,5 Гц).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 202,5 МГц,  $\delta$ ): 33,82. Масс-спектрометрия высокого разрешения (ИЭР-МС): рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PAu}^+$ ,  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ : 459,0571, найдено: 459,0570 ( $\Delta = 0.2$  м.д.).

#### 4.2.4. Получение частиц золота из комплекса $\text{PPh}_3\text{AuCl}$

5 мг (0,01 ммоль) комплекса  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  растворяли в 0,5 мл дихлорметана. К полученному раствору в один приём добавляли раствор 3,8 мг (0,1 ммоль) боргидрида натрия в 1,5 мл этанола. Реакция проходила сразу же после добавления восстановителя и сопровождалась образованием осадка

и металлического зеркала на стенках реакционного сосуда (пробирки). Полученные частицы золота были промыты этанолом, дихлорметаном, ацетоном и водой (порциями по 4 мл), а затем высушены при пониженном давлении. Для анализа образцов порошка и металлического зеркала методом СЭМ их приклеивали к алюминиевому столику диаметром 25 мм при помощи электропроводящего клея на основе серебра.

#### **4.2.5. Получение частиц палладия при разложении Pd(OAc)<sub>2</sub> в растворе**

4,5 мг (0,02 ммоль) ацетата палладия растворяли в 1 мл растворителя (N,N-диметилформамида, N-метилпирролидона, метанола или ацетонитрила). Полученную реакцию смесь нагревали при 80°C в течение 3 часов до окончания выпадения осадка и изменения цвета раствора. Полученные осадки отделяли центрифугированием, промывали ацетоном (3 раза по 0,5 мл), а затем наносили в виде суспензии на алюминиевый столик для СЭМ диаметром 25 мм. Перед исследованием методом электронной микроскопии полученные образцы выдерживали в вакууме (0,005 мбар) в течение 30 минут.

#### **4.2.6. Получение палладийсодержащих частиц при разложении Pd(OAc)<sub>2</sub> в растворе в присутствии йодбензола**

2,3 мг (0,01 ммоль) ацетата палладия растворяли в 1 мл N-метилпирролидона и добавляли к полученному раствору 56 мкл (102 мг, 0,5 ммоль) йодбензола. Полученную реакцию смесь нагревали при 80°C в течение 1 часа до образования непрозрачной чёрно-коричневой суспензии. Палладийсодержащий осадок отделяли центрифугированием, промывали N-метилпирролидоном (3 раза по 0,5 мл) и изопропанолом (2 раза по 0,5 мл), а затем наносили в виде суспензии на алюминиевый столик для СЭМ диаметром 25 мм. Перед исследованием методом электронной микроскопии полученный образец выдерживали в вакууме (0,005 мбар) в течение 30 минут. Дополнительно образцы реакционной смеси после окончания

процесса исследовали при помощи жидкостной СЭМ в микроячейке, а также с использованием техники осаждения частиц из раствора на углеродную подложку с последующим ПЭМ-анализом (см. разделы 4.2.9 и 4.2.10).

#### **4.2.7. Получение палладийсодержащих частиц при разложении $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в растворе в присутствии йодбензола и бромид тетрабутиламмония**

2,3 мг (0,01 ммоль) ацетата палладия растворяли в 1 мл N-метилпирролидона и добавляли к полученному раствору 56 мкл (102 мг, 0,5 ммоль) йодбензола и 161 мг (0,5 ммоль) бромида тетрабутиламмония. Полученную реакционную смесь нагревали при 80°C в течение 1 часа до образования прозрачного оранжево-красного раствора. Образцы реакционной смеси после окончания процесса исследовали при помощи жидкостной СЭМ в микроячейке, а также с использованием техники осаждения частиц из раствора на углеродную подложку с последующим ПЭМ-анализом (см. разделы 4.2.9 и 4.2.10).

#### **4.2.8. Анализ жидкой фазы палладийсодержащих реакционных смесей при помощи метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии**

*Реакция в отсутствии йодбензола:* 9 мг (0,04 ммоль) ацетата палладия растворяли в 2 мл N-метилпирролидона. Полученный раствор нагревали при 80°C в течение 15 минут. После окончания реакции жидкую фазу реакционной смеси отделяли центрифугированием.

*Реакция в присутствии йодбензола:* 3,5 мг (0,015 ммоль) ацетата палладия растворяли в 1,5 мл N-метилпирролидона и добавляли к полученному раствору 111 мкл (204 мг, 1 ммоль) йодбензола. Полученную реакционную смесь нагревали при 80°C в течение 1 часа. После окончания реакции жидкую фазу смеси отделяли центрифугированием.

Оба жидких образца анализировали с использованием метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии на базе источника синхротронного излучения (см. раздел 4.1.5).

#### **4.2.9. Исследование жидкофазных реакционных смесей при помощи СЭМ в микрочайке**

Для исследования жидкофазных реакционных смесей при помощи СЭМ использовали микрочайки QuantomiX QX-102 (см. Рисунок 37Д). 15 мкл образца без предварительной обработки помещали в резервуар с мембраной, проницаемой для электронного пучка, после чего резервуар герметизировали при помощи резинового уплотнения. Собранную ячейку закрепляли в держателе для массивных образцов и переносили в камеру микроскопа, отслеживая её целостность в процессе вакуумирования. СЭМ-изображения регистрировали с использованием полупроводникового детектора отражённых электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

#### **4.2.10. Исследование жидкофазных реакционных смесей при помощи ПЭМ в сочетании с техникой осаждения частиц на подложку**

В качестве подложки для осаждения наночастиц из жидкофазной реакционной смеси использовали стандартную медную сетку для просвечивающей электронной микроскопии (200 ячеек на дюйм) с нанесённой на неё углеродной плёнкой. Сетку выдерживали в анализируемой смеси в течение 30 минут, после чего вынимали её и удаляли излишки жидкости при помощи фильтровальной бумаги. Сетку промывали изопропанолом (1 мл), водой (1 мл) и снова изопропанолом (1 мл), а затем высушивали в токе воздуха. Готовый образец переносили в камеру микроскопа и исследовали его при помощи стандартной методики ПЭМ.

#### **4.2.11. Анализ морфологии наночастиц, образующихся в ходе реакции Хека при помощи ПЭМ в сочетании с техникой осаждения частиц на подложку**

56 мкл (102 мг, 0,5 ммоль) йодбензола, 108 мкл (96 мг, 0,75 ммоль) бутилакрилата, 161 мг (0,5 ммоль) бромиды тетрабутиламмония, 141 мкл (101 мг, 1 ммоль) триэтиламина и 1 мл N,N-диметилформаида помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабжённую якорем магнитной

мешалки. К полученной смеси добавляли 0,0025 ммоль палладиевого катализатора ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  или  $\text{IPrPdI}_2\text{Py}$ ) в виде раствора в N,N-диметилформамиде. Реакцию проводили при перемешивании при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 1 часа в случае  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и в течение 5 часов в случае  $\text{IPrPdI}_2\text{Py}$ . После завершения процесса из каждой реакционной смеси отбирали образец объемом 10 мкл и разбавляли его 100 мкл N,N-диметилформамида. Каплю разбавленного раствора наносили на поверхность медной сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм) с углеродной подложкой, а затем концентрировали жидкость до образования тонкой плёнки, удаляя растворитель при пониженном давлении. Сетку промывали водой (1 мл) и изопропанолом (1 мл), а затем высушивали в токе воздуха. Готовый образец переносили в камеру микроскопа и исследовали его при помощи стандартной методики ПЭМ.

#### **4.2.12. Получение и характеристика палладиевых частиц, образующихся при разложении Pd-NHC комплексов под действием йодбензола в растворе**

0,0015 ммоль  $(\text{NHC})\text{Pd}(1\text{-Ph-}\eta^3\text{-аллил})\text{Cl}$  ( $\text{NHC} = \text{IMes}$ ,  $\text{SIPr}$ ,  $\text{PIPr}$  или  $\text{DIPr}$ ), 168 мкл (306 мг, 1,5 ммоль) йодбензола и 100 мкл ДМФА помещали в стеклянный флакон с закручивающейся крышкой, снабженный якорем магнитной мешалки. Реакционную смесь перемешивали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры. Жидкофазные палладийсодержащие коллоиды изучали при помощи ПЭМ в сочетании с техникой осаждения частиц на подложку. Медную сетку для просвечивающей электронной микроскопии (200 ячеек на дюйм) с нанесённой на неё углеродной плёнкой выдерживали в анализируемой смеси в течение 30 минут, после чего вынимали её и удаляли излишки жидкости при помощи фильтровальной бумаги. Сетку промывали изопропанолом (0,5 мл), водой (0,5 мл) и снова изопропанолом (0,5 мл), а затем высушивали в токе воздуха. Готовые образцы переносили в камеру просвечивающего электронного микроскопа и исследовали их при помощи стандартной

методики ПЭМ. Для изучения образцов методом рентгеноспектрального микроанализа их переносили в камеру сканирующего электронного микроскопа, предварительно приклеив к поверхности алюминиевого столика для СЭМ при помощи углеродсодержащей электропроводящей клейкой ленты.

#### **4.2.13. Изучение взаимодействия ацетата палладия с различными арилгалогенидами в ионной жидкости при помощи СЭМ**

2,3 мг (0,01 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  смешивали с 0,4 мл йодбензола, бромбензола или хлорбензола в полипропиленовой микропробирке объемом 1,5 мл. Смесь обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение нескольких минут до образования прозрачного раствора. 10 мкл полученного раствора и 100 мкл тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ) помещали в полипропиленовую микропробирку объемом 1,5 мл и тщательно перемешивали в течение 2 минут при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Пробирку плотно закрывали и помещали в термостатируемый алюминиевый нагревательный блок. Реакцию проводили при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Морфологию реакционной смеси до и после реакции анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии в жидкой фазе. Для исследования методом СЭМ полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 – 2 кВ.

#### **4.2.14. Исследование строения реакционных смесей для палладий-катализируемой реакции Хека с различными арилгалогенидами в ионной жидкости**

0,45 мг (0,002 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  помещали в пробирку объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном, а затем добавляли в неё 0,2 ммоль йодбензола, бромбензола, хлорбензола или

их замещенного производного, 38 мг (0,3 ммоль) бутилакрилата, 40 мг (0,4 ммоль) триэтиламина и 1 мл тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[C_4mim][BF_4]$ ). Пробирку плотно закрывали крышкой и помещали в термостатируемый алюминиевый нагревательный блок. Реакцию проводили при 120°C при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Выход целевого продукта определяли методом спектроскопии ЯМР  $^1H$ . Морфологию и элементный состав смесей после реакции анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа в жидкой фазе. Для исследования методами СЭМ и РСМА полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Элементный состав исследовали при ускоряющем напряжении 20 кВ.

#### **4.2.15. Исследование строения реакционных смесей для палладий-катализируемой реакции Хека со смесями арилгалогенидов в ионной жидкости**

0,45 мг (0,002 ммоль)  $Pd(OAc)_2$  помещали в пробирку объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном, а затем добавляли в неё 0,2 ммоль смеси йодбензола и бромбензола (в соотношении 1:20, 1:10, 1:5 или 1:2), 38 мг (0,3 ммоль) бутилакрилата, 40 мг (0,4 ммоль) триэтиламина и 1 мл тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[C_4mim][BF_4]$ ). Пробирку плотно закрывали крышкой и помещали в термостатируемый алюминиевый нагревательный блок. Реакцию проводили при 120°C при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Выход целевого продукта определяли методом спектроскопии ЯМР  $^1H$ . Морфологию смесей после реакции анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии в жидкой фазе. Для исследования методом СЭМ полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

#### **4.2.16. Получение наночастиц палладия в ионной жидкости методом магнетронного распыления**

200 мкл тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ) помещали в чашку Петри в виде порядка 30 отдельных капель общей площадью поверхности (в проекции)  $9 \text{ см}^2$ . Чашку Петри с ионной жидкостью выдерживали при пониженном давлении (0,15 мбар) и температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 30 минут для удаления растворенных газов и воды, а затем быстро переносили в камеру установки для магнетронного распыления Cressington 208HR. Металл распыляли в атмосфере аргона (0,03 мбар) при комнатной температуре и токе 40 мА. В качестве источника металла использовалась мишень из 99,9% палладия круглой формы толщиной 0,1 мм и диаметром 57 мм. Напыление проводили до достижения эффективной толщины слоя металла равной 50 нм согласно показаниям контроллера Cressington МТМ-20, что соответствовало рассчитанной концентрации палладия порядка 0,025 моль/л. Морфологию наночастиц металла анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии в жидкой фазе. Для анализа образца методом ПЭМ его наносили на поверхность медной сетки (200 ячеек на дюйм) с сетчатой плёнкой углерод/формвар. ПЭМ-изображения получали в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

#### **4.2.17. Изучение взаимодействия наночастиц металлического палладия с йодбензолом в ионной жидкости при помощи СЭМ**

50 мкл палладиевого коллоида (1,25 мкмоль палладия) в тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ) смешивали с 9,8 мкл (17,9 мг, 87,5 мкмоль) йодбензола в полипропиленовой микропробирке объемом 1,5 мл и тщательно перемешивали в течение 2 минут при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Пробирку плотно закрывали и помещали в термостатируемый алюминиевый нагревательный блок. Реакцию проводили при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение

1 часа. Морфологию реакционной смеси до и после реакции анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии в жидкой фазе. Для анализа образцов методом ПЭМ их наносили на поверхность медной сетки (200 ячеек на дюйм) с сетчатой плёнкой углерод/формвар. ПЭМ-изображения получали в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

#### **4.2.18. Исследование строения реакционных смесей для палладий-катализируемой реакции Хека с йодбензолом в присутствии $PPh_3$ в ионной жидкости**

0,45 мг (0,002 ммоль)  $Pd(OAc)_2$  и 2,1 мг (0,008 ммоль)  $PPh_3$  или 1,4 мг (0,002 ммоль)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  помещали в пробирку объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном, а затем добавляли в неё 41 мг (0,2 ммоль) йодбензола, 38 мг (0,3 ммоль) бутилакрилата, 40 мг (0,4 ммоль) триэтиламина и 1 мл тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[C_4mim][BF_4]$ ). Пробирку плотно закрывали крышкой и помещали в термостатируемый алюминиевый нагревательный блок. Реакцию проводили при 120°C при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Выход целевого продукта определяли методом спектроскопии ЯМР  $^1H$ . Морфологию смесей после реакции анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии в жидкой фазе. Для исследования методом СЭМ полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

#### **4.2.19. Исследование строения реакционной смеси для палладий-катализируемой реакции Хека с йодбензолом в смешанной имидазолиевой/фосфониевой ионной жидкости**

0,45 мг (0,002 ммоль)  $Pd(OAc)_2$  помещали в пробирку объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном, а затем добавляли в неё 41 мг (0,2 ммоль) йодбензола, 38 мг (0,3 ммоль)

бутилакрилата, 40 мг (0,4 ммоль) триэтиламина и 500 мг тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ) и 500 мг бромида тетрабутилфосфония ( $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{Br}]$ ). Пробирку плотно закрывали крышкой и помещали в термостатируемый алюминиевый нагревательный блок. Реакцию проводили при 120°C при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Выход целевого продукта определяли методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Морфологию смеси после реакции анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии в жидкой фазе. Для исследования методом СЭМ полученный образец наносили на медную сетку для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

#### **4.2.20. Исследование строения реакционных смесей для палладий-катализируемой реакции Хека с йодбензолом в различных ионных жидкостях**

0,45 мг (0,002 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  помещали в пробирку объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном, а затем добавляли в неё 41 мг (0,2 ммоль) йодбензола, 38 мг (0,3 ммоль) бутилакрилата, 40 мг (0,4 ммоль) триэтиламина и 1 мл соответствующей соли 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ ) – ацетата, тетрафторбората, гидросульфата, трифторметансульфоната, гексафторфосфата, бис(трифторметилсульфонил)имида, хлорида или бромида. Пробирку плотно закрывали крышкой и помещали в термостатируемый алюминиевый нагревательный блок. Реакцию проводили при 70°C при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Выход целевого продукта определяли методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Морфологию смесей после реакции анализировали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии в жидкой фазе. Для исследования методом СЭМ полученные образцы наносили на медную сетку для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Для анализа образцов методом

ПЭМ их наносили на поверхность медной сетки (200 ячеек на дюйм) с сетчатой плёнкой углерод/формвар. ПЭМ-изображения получали в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

### **4.3. Изучение строения серасодержащих координационных полимеров и динамических процессов с их участием при помощи электронной микроскопии (эксперимент к разделу 3.2)**

#### **4.3.1. Синтез тиолята никеля при различных загрузках тиола**

7,7 мг (0,03 ммоль) ацетилацетоната никеля растворяли в 0,5 мл дихлорметана и добавляли к полученной смеси раствор 8,7, 13,0 или 21,7 мг (0,06, 0,09 или 0,15 ммоль) *para*-хлортиофенола в 0,5 мл дихлорметана. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 15 минут до полного осаждения продукта. Тиолят никеля отделяли центрифугированием, промывали дихлорметаном (3 раза по 4 мл) и высушивали при пониженном давлении.

#### **4.3.2. Синтез тиолята никеля из тиола в различных растворителях**

7,7 мг (0,03 ммоль) ацетилацетоната никеля растворяли в 0,5 мл ацетонитрила, толуола, тетрагидрофурана, метанола, диметилсульфоксида, N,N-диметилформамида, этилацетата, 1,2-дихлорэтана или хлороформа, а затем к полученной смеси добавляли раствор 21,7 мг (0,15 ммоль) *para*-хлортиофенола в 0,5 мл соответствующего растворителя. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 15 минут до полного осаждения продукта. Тиолят никеля отделяли центрифугированием, промывали хлороформом (3 раза по 4 мл) и высушивали при пониженном давлении. Для исследования полученных тиолятов никеля методом СЭМ их наносили на алюминиевую фольгу из суспензии в изопропанол, а затем приклеивали готовые образцы к поверхности алюминиевого столика диаметром 25 мм при помощи серебросодержащего клея, образцы для анализа методом РСМА приклеивали непосредственно к столику при

помощи углеродсодержащей электропроводящей клейкой ленты. Дополнительно в случае СЭМ применялось напыление металла (Au/Pd, 10 нм), а в случае РСМА – напыление углерода (15 нм).

#### **4.3.3. Синтез тиолятов никеля из Ni(acac)<sub>2</sub> и соответствующих тиолов**

385,4 мг (1,5 ммоль) ацетилацетоната никеля растворяли в 6 мл дихлорметана, в смеси 2 мл дихлорметана и 6 мл ацетона (в случае *para*-толилтиола), в смеси 2 мл дихлорметана и 4 мл ацетона (в случае *para*-метокситиофенола) или в смеси 2 мл дихлорметана и 4 мл толуола (в случае циклогексантиола и метил(3-меркаптопропионата)). К полученному раствору добавляли 7,5 ммоль тиола в виде чистой жидкости или насыщенного раствора твёрдого тиола в хлористом метиле или ацетоне (в случае *para*-толилтиола). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 10-30 минут до полного осаждения продукта (в случае циклогексантиола и метил(3-меркаптопропионата) осаждение происходило в течение 3 дней). Тиолят никеля отделяли центрифугированием, промывали ацетоном (5 раз по 10 мл) или толуолом (в случае циклогексантиола и метил(3-меркаптопропионата), 5 раз по 10 мл) и высушивали на воздухе. Морфология полученных координационных полимеров была изучена при помощи сканирующей электронной микроскопии, контроль элементного состава полученных материалов осуществлялся с использованием рентгеноспектрального микроанализа. Для исследования полученных тиолятов никеля методами СЭМ и РСМА их закрепляли на поверхности алюминиевого столика диаметром 25 мм при помощи углеродсодержащей электропроводящей клейкой ленты или серебросодержащего клея (только для СЭМ). Дополнительно в случае СЭМ применялось напыление металла (Au/Pd, 7 нм), а в случае РСМА – напыление углерода (15 нм) или, в отдельных случаях (при сильной зарядке образца), металла (Cr, 10 нм).

$[Ni(SC_6H_5)_2]_n$ : тёмно-фиолетовый порошок, выход – 377 мг (91%), РСМА – Ni/S = 1/2,1.

$[Ni(Sn-BrC_6H_4)_2]_n$ : чёрный порошок, выход – 543 мг (83%), РСМА – Ni/S/Br = 1/1,8/1,9.

$[Ni(Sn-CH_3C_6H_4)_2]_n$ : тёмно-коричневый порошок, выход – 318 мг (70%), РСМА – Ni/S = 1/2,0.

$[Ni(Sn-FC_6H_4)_2]_n$ : коричневый порошок, выход – 435 мг (93%), РСМА – Ni/S/F = 1/1,9/2,0.

$[Ni(Sm-FC_6H_4)_2]_n$ : коричневый порошок, выход – 440 мг (94%), РСМА – Ni/S/F = 1/2,0/1,9.

$[Ni(So-NH_2C_6H_4)_2]_n$ : жёлто-зелёный порошок, выход – 420 мг (91%), РСМА – Ni/S = 1/2,0.

$[Ni(Sn-OHC_6H_4)_2]_n$ : коричневый порошок, выход – 405 мг (87%), РСМА – Ni/S = 1/2,1.

$[Ni(Sn-ClC_6H_4)_2]_n$ : коричневый порошок, выход – 214 мг (41%), РСМА – Ni/S/Cl = 1/2,1/2,2.

$[Ni(Sn-OCH_3C_6H_4)_2]_n$ : чёрный порошок, выход – 310 мг (61%), РСМА – Ni/S = 1/2,0.

$[Ni(Sn-NH_2C_6H_4)_2]_n$ : тёмно-коричневый порошок, выход – 460 мг (99%), РСМА – Ni/S = 1/1,9.

$[Ni(Sm-(CH_3)_2C_6H_3)_2]_n$ : тёмно-коричневый порошок, выход – 312 мг (63%), РСМА – Ni/S = 1/2,0.

$[Ni(SCy)_2]_n$ : тёмно-коричневый порошок, выход – 365 мг (84%), РСМА – Ni/S = 1/2,2.

$[Ni(S(CH_2)_2COOCH_3)_2]_n$ : тёмно-коричневый порошок, выход – 45 мг (10%), РСМА – Ni/S = 1/2,4.

Образцы для анализа методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии ( $[Ni(SR)_2]_n$ , где R = Ph, *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *m*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> или *o*-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) были получены с использованием 20-кратного избытка тиола,

при этом при помощи электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа было продемонстрировано их полное соответствие образцам, полученным по более поздней методике, требующей использования меньшего количества (5-кратного избытка) тиола.

#### **4.3.4. Наблюдение частиц тиофенолята никеля, образующихся из $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Ph}_2\text{S}_2$ при помощи СЭМ в жидкости**

1,5 мг (0,006 ммоль) ацетилацетоната никеля, 15,7 мг (0,06 ммоль) трифенилфосфина и 43,7 (0,2 ммоль) дифенилдисульфида растворяли в 1 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали до полной гомогенизации, а затем пропускали её через шприцевой фильтр с Н-PTFE мембраной. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 10 минут до образования коричневой суспензии. 15 мкл суспензии помещали в микроячейку Quantomix QX-102, которую затем герметизировали при помощи резинового уплотнения. Собранную ячейку закрепляли в держателе для массивных образцов и переносили в камеру микроскопа, отслеживая её целостность в процессе вакуумирования. Статические и динамические данные СЭМ получали с использованием полупроводникового детектора отражённых электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

#### **4.3.5. Наблюдение частиц тиофенолята никеля, образующихся из $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Ph}_2\text{S}_2$ при помощи ПЭМ в сочетании с техникой осаждения частиц на подложку**

1,5 мг (0,006 ммоль) ацетилацетоната никеля, 15,7 мг (0,06 ммоль) трифенилфосфина и 43,7 (0,2 ммоль) дифенилдисульфида растворяли в 1 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали до полной гомогенизации, а затем пропускали её через шприцевой фильтр с Н-PTFE мембраной. В полученный раствор помещали медную сетку для ПЭМ (200 ячеек на дюйм) с подложкой углерод/формвар и выдерживали её в течение 5 минут при комнатной температуре. Процедуру повторяли спустя 15 минут с использованием новой медной сетки с подложкой углерод/формвар. Каждую

стеку после выдерживания в реакционной смеси промывали ацетонитрилом (1 мл), а затем высушивали в токе воздуха. Готовые образцы переносили в камеру микроскопа и исследовали их при помощи стандартной методики ПЭМ.

#### 4.3.6. СЭМ-наблюдение термического разложения частиц $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$

1,5 мг (0,006 ммоль) ацетилацетоната никеля, 15,7 мг (0,06 ммоль) трифенилфосфина и 43,7 (0,2 ммоль) дифенилдисульфида растворяли в 1 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 30 минут. Полученный осадок тиофенолята никеля отделяли центрифугированием, промывали ацетонитрилом (5 раз по 1 мл), а затем высушивали в токе воздуха. Полученный продукт суспендировали в небольшом количестве изопропанола и наносили его на поверхность нагревательного столика для СЭМ Kleindiek MHS, установленного на платформе манипулятора Kleindiek PS4. Собранную установку целиком переносили в камеру электронного микроскопа. Процесс термического разложения частиц тиофенолята никеля наблюдали в режиме реального времени при помощи СЭМ при постоянной температуре 200°C.

#### 4.3.7. Термическое разложение тиолятов никеля в атмосфере аргона

20 мг тиолята никеля помещали в кварцевую лодочку и переносили в трубчатую печь Carbolite Gero EHA 12/300, снабжённую кварцевой трубкой, предназначенной для работы в контролируемой атмосфере. Трубку нагревали до целевой температуры (800°C для *пара*-бромзамещённого тиофенолята никеля и 500°C – для остальных тиолятов никеля), используя следующую температурную программу: (1) комнатная температура – 200°C, 20°C/мин; (2) 200°C – целевая температура, 5°C/мин. Трубку выдерживали при температуре реакции в течение 1 часа, а затем давали ей остыть до комнатной температуры. Инертную атмосферу в трубке в процессе нагревания, выдержки и охлаждения поддерживали за счёт потока аргона

(10 л в час). Для анализа образцов полученных порошков методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа их приклеивали к алюминиевому столику диаметром 25 мм при помощи электропроводящего пластилина на основе углерода. Перед проведением исследования на образцы напыляли 15 нм углерода.

#### **4.3.8. Термическое разложение *para*-хлорзамещённого тиофенолята никеля в атмосфере воздуха при различных температурах**

20 мг *para*-хлорзамещённого тиофенолята никеля помещали в кварцевую лодочку и переносили в трубчатую печь Carbolite Gero ЕНА 12/300, снабжённую кварцевой трубкой, предназначенной для работы в контролируемой атмосфере. Трубку нагревали до целевой температуры (600, 700 или 800°C), используя следующую температурную программу: (1) комнатная температура – 200°C, 20°C/мин; (2) 200°C – целевая температура, 5°C/мин. Трубку выдерживали при температуре реакции в течение 2 часов, а затем давали ей остыть до комнатной температуры. Постоянную атмосферу в трубке в процессе нагревания, выдержки и охлаждения поддерживали за счёт потока воздуха (200 л в час). Для анализа образцов полученных порошков методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа их приклеивали к алюминиевому столику диаметром 25 мм при помощи электропроводящего пластилина на основе углерода. Перед проведением исследования на образцы напыляли 15 нм углерода.

#### **4.3.9. Термическое разложение тиолятов никеля в атмосфере воздуха**

20 мг тиолята никеля помещали в кварцевую лодочку и переносили в трубчатую печь Carbolite Gero ЕНА 12/300, снабжённую кварцевой трубкой, предназначенной для работы в контролируемой атмосфере. Трубку нагревали до температуры 800°C, используя следующую температурную программу: (1) комнатная температура – 200°C, 20°C/мин; (2) 200°C – 800°C, 5°C/мин. Трубку выдерживали при температуре реакции в течение 2 часов, а затем

давали ей остыть до комнатной температуры. Постоянную атмосферу в трубке в процессе нагревания, выдержки и охлаждения поддерживали за счёт потока воздуха (200 л в час). Для анализа образцов полученных порошков методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа их приклеивали к алюминиевому столику диаметром 25 мм при помощи электропроводящего пластилина на основе углерода. Перед проведением исследования на образцы напыляли 15 нм углерода.

#### **4.3.10. Оптимизация условий реакции C-S кросс-сочетания с участием тиофенолята никеля и катализатора на основе соединений палладия или никеля**

55,4 мг (0,4 ммоль) тиофенолята никеля, 0,02 ммоль катализатора ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  или  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ), а также 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам последовательно прибавляли 1 мл N,N-диметилформамида и 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 2 или 6 часов. Жидкую фазу реакционной смеси после окончания процесса отделяли центрифугированием, а затем анализировали её состав с использованием  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии ЯМР с обратной прерываемой развязкой. Опыты в отсутствие катализатора и/или лиганда проводили по аналогичной методике без добавления соответствующих компонентов.

#### **4.3.11. Оптимизация условий реакции C-S кросс-сочетания с участием тиофенолята никеля и катализатора на основе соединений меди**

55,4 мг (0,4 ммоль) тиофенолята никеля, 7,3 мг (0,04 ммоль)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , а также 42 мг (0,16 ммоль) трифенилфосфина (если необходимо) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам последовательно прибавляли 1 мл N,N-диметилформамида, 24 мкл (18,6 мг, 0,16 ммоль) N,N,N',N'-

тетраметилэтилендиамина (если необходимо) и 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 2 или 6 часов. Жидкую фазу реакционной смеси после окончания процесса отделяли центрифугированием, а затем анализировали её состав с использованием  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии ЯМР с обратной прерываемой развязкой. Опыты в отсутствие лиганда проводили по аналогичной методике без добавления соответствующего компонента.

#### **4.3.12. Наблюдение частиц тиолята никеля в ходе реакции кросс-сочетания при помощи статического СЭМ-анализа в жидкости**

87 мг (0,2 ммоль) *para*-бромзамещённого тиофенолята никеля, 4,5 мг (0,02 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , а также 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабжённую якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам последовательно прибавляли 1 мл *N,N*-диметилформамида и 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании. Образцы реакционной смеси отбирали спустя 45 и 120 минут после начала реакции. Перед исследованием образцы разбавляли изопропанолом из расчёта 1 мл спирта на 50 мкл образца. 15 мкл суспензии, полученной в каждом случае, помещали в микроячейку Quantomix QX-102, которую затем герметизировали при помощи резинового уплотнения. Собранную ячейку закрепляли в держателе для массивных образцов и переносили в камеру микроскопа, отслеживая её целостность в процессе вакуумирования. Статические данные СЭМ получали с использованием полупроводникового детектора отражённых электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

#### 4.3.13. Реакция тиолята никеля с йодбензолом, катализируемая системой Pd(OAc)<sub>2</sub>/dppf в спирте

87 мг (0,2 ммоль) *para*-бромзамещённого тиофенолята никеля, 4,5 мг (0,02 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub>, а также 16 мг (0,04 ммоль) 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppf) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабжённую якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам последовательно прибавляли 1 мл этанола и 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 4 часов. Жидкую фазу реакционной смеси после окончания процесса отделяли центрифугированием, а затем анализировали её состав с использованием спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

#### 4.3.14. Наблюдение распада частиц тиолята никеля в жидкости методом СЭМ

5 мг *para*-бромзамещённого тиофенолята никеля диспергировали в 1 мл изопропанола. 10 мкл полученной суспензии помещали в резервуар микроячейки QuantomiX QX-102 непосредственно на внутреннюю поверхность проницаемой для электронного пучка мембраны, а затем удаляли растворитель в токе воздуха. Резервуар с нанесёнными частицами тиолята никеля заполняли 15 мкл рабочего раствора, который готовили растворением 4,5 мг (0,02 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub> и 16 мг (0,04 ммоль) 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppf) в 1 мл этанола. Ячейку герметизировали при помощи резинового уплотнения, закрепляли в держателе для массивных образцов, а затем переносили в камеру микроскопа, отслеживая целостность конструкции в процессе вакуумирования. Динамические данные СЭМ получали с использованием полупроводникового детектора отражённых электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Наблюдение процесса распада частиц тиолята никеля в жидкости в присутствии йодбензола методом СЭМ проводили по аналогичной методике, при этом в рабочий раствор дополнительно добавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола из расчёта на 1 мл этанола.

#### **4.3.15. Наблюдение интермедиатов реакции C-S кросс-сочетания с участием тиолята никеля при помощи метода масс-спектрометрии**

Реакцию кросс-сочетания проводили в двугорлой колбе объемом 25 мл, снабжённой обратным холодильником с перекрываемым отводом, силиконовой септой и якорем магнитной мешалки. В колбу помещали 1 мг (3,5 мкмоль) *para*-йодбензолсульфоновой кислоты и 0,8 мг (1,75 мкмоль) *para*-бромзамещённого тиофенолята никеля, а затем продували её аргоном. К твёрдым веществам в токе аргона прибавляли 10 мл дегазированного N,N-диметилформамида, а затем закрывали колбу септой, через которую пропускали капилляр из полиэфирэфиркетона (PEEK), предназначенный для ввода реакционной смеси в масс-спектрометр непосредственно в ходе процесса. Содержимое колбы непрерывно перемешивали при температуре 120°C, поддерживаемой в течение всего времени анализа. Через минуту после начала ввода реакционной смеси в спектрометр (начала регистрации масс-спектров) в колбу через септу при помощи шприца добавляли 60 мкл дегазированного раствора трифенилфосфина в N,N-диметилформамиде с концентрацией  $1,18 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а затем, с минутной задержкой, 40 мкл дегазированного раствора  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в N,N-диметилформамиде с концентрацией  $4,45 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Масс-спектры непрерывно регистрировали в течение 10 минут с частотой 4 Гц.

#### **4.3.16. Получение субмикроразмерных галогензамещённых тиолятов никеля**

373,3 мг (1,5 ммоль) ацетата никеля растворяли в 6 мл метанола. К полученному раствору добавляли 7,5 ммоль *para*-бром- или *para*-хлортиофенола в виде насыщенного раствора в хлористом метиле.

Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 30 минут до полного осаждения продукта. Тиолят никеля отделяли центрифугированием, промывали ацетоном (5 раз по 10 мл) и высушивали на воздухе. Морфология полученных координационных полимеров была изучена при помощи сканирующей электронной микроскопии, контроль элементного состава полученных материалов осуществлялся с использованием рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

$[Ni(Sn-BrC_6H_4)_2]_n$ : темно-коричневый порошок, выход – 370 мг (57%), РСМА – Ni/S/Br = 1/1,9/1,9.

$[Ni(Sn-ClC_6H_4)_2]_n$ : темно-коричневый порошок, выход – 412 мг (79%), РСМА – Ni/S/Cl = 1/1,9/2,0.

#### 4.3.17. Построение графиков зависимости выхода продукта от времени для реакции C-S кросс-сочетания с участием тиолятов никеля

0,2 ммоль тиолята никеля, 4,5 мг (0,02 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub>, а также 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам последовательно прибавляли 1 мл N,N-диметилформамида и 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании. Образцы объемом 20 мкл отбирали через определённые промежутки времени и разбавляли 600 мкл дихлорметана. Полученные растворы анализировали при помощи газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. Для расчёта выхода суммарную концентрацию йодбензола и всех зарегистрированных продуктов, полученных из него, принимали за 100%. Правильность определения выхода целевого продукта в ряде контрольных точек контролировали на основании независимых данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

#### **4.3.18. Синтез замещённых диарилсульфидов из арилиодидов и тиолятов никеля**

0,2 ммоль тиолята никеля, 4,5 мг (0,02 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина, а также 0,4 ммоль арилиодида (в случае твёрдых арилиодидов) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабжённую якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам последовательно прибавляли 1 мл N,N-диметилформамида и 0,4 ммоль арилиодида (в случае жидких арилиодидов). Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 6 часов (или 24 часов в случае тиолята никеля с циклогексильными заместителями). После завершения реакции жидкую фазу отделяли центрифугированием и прибавляли к ней 5 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию промывали 10 мл воды. Прозрачную органическую фазу отделяли, а затем удаляли из неё растворитель на при пониженном давлении. Выход продукта определяли при помощи спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Диарилсульфиды идентифицировали на основании литературных данных [256–263].

#### **4.3.19. Синтез замещённых диарилсульфидов из арилбромидов/хлоридов и тиолятов никеля**

0,2 ммоль тиолята никеля, 4,5 мг (0,02 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина, а также 0,4 ммоль арилбромида или арилхлорида помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабжённую якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам прибавляли 1 мл N,N-диметилформамида. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 24 или 72 часов. После завершения реакции жидкую фазу отделяли центрифугированием и прибавляли к ней 5 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию промывали 10 мл воды. Прозрачную органическую фазу отделяли, а затем удаляли из неё

растворитель при пониженном давлении. Выход продукта определяли при помощи спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Диарилсульфиды идентифицировали на основании литературных данных [264–266].

#### **4.3.20. C-S кросс-сочетание с тиофенолом в ионных жидкостях, катализируемое тиофенолятом никеля**

8,3 мг (0,03 ммоль) тиофенолята никеля, 77 мкл (130,8 мг, 0,6 ммоль) *мета*-йодтолуола, 61 мкл (66 мг, 0,6 ммоль) тиофенола, 103,6 мг (0,75 ммоль) карбоната калия и 1 мл ионной жидкости помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 15 часов. После завершения процесса реакцию смесь разбавляли 1 мл воды, а затем проводили экстракцию диэтиловым эфиром (3 раза по 5 мл). Органическую фазу отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия, а затем удаляли из неё растворитель при пониженном давлении. Полученные смеси анализировали при помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Контрольный эксперимент с использованием *N,N*-диметилформамида в качестве растворителя проводили по аналогичной методике.

#### **4.3.21. C-S кросс-сочетание с дифенилдисульфидом в ионных жидкостях, катализируемое тиофенолятом никеля**

8,3 мг (0,03 ммоль) тиофенолята никеля, 77 мкл (130,8 мг, 0,6 ммоль) *мета*-йодтолуола, 130,8 мг (0,6 ммоль) дифенилдисульфида, 103,6 мг (0,75 ммоль) карбоната калия и 1 мл ионной жидкости помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 15 часов. После завершения процесса реакцию смесь разбавляли 1 мл воды, а затем проводили экстракцию диэтиловым эфиром (3 раза по 5 мл).

Органическую фазу отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия, а затем удаляли из неё растворитель при пониженном давлении. Полученные смеси анализировали при помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Контрольный эксперимент с использованием N,N-диметилформаида в качестве растворителя проводили по аналогичной методике.

#### **4.3.22. Стехиометрические реакции с участием тиофенолята никеля в ионной жидкости [C<sub>4</sub>Py][BF<sub>4</sub>]**

165,5 мг (0,6 ммоль) тиофенолята никеля, 103,6 мг (0,75 ммоль) карбоната калия, 77 мкл (130,8 мг, 0,6 ммоль) *мета*-йодтолуола и 1 мл тетрафторбората 1-бутилпиридиния ([C<sub>4</sub>Py][BF<sub>4</sub>]) использовали для проведения стехиометрических реакций (количества приведены в расчёте на один эксперимент). Четыре реакционные смеси, содержащие (1) тиофенолят никеля и ионную жидкость, (2) тиофенолят никеля, карбонат калия и ионную жидкость, (3) тиофенолят никеля, *мета*-йодтолуол и ионную жидкость, (4) тиофенолят никеля, *мета*-йодтолуол, карбонат калия и ионную жидкость были приготовлены в пробирках с закручивающейся крышкой, снабженных якорями магнитной мешалки. Пробирки продували аргоном и плотно закрывали крышками. Реакции проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 15 часов. После завершения процесса 1 мкл из каждой смеси отбирали для анализа методом ПЭМ, а оставшийся объем обрабатывали согласно методике описанной выше (см. разделы 4.3.20 и 4.3.21). Органические продукты реакций идентифицировали при помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Для анализа жидких образцов методом ПЭМ их наносили на поверхность медной сетки (200 ячеек на дюйм) с сетчатой плёнкой углерод/формвар, после чего помещали непосредственно в камеру микроскопа без дополнительной обработки.

#### 4.3.23. Получение тиофенолята меди (I) из $\text{Cu}(\text{acac})_2$

392,6 мг (1,5 ммоль) ацетилацетоната меди растворяли в 6 мл дихлорметана. К полученному раствору добавляли 765 мкл (826,2 мг, 7,5 ммоль) тиофенола. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 30 минут до полного осаждения продукта. Тиолят меди отделяли центрифугированием, промывали дихлорметаном (5 раз по 10 мл) и высушивали при пониженном давлении. Контроль элементного состава полученного материала осуществлялся с использованием рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для анализа образца методами СЭМ и РСМА его приклеивали к алюминиевому столику диаметром 15 мм при помощи электропроводящего пластилина на основе углерода, а затем напыляли на него 15 нм углерода.

$[\text{CuSPh}]_n$ : жёлтый порошок, выход – 244 мг (94%), РСМА –  $\text{Cu/S} = 1/1,0$ .

#### 4.3.24. Получение тиофенолята меди(I) из $\text{Cu}_2\text{O}$

14 мг (0,1 ммоль) оксида меди(I) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабжённую якорем магнитной мешалки, а затем добавляли к нему 1 мл диметилсульфоксида и 102 мкл (110 мг, 1 ммоль) тиофенола. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре  $110^\circ\text{C}$  и интенсивном перемешивании в течение 1,5 часов. Образовавшийся тиофенолят меди(I) отделяли центрифугированием, промывали водой (2 раза по 10 мл), метанолом (2 раза по 10 мл), диэтиловым эфиром (10 мл) и дихлорметаном (10 мл), а затем высушивали в вакууме (0,1 – 0,2 мбар) при температуре  $105^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Морфология полученного продукта была изучена при помощи сканирующей электронной микроскопии, а контроль его элементного состава осуществлялся с использованием рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для анализа образца методами СЭМ и РСМА его приклеивали к алюминиевому столику

диаметром 15 мм при помощи электропроводящего клея на основе углерода, а затем напыляли на него 15 нм углерода.

$[CuSPh]_n$ : светло-жёлтый порошок, выход – 28 мг (81%), РСМА –  $Cu/S = 1/1,0$ .

#### 4.3.25. Стехиометрические реакции с участием тиофенолята меди (I) в ионной жидкости $[C_4Py][BF_4]$

103,8 мг (0,6 ммоль) тиофенолята меди (I), 103,6 мг (0,75 ммоль) карбоната калия, 77 мкл (130,8 мг, 0,6 ммоль) *мета*-йодтолуола и 1 мл тетрафторбората 1-бутилпиридиния ( $[C_4Py][BF_4]$ ) использовали для проведения стехиометрических реакций (количества приведены в расчёте на один эксперимент). Четыре реакционные смеси, содержащие (1) тиофенолят меди и ионную жидкость, (2) тиофенолят меди, карбонат калия и ионную жидкость, (3) тиофенолят меди, *мета*-йодтолуол и ионную жидкость, (4) тиофенолят меди, *мета*-йодтолуол, карбонат калия и ионную жидкость были приготовлены в пробирках с закручивающейся крышкой, снабженных якорями магнитной мешалки. Пробирки продували аргоном и плотно закрывали крышками. Реакции проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 15 часов. После завершения процесса 1 мкл из каждой смеси отбирали для анализа методом ПЭМ, 20 мкл – для анализа методами СЭМ и РСМА, а оставшийся объем обрабатывали согласно методике описанной выше (см. разделы 4.3.20 и 4.3.21). Органические продукты реакций идентифицировали при помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Для анализа жидких образцов методом ПЭМ их наносили на поверхность медной сетки (200 ячеек на дюйм) с сетчатой плёнкой углерод/формвар, после чего помещали непосредственно в камеру микроскопа без дополнительной обработки. Образцы для исследования методами СЭМ и РСМА получали путем разбавления реакционных смесей ацетоном (1 мл ацетона на 20 мкл реакционной смеси) с последующим

отделением выпавших осадков центрифугированием, промыванием их ацетоном (3 раза по 1 мл) и высушиванием в токе воздуха. Перед проведением измерений твёрдые образцы приклеивали к алюминиевому столику для СЭМ диаметром 25 мм при помощи углеродсодержащей электропроводящей клейкой ленты, а затем напыляли на них 15 нм углерода.

#### **4.3.26. СЭМ-наблюдение распада частиц тиофенолята меди (I) в ионной жидкости**

2 мкл тетрафторбората 1-бутилпиридиния ( $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$ ) помещали на поверхность нагревательного столика для СЭМ Kleindiek MHS, установленного на платформе манипулятора Kleindiek PS4. Полученную каплю жидкости накрывали медной сеткой для ПЭМ (200 ячеек на дюйм) для последующего облегчения закрепления частиц тиолята в приповерхностном слое жидкости. Сетку дополнительно закрепляли при помощи проводящей двусторонней клейкой ленты. Небольшое количество ( $< 1$  мг)  $[\text{CuSPh}]_n$  наносили сверху на собранную конструкцию, рассыпая его по всей площади поверхности медной сетки тонким слоем. Собранную установку целиком переносили в камеру электронного микроскопа. Процесс термического разложения частиц тиофенолята меди (I) наблюдали в режиме реального времени при помощи СЭМ при постоянной температуре 200°C. Данные СЭМ получали с использованием полупроводникового детектора отражённых электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Контрольный опыт без ионной жидкости проводили по аналогичной методике, при этом небольшое количество тиофенолята меди (I) наносили непосредственно на поверхность нагревательного столика из суспензии в изопропанол. Медную сетку в качестве удерживающей подложки в контрольном опыте не использовали.

#### 4.3.27. Изучение процесса радиолитиза ионных жидкостей под действием электронного пучка

Небольшую каплю (около 1 мкл) ионной жидкости  $[C_4Py][BF_4]$ ,  $[C_4mim][BF_4]$  или  $[C_4Mmim][NTf_2]$  помещали на поверхность титановой сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). Излишки жидкости удаляли с поверхности сетки с помощью лезвия скальпеля. Подготовленный образец фиксировали на стандартном держателе, а затем переносили в камеру электронного микроскопа. Ионную жидкость на сетке обрабатывали электронным пучком при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 1,5 – 1,6 нА и тысячекратном увеличении. Расчетная мощность дозы составляла порядка  $10^4 e/\text{Å}^2\text{с}$ . Радиолитиз проводился в автоматическом режиме по следующему алгоритму: 1) запись опорного изображения – 0,16 с/кадр, усреднение по 8 кадрам, размер растра – 1280x960 точек; (2) экспонирование – 60 секунд, 20 с/кадр, размер растра – 1280x960 точек; (3) перемещение в соседнюю ячейку сетки; и (4) повторение шагов (1) – (3) от второй до сотой ячейки в сетке 10x10. После обработки сетку с жидкостью извлекали из держателя, помещали в 500 мкл дихлорметана и тщательно промывали. Полученный раствор анализировали с помощью ИЭР-МС сверхвысокого разрешения. Контрольные образцы готовили аналогичным образом, за исключением обработки в камере электронного микроскопа.

#### 4.3.28. Реакция C-S кросс-сочетания между тиолятами металлов и различными арилгалогенидами

0,6 ммоль тиофенолята никеля(II) или меди(I), 103,6 мг (0,75 ммоль) карбоната калия, 0,6 ммоль арилгалогенида и 1 мл тетрафторбората 1-бутилпиридиния ( $[C_4Py][BF_4]$ ) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 120°C и интенсивном перемешивании в течение 16 часов. Смесь после реакции анализировали методом спектроскопии ЯМР  $^1H$ . В случае

никельсодержащих реакционных смесей перед ЯМР-анализом образцы фильтровали через оксид алюминия и диатомит для удаления парамагнитных соединений никеля.

#### **4.3.29. Модельная реакция C-S кросс-сочетания, катализируемая оксидами меди**

0,01 ммоль оксида меди (I) или оксида меди (II), 488,7 мг (1,5 ммоль) карбоната цезия и 239,8 мг (1,1 ммоль) *пара*-йодтолуола помещали в пробирку с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки. К твердым реагентам последовательно прибавляли 1 мл диметилсульфоксида и 102 мкл (110 мг, 1 ммоль) тиофенола. Пробирку продували аргоном и плотно закрывали крышкой. Реакцию проводили при температуре 110°C и интенсивном перемешивании в течение 21 часа. Смесь после реакции анализировали методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

#### **4.3.30. Исследование микроструктуры реакционной смеси для реакции C-S кросс-сочетания при помощи криогенной СЭМ**

Модельную реакцию C-S кросс-сочетания проводили по стандартной методике (см. пункт 4.3.25) с использованием 1,4 мг (0,01 ммоль) оксида меди (I) в качестве катализатора. Для приготовления образца для крио-СЭМ анализа 1,2 мкл реакционной смеси наносили на поверхность металлической сетки с углеродной плёнкой. Избыток реакционной смеси удаляли при помощи фильтровальной бумаги, при этом на поверхности углеродной плёнки формировался тонкий слой жидкости. Сетку с нанесённым образцом замораживали в жидком этане при -180°C, а затем переносили в жидкий азот (-196°C), после чего закрепляли её в предварительно охлаждённом держателе системы крио-переноса Leica EM VCT100. Летучие компоненты удаляли из образца в потоке сухого азота при температуре -120°C и давлении 10<sup>-7</sup> Па в течение 1 часа с использованием системы крио-пробоподготовки Leica EM VAF060. Подготовленный для исследования объект помещали в камеру электронного микроскопа при помощи системы крио-переноса.

#### **4.4. Исследование морфологии и динамики микроструктурированных растворов на основе ионных жидкостей при помощи сканирующей электронной микроскопии (эксперимент к разделу 3.3)**

##### **4.4.1. Подготовка образцов на основе ионных жидкостей для исследования методом СЭМ**

С целью стабилизации растворов на основе ионных жидкостей в условиях действия электронного пучка в процессе микроскопического исследования, а также для увеличения электрической проводимости таких образцов их наносили в виде тонкой плёнки на поверхность и внутрь ячеек металлической (медной или титановой) сетки для ПЭМ (100, 200 или 300 ячеек на дюйм). Каплю образца объемом порядка 1 мкл помещали на поверхность сетки и разравнивали лезвием скальпеля или небольшим сложенным куском алюминиевой фольги. Избыток жидкости удаляли с краёв сетки при помощи алюминиевой фольги или фильтровальной бумаги. Готовую к анализу сетку с образцом закрепляли в стандартном держателе для СПЭМ. В альтернативном варианте пробоподготовки каплю образца объемом порядка 1 мкл помещали на поверхность столика для СЭМ (стандартного алюминиевого диаметром 15 мм или специализированного, см. далее), а затем накрывали металлической сеткой для ПЭМ, равномерно распределяя образец между сеткой и столиком.

##### **4.4.2. Подборка оптимальных параметров наблюдения морфологии системы ионная жидкость/вода при помощи СЭМ**

100 мкл ионной жидкости  $[C_4mim][BF_4]$  и 10 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Для исследования методом электронной микроскопии полученный образец наносили на медную сетку для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали: (1) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1, 2, 3, 5, 10, 30 или 30 кВ; (2) в режиме вторичных или отражённых

(обратнорассеянных) электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ. Для регистрации сигналов, генерируемых электронами различных типов использовали следующие детекторы типа «сцинтиллятор – фотоумножитель» (в различных конфигурациях): внутрилинзовый детектор вторичных электронов, внелинзовый детектор вторичных электронов, детектор электронов, отражённых под малыми углами (с различной степенью подавления сигнала вторичных электронов) и детектор электронов, отражённых под большими углами (принципиальная схема системы детектирования сканирующего электронного микроскопа представлена на Рисунке 76).

#### **4.4.3. Исследование морфологии смесей [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/вода с различным содержанием воды при помощи СЭМ**

100 мкл ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], а также 5, 10 или 20 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). В качестве дополнительных образцов использовали исходную коммерческую ионную жидкость со следами воды, а также коммерческую ионную жидкость, высушенную в вакууме (0,1 – 0,2 мбар, 100°C, 2 часа). Для исследования методом электронной микроскопии полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ. Наблюдение динамических процессов в системе ИЖ/вода под действием электронного пучка проводили в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 и 5 кВ.

#### 4.4.4. Наблюдение морфологии системы ионная жидкость/вода при помощи СЭМ с использованием различных микроскопов

100 мкл ионной жидкости  $[C_4mim][BF_4]$  и 10 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Для исследования методом электронной микроскопии полученный образец наносили на медную сетку для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения регистрировали на электронных микроскопах СЭМ-1 – СЭМ-6 (Таблица 17) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 (СЭМ-1 – СЭМ-4), 5 (СЭМ-6) или 20 кВ (СЭМ-5).

**Таблица 17.** Описание электронных микроскопов, обозначенных в тексте работы, как СЭМ-1 – СЭМ-6.

№	Обозначение	Модель	Место установки
1	СЭМ-1	Hitachi SU8000	ИОХ РАН, Москва
2	СЭМ-2	Zeiss Merlin	СПбГУ, Санкт-Петербург
3	СЭМ-3	Zeiss Auriga	СПбГУ, Санкт-Петербург
4	СЭМ-4	Hitachi S-3400N	МИСиС, Москва
5	СЭМ-5	JEOL JSM-6380	МГУ, Москва
6	СЭМ-6	Hitachi TM-3030Plus	ИОХ РАН, Москва

#### 4.4.5. Исследование морфологии смесей апротонных ионных жидкостей с водой при помощи СЭМ

100 мкл ионной жидкости ( $[C_4mim][PF_6]$ ,  $[C_4mim][NTf_2]$ ,  $[C_4Py][BF_4]$ ,  $[C_2mim][OTf]$ ,  $[C_4mim][OAc]$ ,  $[C_4mim][OTf]$  или  $[C_6mim][Cl]$ ) и 10 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). В случае ионной жидкости  $[C_4mim][Cl]$  с температурой плавления выше комнатной образец готовили путём смешивания 108 мг ИЖ ( $d^{25} = 1,08 \text{ г/см}^3$  [267]) и 10 мкл деионизированной воды при комнатной температуре, получая при этом

внешне однородную жидкость. Для исследования методом электронной микроскопии полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). В случае гетерогенных систем на основе  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  и  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  образцы отбирали из слоя ионной жидкости. СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 – 2 кВ.

#### **4.4.6. Исследование морфологии смесей ИЖ-1/ИЖ-2/вода с различным содержанием воды при помощи СЭМ**

В качестве двухкомпонентной ИЖ-фазы при проведении экспериментов использовались смеси  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$  или  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$  в молярном соотношении порядка 3:1 (193,6 мг  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ , 48,7 мг  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$  или 59,5 мг  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$  на 100 мкл (121 мг)  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ). 100 мкл смеси ионных жидкостей и 10 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 10 минут при комнатной температуре. Для исследования методом электронной микроскопии полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

#### **4.4.7. Исследование морфологии смесей протонных ионных жидкостей с водой при помощи СЭМ**

90 мг ионной жидкости ( $[\text{C}_1\text{im}][\text{HSO}_4]$  или  $[\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]$ ) и 10 мг деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Для исследования методом электронной микроскопии полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

#### **4.4.8. Исследование морфологии смесей [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] с различными спиртами при помощи СЭМ**

100 мкл ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] и 10 мкл спирта (метанола, этанола, н-бутанола, н-додеканола или бензилового спирта) помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Для исследования методом электронной микроскопии полученные образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

#### **4.4.9. Динамическое СЭМ-наблюдение эволюции морфологии систем ИЖ/вода при нагревании**

100 мкл ионной жидкости ([C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] или [C<sub>2</sub>mim][OTf]) и 10 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Для проведения динамического СЭМ-исследования 1 мкл смеси помещали на поверхность нагревательного столика для СЭМ Kleindiek MHS, установленного на платформе манипулятора Kleindiek PS4, и накрывали её сверху медной стеклой для ПЭМ (100 ячеек на дюйм). Собранный установку целиком переносили в камеру электронного микроскопа. Образец нагревали от комнатной температуры до 200°C, регистрируя видеоданные СЭМ в режиме реального времени в диапазоне температур 30 – 200°C. Расчетная скорость нагрева в рабочем интервале температур составляла 1,05°C в секунду. СЭМ-анализ проводили в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

#### **4.4.10. Устройство ультразвукового столика для СЭМ-наблюдений**

С целью проведения СЭМ-наблюдений влияния ультразвукового воздействия на жидкие образцы на основе ионных жидкостей с высокой степенью локализации образца был разработан специальный компактный столик на базе стандартного держателя образцов. В качестве источника ультразвука использовали компактный пьезоизлучатель KPUS-40FS-10TR-650 (Ningbo Kero Electronics Co., Ltd.) диаметром 1 см. Ультразвуковой излучатель закрепляли на держателе для массивных образцов при помощи винтовых упоров и подключали к функциональному генератору ГЗЧ-КЛ, работающему на частотах до 100 кГц при номинальной мощности 12 Вт. Для каждого конкретного эксперимента частоту генератора настраивали на максимальную производительность ультразвукового преобразователя с использованием капли воды объемом 20 – 30 мкл в качестве контрольного образца. Оптимальные частоты находились в диапазоне  $35 \pm 3$  кГц в случае сигналов, как прямоугольной, так и синусоидальной формы. Схема и фотография полученного устройства приведены на Рисунке 87.

#### **4.4.11. Динамическое СЭМ-наблюдение эволюции морфологии систем ИЖ/вода при ультразвуковом воздействии**

100 мкл ионной жидкости ( $[C_4mim][BF_4]$ ,  $[C_4mim][OTf]$  или  $[C_2mim][OTf]$ ) и 10 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Полученную жидкость наносили на медную сетку для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). Образец помещали на рабочую поверхность компактного ультразвукового пьезоизлучателя, закрепленного в стандартном держателе для массивных образцов (см. раздел 4.4.9). Нанесённую смесь ионной жидкости с водой обрабатывали ультразвуком на воздухе в течение определенного времени, а затем переносили в камеру электронного микроскопа для проведения измерений. Всего было

зарегистрировано десять СЭМ-изображений, соответствующих 0, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 600, и 900 секундам обработки ультразвуком для  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ , девять СЭМ-изображений, соответствующих 0, 5, 15, 30, 60, 120, 360, 600, 900 секундам обработки ультразвуком для  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OTf}]$  и двенадцать СЭМ-изображений, соответствующих 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120, 240, 360, 600 секундам обработки ультразвуком для  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$ . СЭМ-анализ проводили в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

#### **4.4.12. Определение величины изменения массы образца ИЖ/вода при ультразвуковом воздействии**

400 мкл ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  и 40 мкл деионизированной воды помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). 30 мкл полученной смеси помещали на рабочую поверхность компактного ультразвукового пьезоизлучателя, закрепленного в стандартном держателе для массивных образцов (см. раздел 4.4.9). Массу образца измеряли с помощью полумикроаналитических весов Ohaus Discovery после 0, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 600 и 900 секунд обработки ультразвуком. Результаты усредняли по трём последовательным опытам.

#### **4.4.13. Изучение влияние ультразвука на морфологию реакционной смеси для синтеза частиц золота в системе ИЖ/вода**

3,9 мг (0,01 ммоль)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 500 мкл деионизированной воды. 10 мкл полученного раствора соли золота и 100 мкл ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Каплю полученного раствора объемом 1 мкл помещали на рабочую поверхность компактного ультразвукового пьезоизлучателя,

закрепленного в стандартном держателе для массивных образцов (см. раздел 4.4.9), а затем накрывали титановой сеткой для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). Установку помещали под ртутную ультрафиолетовую лампу ДРТ-220 на 15 минут. Облучение ультрафиолетом проводили без дополнительной обработки ультразвуком или же при одновременной обработке ультразвуком в течение 5 или 15 минут от начала облучения ультрафиолетом. После реакции установку переносили в камеру электронного микроскопа. СЭМ-анализ проводили в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ. Контрольный образец исходной смеси до реакции исследовали по методике, ранее использованной для получения статических изображений систем ИЖ/вода (см. раздел 4.4.3).

#### **4.4.14. Изучение влияние ультразвука на морфологию реакционной смеси для синтеза частиц палладия в системе ИЖ/вода**

3,6 мг (0,01 ммоль)  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  растворяли в 500 мкл деионизированной воды. 10 мкл полученного раствора соли палладия и 100 мкл ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Каплю полученного раствора объемом 1 мкл помещали на рабочую поверхность компактного ультразвукового пьезоизлучателя, закрепленного в стандартном держателе для массивных образцов (см. раздел 4.4.9), а затем накрывали титановой сеткой для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). Установку помещали под ртутную ультрафиолетовую лампу ДРТ-220 на 15 минут. Облучение ультрафиолетом проводили без дополнительной обработки ультразвуком или же при одновременной обработке ультразвуком в течение 15 минут от начала облучения ультрафиолетом. После реакции установку переносили в камеру электронного микроскопа. СЭМ-анализ проводили в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

#### **4.4.15. Получение и характеристика нанесённых частиц палладия в системе ИЖ/вода в отсутствие и в присутствии ультразвука**

3,6 мг (0,01 ммоль)  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  растворяли в 500 мкл деионизированной воды. 50 мкл полученного раствора соли палладия и 500 мкл ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  помещали в полипропиленовую микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). 30 мкл полученного раствора и 2 мг носителя (графит, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ),  $\text{TiO}_2$  (анатаз),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  или силикагель) помещали на рабочую поверхность компактного ультразвукового пьезоизлучателя, закрепленного в стандартном держателе для массивных образцов (см. раздел 4.4.9). Установку помещали под ртутную ультрафиолетовую лампу ДРТ-220 на 15 минут. Облучение ультрафиолетом проводили без дополнительной обработки ультразвуком или же при одновременной обработке ультразвуком в течение 15 минут от начала облучения ультрафиолетом. После реакции полученную смесь разбавляли 0,5 мл деионизированной воды. Твердый продукт отделяли центрифугированием, промывали деионизированной водой (3 раза по 0,5 мл) и этанолом (3 раза по 0,5 мл), а затем высушивали на воздухе. Структуру полученных материалов анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для проведения ПЭМ-измерений образцы наносили на покрытые углеродной плёнкой медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм) из суспензии в изопропанол. Анализ проводили в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

#### **4.4.16. Изучение влияние последовательности УФ-облучения и ультразвуковой обработки на морфологию реакционной смеси для синтеза частиц палладия в системе ИЖ/вода**

3,6 мг (0,01 ммоль)  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  растворяли в 500 мкл деионизированной воды. 10 мкл полученного раствора соли палладия и 100 мкл ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  помещали в полипропиленовую

микропробирку и тщательно перемешивали в течение 1 минуты при комнатной температуре с использованием лабораторного вихревого смесителя (vortex). Каплю полученного раствора объемом 1 мкл помещали на рабочую поверхность компактного ультразвукового пьезоизлучателя, закрепленного в стандартном держателе для массивных образцов (см. раздел 4.4.9), а затем накрывали титановой сеткой для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). Установку помещали под ртутную ультрафиолетовую лампу ДРТ-220 на 15 минут. После отключения ультрафиолета реакционную смесь дополнительно обрабатывали ультразвуком в течение 15 минут. После реакции установку переносили в камеру электронного микроскопа. СЭМ-анализ проводили в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ. Образец с обратным порядком обработки был приготовлен и исследован по аналогичной методике, однако вначале смесь обрабатывали ультразвуком в течение 15 минут, а затем установку помещали под ртутную ультрафиолетовую лампу ДРТ-220 на дополнительные 15 минут.

#### **4.4.17. Исследование микроструктуры растворов биоорганических и родственных им молекул в системе [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/вода при помощи СЭМ**

500 мкл смеси ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] с деионизированной водой (10 об.% добавленной воды) помещали в стеклянный флакон с закручивающейся крышкой, снабжённый якорем магнитной мешалки, после чего добавляли к ней глюкозу, защищённый диаланин (Boc-Ala-Ala-OMe), бычий сывороточный альбумин (BSA) или трипсин в количестве 5 мг. Растворение проводили при комнатной температуре в течение 1 часа при постоянном перемешивании. Для исследования методом электронной микроскопии жидкую фазу полученных образцов наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

#### **4.4.18. Изучение влияния количества добавленной воды на микроструктуру системы ИЖ/диаланин/вода при помощи СЭМ**

500 мкл смеси ионной жидкости  $[C_4mim][BF_4]$  с деионизированной водой (1, 5 или 20 об.% добавленной воды) помещали в стеклянный флакон с закручивающейся крышкой, снабжённый якорем магнитной мешалки, после чего добавляли к ней 5 мг защищённого диаланина (Boc-Ala-Ala-OMe). Растворение проводили при комнатной температуре в течение 1 часа при постоянном перемешивании. Для исследования методом электронной микроскопии жидкую фазу полученных образцов наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ. Эксперимент без добавок воды проводили по аналогичной методике, при этом в качестве растворителя использовали коммерческую ионную жидкость  $[C_4mim][BF_4]$  со следами воды.

#### **4.4.19. Изучение влияния природы ионной жидкости на микроструктуру системы ИЖ/диаланин/вода при помощи СЭМ**

500 мкл смеси ионной жидкости  $[C_4mim][OTf]$ ,  $[C_4mim][OAc]$ ,  $[C_4mim][CH_3SO_4]$ ,  $[C_4mim][N(CN)_2]$  или  $[C_4Py][BF_4]$  с деионизированной водой (10 об.% добавленной воды) помещали в стеклянный флакон с закручивающейся крышкой, снабжённый якорем магнитной мешалки, после чего добавляли к ней 5 мг защищённого диаланина (Boc-Ala-Ala-OMe). Растворение проводили при комнатной температуре в течение 1 часа при постоянном перемешивании. Для исследования методом электронной микроскопии жидкую фазу полученных образцов наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

#### **4.4.20. Исследование микроструктуры растворов модельных токсичных веществ в системе [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/вода при помощи СЭМ**

500 мкл смеси ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] с деионизированной водой (в объемном соотношении 9:1) помещали в стеклянный флакон с закручивающейся крышкой, снабжённый якорем магнитной мешалки, после чего добавляли к ней модельное токсичное вещество: стиральный порошок (10 мг), амоксициллин (20 мг), малатион (50 мг), ДДТ (20 мг), мочевины (20 мг) или глифосат (20 мг). Растворение проводили при комнатной температуре в течение 1 часа при постоянном перемешивании. Для исследования методом электронной микроскопии жидкую фазу полученных образцов наносили на медные сетки для ПЭМ (300 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

#### **4.4.21. Исследование микроструктуры растворов модельных токсичных веществ в [C<sub>4</sub>mim][OAc] при помощи СЭМ**

500 мкл смеси ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][OAc] помещали в стеклянный флакон с закручивающейся крышкой, снабжённый якорем магнитной мешалки, после чего добавляли к ней 20 мг модельного токсичного вещества: стирального порошка, амоксициллина, малатиона, ДДТ, мочевины или глифосата. Растворение проводили при комнатной температуре в течение 1 часа при постоянном перемешивании. Для исследования методом электронной микроскопии жидкую фазу полученных образцов наносили на медные сетки для ПЭМ (300 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

#### **4.4.22. СЭМ-наблюдение микроструктуры реакционной смеси для кислотно-катализируемой конверсии фруктозы в 5-ГМФ в среде ионных жидкостей в отсутствие и в присутствии добавки воды**

500 мг (2,78 ммоль)  $\alpha$ -D-фруктозы растворяли в колбе в смеси 4 г  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  и 2,6 г  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  при температуре 70°C. К полученной реакционной смеси добавляли 4 мкл (7,4 мг, 0,075 ммоль) концентрированной серной кислоты и перемешивали её при помощи магнитной мешалки при 70°C в течение 2 часов. Аналогичным образом проводили реакцию синтеза 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ) в присутствии воды, добавляя к исходной смеси ионных жидкостей 660 мкл (660 мг)  $\text{H}_2\text{O}$ . После окончания процесса реакционную смесь анализировали методами ЯМР и СЭМ. Для исследования методом электронной микроскопии образцы наносили на медные сетки для ПЭМ (200 ячеек на дюйм). СЭМ-изображения получали в режиме вторичных электронов (внутрилинзовый детектор) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

## 5. Выводы

1. Создание новой комплексной методологии применения техник твердофазной и жидкофазной электронной микроскопии позволило осуществить исследование механизмов химических процессов в жидких органических средах, основанное на прямой визуализации структуры и динамического поведения реагирующих частиц на нано- и микроуровнях. Впервые статическая *in situ* и динамическая *operando* электронная микроскопия были применены для изучения металл-катализируемых реакций органического синтеза в жидкой фазе, что позволило выявить ключевые процессы, отвечающие за формирование активной формы катализатора в реакциях образования связей углерод-углерод и углерод-сера.

2. Анализ морфологии и химического состава жидкофазных систем на основе соединений палладия и золота позволил выявить основные пути и закономерности формирования металлсодержащих частиц в присутствии органических субстратов и лигандов. Так, было показано, что восстановление комплексов золота в растворе в присутствии фосфинового лиганда в свободной или связанной форме позволяет получить частицы наноразмерной металлической фазы, не доступные в аналогичных безлигандных условиях. В случае жидкофазных каталитических систем на основе соединений палладия было установлено, что ключевую роль в формировании каталитически активной фазы в реакциях образования связи углерод-углерод играет непосредственно органический субстрат – арилгалогенид, способствующий образованию наночастиц координационного полимера, в котором реакционноспособные палладиевые центры стабилизированы атомами галогена.

3. Применение комбинации техник стандартной твердофазной и современной жидкофазной *in situ* и *operando* электронной микроскопии, а также ряда спектральных методов, позволило установить закономерности

формирования и распада структурированных серасодержащих координационных полимеров – тиолятов никеля и меди в органических средах. Было показано, что данные соединения способны легко отщеплять SR-группы как в твёрдой фазе, так и в среде органических растворителей, с формированием металлических центров различной природы. Это свойство позволяет использовать тиоляты металлов в качестве исходных соединений для получения структурированных бинарных материалов, в роли универсальных катализаторов реакций образования связей углерод-сера, а также в качестве синтетических эквивалентов тиолов и дисульфидов в органических превращениях.

4. При помощи метода сканирующей электронной микроскопии *in situ* была осуществлена прямая визуализация структуры жидких микродоменов, образующихся в простых бинарных системах и сложных реакционных средах на основе ионных жидкостей (ИЖ). На примере микрогетерогенных смесей ИЖ/вода было продемонстрировано преимущество электронной микроскопии, как метода визуализации микроструктуры на границах раздела фаз жидкость-жидкость. В случае сложных каталитических систем на основе ИЖ было показано, что наличие микродоменной структуры у реакционной смеси приводит к стабилизации частиц катализатора и росту их активности в целевых превращениях.

5. СЭМ-исследования поведения систем ИЖ/вода, проведённые в режиме *operando* при облучении электронным пучком, внешнем нагреве и ультразвуковом воздействии, позволили предложить методы управления структурой жидких микродоменов и контроля реакционной способности растворённых в них химических соединений. Регистрация наблюдаемых процессов в форме СЭМ-видео и их последующий анализ при помощи нейронных сетей позволили установить связь между характером сольватации ионов в смесях ИЖ/вода и подвижностью жидкой микрофазы.

## 6. Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному консультанту академику РАН Ананикову В.П., а также своим коллегам и соавторам из Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН: к.х.н. Шутовской (Дегтярёвой) Е.С., к.х.н. Галушко А.С., к.х.н. Архиповой Д.М., к.х.н. Приме Д.О., Сахаровой Л.Т., к.х.н. Бурыкиной Ю.В., к.х.н. Ерёмину Д.Б., д.х.н. Егоровой К.С., к.х.н. Сейткалиевой М.М., Бойко Д.А., к.х.н. Залесскому С.С., Седых А.Е. за весомый вклад в становление и развитие научного направления, плодотворную совместную работу, оживленные дискуссии и ценные советы.

Отмечая высокую значимость результатов исследований, проведённых в сотрудничестве с лабораториями Научной школы академика РАН В.П. Ананикова, автор хотел бы поблагодарить коллег из Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова (лаборатория проф. д.х.н. Чернышёва В.М. и группа доц. Зайцева Р.Г.) и Института химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Автор признателен к.х.н. Чистякову И.В. и Сидоренко В.И. за всестороннюю техническую поддержку и увлекательные дискуссии об электронной микроскопии.

Отдельно хотелось бы поблагодарить за помощь в проведении исследований и организацию доступа к приборам: Богданова А.Г., Швындину Н.В., Михайловского В.Ю. (СЭМ), Воробьева М.Г. (крио-СЭМ), к.х.н. Лапшина А.Н. (ИК-микроскопия), к.ф.-м.н. Чумакова Р.Г. (РФЭС), д.ф.-м.н. Зубавичуса Я.В., Dr. Pieter Glatzel, Dr. Sara Lafuerza (рентгеноабсорбционная спектроскопия), к.х.н. Арзуманяна А.В., Болдырева К.Л. (ТГА).

## 7. Основные публикации по теме работы

### *Главы в книгах:*

1. Galushko A.S., **Kashin A.S.**, Eremin D.B., Polynski M.V., Pentsak E.O., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Introduction to dynamic catalysis and the interface between molecular and heterogeneous catalysts / Nanoparticles in catalysis: Advances in synthesis and applications / под ред. Philippot K., Roucoux A. // Wiley-VCH GmbH – 2021. – С. 13–42. ISBN: 978-3-527-34607-3 (печатная версия).

### *Статьи и обзоры:*

2. **Kashin A.S.**, Degtyareva E.S., Eremin D.B., Ananikov V.P. Exploring the performance of nanostructured reagents with organic-group-defined morphology in cross-coupling reaction // Nat. Commun. – 2018. – Т. 9. – С. 2936. IF = 16,6 (Q1).

3. **Kashin A.S.**, Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V.P. Direct observation of self-organized water-containing structures in the liquid phase and their influence on 5-(hydroxymethyl)furfural formation in ionic liquids // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – Т. 55. – С. 2161–2166. IF = 16,6 (Q1).

4. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Monitoring chemical reactions in liquid media using electron microscopy // Nat. Rev. Chem. – 2019. – Т. 3. – С. 624–637. IF = 36,3 (Q1).

5. **Kashin A.S.**, Prima D.O., Arkhipova D.M., Ananikov V.P. An unusual microdomain factor controls interaction of organic halides with the palladium phase and influences catalytic activity in the Mizoroki-Heck reaction // Small. – 2023. – Т. 19. – С. 2302999. IF = 13,3 (Q1).

6. **Kashin A.S.**, Boiko D.A., Ananikov V.P. Neural network analysis of electron microscopy video data reveals the temperature-driven microphase dynamics in the ions/water system // Small. – 2021. – Т. 17. – С. 2007726. IF = 13,3 (Q1).

7. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Nanoscale advancement continues – from catalysts and reagents to restructuring of reaction media // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – T. 60. – C. 18926–18928. IF = 16,6 (Q1).

8. **Kashin A.S.**, Degtyareva E.S., Ananikov V.P. Visualization of the mechanical wave effect on liquid microphases and its application for the tuning of dissipative soft microreactors // *JACS Au.* – 2021. – T. 1. – C. 87–97. IF = 8,0.

9. **Kashin A.S.**, Galushko A.S., Degtyareva E.S., Ananikov V.P. Solid-state C-S coupling in nickel organochalcogenide frameworks as a route to hierarchical structure transfer to binary nanomaterials // *Inorg. Chem.* – 2020. – T. 59. – C. 10835–10844. IF = 4,6 (Q1).

10. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Nano-structured metal chalcogenides as reagents for the catalytic carbon-sulfur bond formation in cross-coupling reaction // *Top. Catal.* – 2013. – T. 56. – C. 1246–1252. IF = 3,6 (Q2).

11. Boiko D.A., **Kashin A.S.**, Sorokin V.R., Agaev Yu.V., Zaytsev R.G., Ananikov V.P. Analyzing ionic liquid systems using real-time electron microscopy and a computational framework combining deep learning and classic computer vision techniques // *J. Mol. Liq.* – 2023. – T. 376. – C. 121407. IF = 6,0 (Q1).

12. Egorova K.S., Seitkalieva M.M., **Kashin A.S.**, Gordeev E.G., Vavina A.V., Posvyatenko A.V., Ananikov V.P. Biological activity, solvation properties and microstructuring of protic imidazolium ionic liquids // *J. Mol. Liq.* – 2022. – T. 367. – C. 120450. IF = 6,0 (Q1).

13. Galushko A.S., Gordeev E.G., **Kashin A.S.**, Zubavichus Y.V., Ananikov V.P. Visualization of catalyst dynamics and development of a practical procedure to study complex “cocktail”-type catalytic systems // *Faraday Discuss.* – 2021. – T. 229. – C. 458–474. IF = 3,4 (Q1).

14. Egorova K.S., Posvyatenko A.V., Fakhrutdinov A.N., **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Assessing possible influence of structuring effects in solution on cytotoxicity of ionic liquid systems // *J. Mol. Liq.* – 2020. – T. 297. – C. 111751. IF = 6,0 (Q1).

15. Kostyukovich A. Yu., Tsedilin A.M., Sushchenko E.D., Eremin D.B., **Kashin A.S.**, Topchiy M.A., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Ananikov V.P. In situ transformations of Pd/NHC complexes to colloidal Pd nanoparticles studied for N-heterocyclic carbene ligands of different nature // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – T. 6. – C. 482–492. IF = 7,0 (Q1).

16. Degtyareva E.S., Erokhin K.S., **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Switchable Ni-catalyzed bis-thiolation of acetylene with aryl disulfides as an access to functionalized alkenes and 1,3-dienes // *Appl. Catal. A Gen.* – 2019. – T. 571. – C. 170–179. IF = 5,5 (Q1).

17. Azov V.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. «Solvent-in-salt» systems for design of new materials in chemistry, biology and energy research // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – T. 47. – C. 1250–1284. IF = 46,2 (Q1).

18. Seitkalieva M.M., **Kashin A.S.**, Egorova K.S., Ananikov V.P. Ionic liquids as tunable toxicity storage media for sustainable chemical waste management // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2018. – T. 6. – C. 719–726. IF = 8,4 (Q1).

19. Seitkalieva M.M., **Kashin A.S.**, Egorova K.S., Ananikov V.P. Micro-scale processes occurring in ionic liquid–water phases during extraction // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – T. 196. – C. 318–326. IF = 8,6 (Q1).

20. Astakhov A.V., Khazipov O.V., Chernenko A.Y., Pasyukov D.V., **Kashin A.S.**, Gordeev E.G., Khrustalev, V.N., Chernyshev, V.M., Ananikov, V.P. A new mode of operation of Pd-NHC systems studied in a catalytic Mizoroki-Heck reaction // *Organometallics.* – 2017. – T. 36. – C. 1981–1992. IF = 2,8 (Q1).

21. Panova Y.S., **Kashin A.S.**, Vorobev M.G., Degtyareva E.S., Ananikov V.P. Nature of the copper-oxide-mediated C-S cross-coupling reaction: Leaching of catalytically active species from the metal oxide surface // *ACS Catal.* – 2016. – T. 6. – C. 3637–3643. IF = 12,9 (Q1).

22. Бухтияров В.И., Зайковский В.И., **Кашин А.С.**, Анаников В.П. Современная электронная микроскопия в изучении химических систем на

стыке органического синтеза и катализа // Успехи химии – 2016. – Т. 85. – С. 1198–1214. IF = 7,7 (Q1).

23. Zalesskiy S.S., Sedykh A.E., **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Efficient general procedure to access a diversity of gold(0) particles and gold(I) phosphine complexes from a simple  $\text{HAuCl}_4$  source. Localization of homogeneous/heterogeneous system's interface and field-emission scanning electron microscopy study // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Т. 135. – С. 3550–3559. IF = 15,0 (Q1).

***Тезисы докладов на конференциях:***

24. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Multiscale electron microscopy studies in pursuit of catalytic species in liquid reaction media // International Conference «New Emerging Trends in Chemistry» (NewTrendsChem-2023) – Yerevan, Armenia, September 24-28, 2023. – С. 54.

25. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Generation and analysis of scanning electron microscopy data in the study of dynamic processes in liquid phase // 6th International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» – Moscow, Russia, September 26-30, 2022. – С. 389.

26. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. A look inside liquid organic chemical systems with the use of scanning electron microscopy // International Conference «Catalysis and Organic Synthesis» (ICCOS-2019) – Moscow, Russia, September 15-20, 2019. – С. 30.

27. **Kashin A.S.**, Degtyareva E.S., Ananikov V.P., Direct electron microscopy observations of liquid-phase processes involving metal-organic coordination polymers // 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC-XXIII) – Helsinki, Finland, June 16-20, 2019. – С. O32.

28. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Fast and convenient method for FE-SEM characterization of microstructured organic solutions in ionic liquids // 4th Conference on In-Situ and Correlative Electron Microscopy – Saarbrücken, Germany, October 10-12, 2018. – С. 126–127.

29. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Direct observation of the microstructure of reaction mixtures by scanning electron microscopy // 1st German-Russian Interdisciplinary Student Workshop: «Nanoscale Interdisciplinary Research: Physics, Chemistry, Biology, Mathematics» – Moscow, Russia, April 25-27, 2017. – C. 15.

30. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Au and Pd nanoparticles self-organized formation and degradation in solution // 20th Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC-XX) – St. Andrews, United Kingdom, June 30 - July 04, 2013. – C. 135.

## 8. Список использованной литературы

1. Handbook of spectroscopy: Second, enlarged edition / под ред. Gauglitz G., Moore D.S. // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2014. – Т. 1–4. – С. 1–1878.
2. Claridge T.D.W. High-resolution NMR techniques in organic chemistry, Third edition // Elsevier. – 2016. – С. 1–541.
3. Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry, Third edition / под ред. Lindon J., Tranter G.E., Koppenaal D. // Academic Press. – 2016. – С. 1–3584.
4. Akitt J.W., Mann B.E. NMR and chemistry: An introduction to modern NMR spectroscopy, Fourth edition // CRC Press. – 2017. – С. 1–400.
5. Pienack N., Bensch W. In-situ monitoring of the formation of crystalline solids // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – Т. 50. – С. 2014–2034.
6. Zaera F. Probing liquid/solid interfaces at the molecular level // Chem. Rev. – 2012. – Т. 112. – С. 2920–2986.
7. Hansen T.C., Kohlmann H. Chemical reactions followed by in situ neutron powder diffraction // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2014. – Т. 640. – С. 3044–3063.
8. Hodoroaba V.-D., Rades S., Unger W.E.S. Inspection of morphology and elemental imaging of single nanoparticles by high-resolution SEM/EDX in transmission mode // Surf. Interface Anal. – 2014. – Т. 46. – С. 945–948.
9. Rades S., Hodoroaba V.-D., Salge T., Wirth T., Lobera M.P., Labrador R.H., et al. High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles // RSC Adv. – 2014. – Т. 4. – С. 49577–49587.
10. Mourdikoudis S., Pallares R.M., Thanh N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties // Nanoscale. – 2018. – Т. 10. – С. 12871–12934.
11. Stach E.A. Real-time observations with electron microscopy // Mater. Today.

- 2008. – T. 11. – C. 50–58.
12. de Jonge N., Ross F.M. Electron microscopy of specimens in liquid // *Nat. Nanotechnol.* – 2011. – T. 6. – C. 695–704.
  13. Chen X., Li C., Cao H. Recent developments of the in situ wet cell technology for transmission electron microscopies // *Nanoscale.* – 2015. – T. 7. – C. 4811–4819.
  14. Ross F.M. Opportunities and challenges in liquid cell electron microscopy // *Science.* – 2015. – T. 350. – C. aaa9886.
  15. Wang C.-M., Liao H.-G., Ross F.M. Observation of materials processes in liquids by electron microscopy // *MRS Bull.* – 2015. – T. 40. – C. 46–52.
  16. Pu S., Gong C., Robertson A.W. Liquid cell transmission electron microscopy and its applications // *R. Soc. Open Sci.* – 2020. – T. 7. – C. 191204.
  17. Bañares M.A. Operando methodology: combination of in situ spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions // *Catal. Today.* – 2005. – T. 100. – C. 71–77.
  18. Guerrero-Pérez M.O., Bañares M.A. From conventional in situ to operando studies in Raman spectroscopy // *Catal. Today.* – 2006. – T. 113. – C. 48–57.
  19. Nelson Weker J., Toney M.F. Emerging in situ and operando nanoscale X-ray imaging techniques for energy storage materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – T. 25. – C. 1622–1637.
  20. Abrams I.M., McBain J.W. A closed cell for electron microscopy // *J. Appl. Phys.* – 1944. – T. 15. – C. 607–609.
  21. Botos A., Biskupek J., Chamberlain T.W., Rance G.A., Stoppiello C.T., Sloan J., et al. Carbon nanotubes as electrically active nanoreactors for multi-step inorganic synthesis: sequential transformations of molecules to nanoclusters and nanoclusters to nanoribbons // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – T. 138. – C. 8175–8183.
  22. Miners S.A., Rance G.A., Khlobystov A.N. Chemical reactions confined within carbon nanotubes // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – T. 45. – C. 4727–

4746.

23. Skowron S.T., Chamberlain T.W., Biskupek J., Kaiser U., Besley E., Khlobystov A.N. Chemical reactions of molecules promoted and simultaneously imaged by the electron beam in transmission electron microscopy // *Acc. Chem. Res.* – 2017. – T. 50. – C. 1797–1807.
24. Zhao H., Sen S., Udayabhaskararao T., Sawczyk M., Kučanda K., Manna D., et al. Reversible trapping and reaction acceleration within dynamically self-assembling nanoflasks // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – T. 11. – C. 82–88.
25. Samanta D., Galaktionova D., Gemen J., Shimon L.J.W., Diskin-Posner Y., Avram L., et al. Reversible chromism of spiropyran in the cavity of a flexible coordination cage // *Nat. Commun.* – 2018. – T. 9. – C. 641.
26. Großmann D., Dreier A., Lehmann C.W., Grünert W. Encapsulation of copper and zinc oxide nanoparticles inside small diameter carbon nanotubes // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2015. – T. 202. – C. 189–197.
27. Crozier P.A., Chenna S. In situ analysis of gas composition by electron energy-loss spectroscopy for environmental transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy.* – 2011. – T. 111. – C. 177–185.
28. Miller B.K., Crozier P.A. Analysis of catalytic gas products using electron energy-loss spectroscopy and residual gas analysis for operando transmission electron microscopy // *Microsc. Microanal.* – 2014. – T. 20. – C. 815–824.
29. Colby R., Alsem D.H., Liyu A., Kabius B. A method for measuring the local gas pressure within a gas-flow stage in situ in the transmission electron microscope // *Ultramicroscopy.* – 2015. – T. 153. – C. 55–60.
30. Katsukura H., Miyata T., Shirai M., Matsumoto H., Mizoguchi T. Estimation of the molecular vibration of gases using electron microscopy // *Sci. Rep.* – 2017. – T. 7. – C. 16434.
31. Kuwabata S., Kongkanand A., Oyamatsu D., Torimoto T. Observation of ionic liquid by scanning electron microscope // *Chem. Lett.* – 2006. – T. 35. – C. 600–601.
32. Plechkova N. V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical

- industry // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – T. 37. – C. 123–150.
33. Patel D.D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // *Chem. Rec.* – 2012. – T. 12. – C. 329–355.
  34. Stokes D.J. Recent advances in electron imaging, image interpretation and applications: environmental scanning electron microscopy // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2003. – T. 361. – C. 2771–2787.
  35. Bogner A., Jouneau P.H., Thollet G., Basset D., Gauthier C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging // *Micron.* – 2007. – T. 38. – C. 390–401.
  36. Kirk S.E., Skepper J.N., Donald A.M. Application of environmental scanning electron microscopy to determine biological surface structure // *J. Microsc.* – 2009. – T. 233. – C. 205–224.
  37. Gai P.L., Sharma R., Ross F.M. Environmental (S)TEM studies of gas–liquid–solid interactions under reaction conditions // *MRS Bull.* – 2008. – T. 33. – C. 107–114.
  38. Tao F., Salmeron M. In situ studies of chemistry and structure of materials in reactive environments // *Science.* – 2011. – T. 331. – C. 171–174.
  39. Yang J.C., Small M.W., Grieshaber R. V., Nuzzo R.G. Recent developments and applications of electron microscopy to heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – T. 41. – C. 8179.
  40. Grunwaldt J.-D., Wagner J.B., Dunin-Borkowski R.E. Imaging catalysts at work: A hierarchical approach from the macro- to the meso- and nano-scale // *ChemCatChem.* – 2013. – T. 5. – C. 62–80.
  41. Hansen T.W., Wagner J.B. Catalysts under controlled atmospheres in the transmission electron microscope // *ACS Catal.* – 2014. – T. 4. – C. 1673–1685.
  42. Su D.S., Zhang B., Schlögl R. Electron microscopy of solid catalysts – transforming from a challenge to a toolbox // *Chem. Rev.* – 2015. – T. 115. – C. 2818–2882.
  43. Tao F. (Feng), Crozier P.A. Atomic-scale observations of catalyst structures

- under reaction conditions and during catalysis // *Chem. Rev.* – 2016. – T. 116. – C. 3487–3539.
44. Dou J., Sun Z., Opalade A.A., Wang N., Fu W., Tao F. (Feng). Operando chemistry of catalyst surfaces during catalysis // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – T. 46. – C. 2001–2027.
  45. Jiang Y., Zhang Z.Z., Yuan W., Zhang X., Wang Y., Zhang Z.Z. Recent advances in gas-involved in situ studies via transmission electron microscopy // *Nano Res.* – 2018. – T. 11. – C. 42–67.
  46. van der Wal L.I., Turner S.J., Zečević J. Developments and advances in in situ transmission electron microscopy for catalysis research // *Catal. Sci. Technol.* – 2021. – T. 11. – C. 3634–3658.
  47. Fullam E.F. A closed wet cell for the electron microscope // *Rev. Sci. Instrum.* – 1972. – T. 43. – C. 245–247.
  48. Woehl T.J., Jungjohann K.L., Evans J.E., Arslan I., Ristenpart W.D., Browning N.D. Experimental procedures to mitigate electron beam induced artifacts during in situ fluid imaging of nanomaterials // *Ultramicroscopy.* – 2013. – T. 127. – C. 53–63.
  49. Schneider N.M., Norton M.M., Mendel B.J., Grogan J.M., Ross F.M., Bau H.H. Electron–water interactions and implications for liquid cell electron microscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – T. 118. – C. 22373–22382.
  50. Woehl T.J., Moser T., Evans J.E., Ross F.M. Electron-beam-driven chemical processes during liquid phase transmission electron microscopy // *MRS Bull.* – 2020. – T. 45. – C. 746–753.
  51. Zheng H., Claridge S.A., Minor A.M., Alivisatos A.P., Dahmen U. Nanocrystal diffusion in a liquid thin film observed by in situ transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2009. – T. 9. – C. 2460–2465.
  52. Fritsch B., Hutzler A., Wu M., Khadivianazar S., Vogl L., Jank M.P.M., et al. Accessing local electron-beam induced temperature changes during in situ liquid-phase transmission electron microscopy // *Nanoscale Adv.* – 2021. – T. 3. – C. 2466–2474.

53. de Jonge N., Houben L., Dunin-Borkowski R.E., Ross F.M. Resolution and aberration correction in liquid cell transmission electron microscopy // *Nat. Rev. Mater.* – 2019. – T. 4. – C. 61–78.
54. Nicholls D., Lee J., Amari H., Stevens A.J., Mehdi B.L., Browning N.D. Minimising damage in high resolution scanning transmission electron microscope images of nanoscale structures and processes // *Nanoscale.* – 2020. – T. 12. – C. 21248–21254.
55. Ortega E., Nicholls D., Browning N.D., de Jonge N. High temporal-resolution scanning transmission electron microscopy using sparse-serpentine scan pathways // *Sci. Rep.* – 2021. – T. 11. – C. 22722.
56. Lee J., Nicholls D., Browning N.D., Mehdi B.L. Controlling radiolysis chemistry on the nanoscale in liquid cell scanning transmission electron microscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – T. 23. – C. 17766–17773.
57. Kunnas P., Moradi M.-A., Sommerdijk N., de Jonge N. Strategy for optimizing experimental settings for studying low atomic number colloidal assemblies using liquid phase scanning transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy.* – 2022. – T. 240. – C. 113596.
58. Naguib N., Ye H., Gogotsi Y., Yazicioglu A.G., Megaridis C.M., Yoshimura M. Observation of water confined in nanometer channels of closed carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2004. – T. 4. – C. 2237–2243.
59. Rossi M.P., Ye H., Gogotsi Y., Babu S., Ndungu P., Bradley J.-C. Environmental scanning electron microscopy study of water in carbon nanopipes // *Nano Lett.* – 2004. – T. 4. – C. 989–993.
60. Mirsaidov U., Mokkapati V.R.S.S., Bhattacharya D., Andersen H., Bosman M., Özyilmaz B., et al. Scrolling graphene into nanofluidic channels // *Lab Chip.* – 2013. – T. 13. – C. 2874–2878.
61. Bhattacharya D., Bosman M., Mokkapati V.R.S.S., Leong F.Y., Mirsaidov U. Nucleation dynamics of water nanodroplets // *Microsc. Microanal.* – 2014. – T. 20. – C. 407–415.
62. Nishijima K., Yamasaki J., Orihara H., Tanaka N. Development of

- microcapsules for electron microscopy and their application to dynamical observation of liquid crystals in transmission electron microscopy // *Nanotechnology*. – 2004. – T. 15. – C. S329–S332.
63. Yuk J.M., Park J., Ercius P., Kim K., Hellebusch D.J., Crommie M.F., et al. High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells // *Science*. – 2012. – T. 336. – C. 61–64.
  64. Sasaki Y., Kitaura R., Yuk J.M., Zettl A., Shinohara H. Efficient preparation of graphene liquid cell utilizing direct transfer with large-area well-stitched graphene // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. – T. 650. – C. 107–112.
  65. Textor M., de Jonge N. Strategies for preparing graphene liquid cells for transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2018. – T. 18. – C. 3313–3321.
  66. Rasool H., Dunn G., Fathalizadeh A., Zettl A. Graphene-sealed Si/SiN cavities for high-resolution in situ electron microscopy of nano-confined solutions // *Phys. Status Solidi B*. – 2016. – T. 253. – C. 2351–2354.
  67. Wadell C., Inagaki S., Nakamura T., Shi J., Nakamura Y., Sannomiya T. Nanocuvette: A functional ultrathin liquid container for transmission electron microscopy // *ACS Nano*. – 2017. – T. 11. – C. 1264–1272.
  68. Kelly D.J., Zhou M., Clark N., Hamer M.J., Lewis E.A., Rakowski A.M., et al. Nanometer resolution elemental mapping in graphene-based TEM liquid cells // *Nano Lett.* – 2018. – T. 18. – C. 1168–1174.
  69. Thiberge S., Zik O., Moses E. An apparatus for imaging liquids, cells, and other wet samples in the scanning electron microscopy // *Rev. Sci. Instrum.* – 2004. – T. 75. – C. 2280–2289.
  70. Grogan J.M., Bau H.H. The Nanoaquarium: A platform for in situ transmission electron microscopy in liquid media // *J. Microelectromech. Syst.* – 2010. – T. 19. – C. 885–894.
  71. Ring E.A., de Jonge N. Microfluidic system for transmission electron microscopy // *Microsc. Microanal.* – 2010. – T. 16. – C. 622–629.
  72. Dwyer J.R., Harb M. Through a Window, Brightly: A review of selected

- nanofabricated thin-film platforms for spectroscopy, imaging, and detection // *Appl. Spectrosc.* – 2017. – T. 71. – C. 2051–2075.
73. Zheng H., Smith R.K., Jun Y.-W., Kisielowski C., Dahmen U., Alivisatos A.P. Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories // *Science.* – 2009. – T. 324. – C. 1309–1312.
74. Liao H.G., Zherebetsky D., Xin H., Czarnik C., Ercius P., Elmlund H., et al. Facet development during platinum nanocube growth // *Science.* – 2014. – T. 345. – C. 916–919.
75. Ievlev A.V., Jesse S., Cochell T.J., Unocic R.R., Protopopescu V.A., Kalinin S.V. Quantitative description of crystal nucleation and growth from in situ liquid scanning transmission electron microscopy // *ACS Nano.* – 2015. – T. 9. – C. 11784–11791.
76. Jeong M., Yuk J.M., Lee J.Y. Observation of surface atoms during platinum nanocrystal growth by monomer attachment // *Chem. Mater.* – 2015. – T. 27. – C. 3200–3202.
77. Kolmakova N., Kolmakov A. Scanning electron microscopy for in situ monitoring of semiconductor-liquid interfacial processes: electron assisted reduction of Ag ions from aqueous solution on the surface of TiO<sub>2</sub> rutile nanowire // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – T. 114. – C. 17233–17237.
78. Woehl T.J., Evans J.E., Arslan I., Ristenpart W.D., Browning N.D. Direct in situ determination of the mechanisms controlling nanoparticle nucleation and growth // *ACS Nano.* – 2012. – T. 6. – C. 8599–8610.
79. Ahn T.-Y., Hong S.-P., Kim S.-I., Kim Y.-W. In situ liquid-cell transmission electron microscopy for direct observation of concentration-dependent growth and dissolution of silver nanoparticles // *RSC Adv.* – 2015. – T. 5. – C. 82342–82345.
80. Ge M., Lu M., Chu Y., Xin H. Anomalous growth rate of Ag nanocrystals revealed by in situ STEM // *Sci. Rep.* – 2017. – T. 7. – C. 16420.
81. Kraus T., de Jonge N. Dendritic gold nanowire growth observed in liquid with transmission electron microscopy // *Langmuir.* – 2013. – T. 29. – C.

- 8427–8432.
82. Chen Y.-T., Wang C.-Y., Hong Y.-J., Kang Y.-T., Lai S.-E., Chang P., et al. Electron beam manipulation of gold nanoparticles external to the beam // *RSC Adv.* – 2014. – T. 4. – C. 31652–31656.
  83. Lu Y., Wang K., Chen F.-R., Zhang W., Sui M.L. Extracting nano-gold from H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> solution manipulated with electrons // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – T. 18. – C. 30079–30085.
  84. Zhang Y., Keller D., Rossell M.D., Erni R. Formation of Au nanoparticles in liquid cell transmission electron microscopy: From a systematic study to engineered nanostructures // *Chem. Mater.* – 2017. – T. 29. – C. 10518–10525.
  85. Ahmad N., Le Bouar Y., Ricolleau C., Alloyeau D. Growth of dendritic nanostructures by liquid-cell transmission electron microscopy: a reflection of the electron-irradiation history // *Adv. Struct. Chem. Imaging.* – 2017. – T. 2. – C. 9.
  86. Zhu C., Liang S., Song E., Zhou Y., Wang W., Shan F., et al. In-situ liquid cell transmission electron microscopy investigation on oriented attachment of gold nanoparticles // *Nat. Commun.* – 2018. – T. 9. – C. 421.
  87. Ma X., Lin F., Chen X., Jin C. Unveiling growth pathways of multiply twinned gold nanoparticles by in situ liquid cell transmission electron microscopy // *ACS Nano.* – 2020. – T. 14. – C. 9594–9604.
  88. Khelifa A., Nelayah J., Amara H., Wang G., Ricolleau C., Alloyeau D. Quantitative in situ visualization of thermal effects on the formation of gold nanocrystals in solution // *Adv. Mater.* – 2021. – T. 33. – C. 2102514.
  89. Dachraoui W., Keller D., Henninen T.R., Ashton O.J., Erni R. Atomic mechanisms of nanocrystallization via cluster-clouds in solution studied by liquid-phase scanning transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2021. – T. 21. – C. 2861–2869.
  90. Zhu G., Jiang Y., Lin F., Zhang H., Jin C., Yuan J., et al. In situ study of the growth of two-dimensional palladium dendritic nanostructures using liquid-

- cell electron microscopy // *Chem. Commun.* – 2014. – T. 50. – C. 9447–9450.
91. Abellan P., Parent L.R., Al Hasan N., Park C., Arslan I., Karim A.M., et al. Gaining control over radiolytic synthesis of uniform sub-3-nanometer palladium nanoparticles: Use of aromatic liquids in the electron microscope // *Langmuir.* – 2016. – T. 32. – C. 1468–1477.
  92. Zhang J., Li M., Kang Z., Xiao B., Lin H., Lu J., et al. Atomic mechanisms of hexagonal close-packed Ni nanocrystallization revealed by in situ liquid cell transmission electron microscopy // *Nano Res.* – 2022. – T. 15. – C. 6772–6778.
  93. Xin H.L., Zheng H. In situ observation of oscillatory growth of bismuth nanoparticles // *Nano Lett.* – 2012. – T. 12. – C. 1470–1474.
  94. Liao H., Cui L., Whitelam S., Zheng H. Real-time imaging of Pt<sub>3</sub>Fe nanorod growth in solution // *Science.* – 2012. – T. 336. – C. 1011–1014.
  95. Liao H.G., Zheng H. Liquid cell transmission electron microscopy study of platinum iron nanocrystal growth and shape evolution // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – T. 135. – C. 5038–5043.
  96. Bian B., Xia W., Du J., Zhang J., Liu J.P., Guo Z., et al. Growth mechanisms and size control of FePt nanoparticles synthesized using Fe(CO)<sub>x</sub> (x < 5)-oleylamine and platinum(II) acetylacetonate // *Nanoscale.* – 2013. – T. 5. – C. 2454–2459.
  97. Zheng L., Zhao L., Zhao S., Zhang X., Bustillo K.C., Yao Y., et al. A unique pathway of PtNi nanoparticle formation observed with liquid cell transmission electron microscopy // *Nanoscale.* – 2020. – T. 12. – C. 1414–1418.
  98. Bresin M., Chamberlain A., Donev E.U., Samantaray C.B., Schardien G.S., Hastings J.T. Electron-beam-induced deposition of bimetallic nanostructures from bulk liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – T. 52. – C. 8004–8007.
  99. De Clercq A., Dachraoui W., Margeat O., Pelzer K., Henry C.R., Giorgio S. Growth of Pt–Pd nanoparticles studied in situ by HRTEM in a liquid cell // *J.*

- Phys. Chem. Lett. – 2014. – T. 5. – C. 2126–2130.
100. Konuspayeva Z., Berhault G., Afanasiev P., Nguyen T.-S., Giorgio S., Piccolo L. Monitoring in situ the colloidal synthesis of AuRh/TiO<sub>2</sub> selective-hydrogenation nanocatalysts // J. Mater. Chem. A. – 2017. – T. 5. – C. 17360–17367.
  101. Wang M., Leff A.C., Li Y., Woehl T.J. Visualizing ligand-mediated bimetallic nanocrystal formation pathways with in situ liquid-phase transmission electron microscopy synthesis // ACS Nano. – 2021. – T. 15. – C. 2578–2588.
  102. Jungjohann K.L., Bliznakov S., Sutter P.W., Stach E.A., Sutter E.A. In situ liquid cell electron microscopy of the solution growth of Au–Pd core–shell nanostructures // Nano Lett. – 2013. – T. 13. – C. 2964–2970.
  103. Weiner R.G., Chen D.P., Unocic R.R., Skrabalak S.E. Impact of membrane-induced particle immobilization on seeded growth monitored by in situ liquid scanning transmission electron microscopy // Small. – 2016. – T. 12. – C. 2701–2706.
  104. Tan S.F., Chee S.W., Lin G., Bosman M., Lin M., Mirsaidov U., et al. Real-time imaging of the formation of Au–Ag core–shell nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – T. 138. – C. 5190–5193.
  105. Aliyah K., Lyu J., Goldmann C., Bizien T., Hamon C., Alloyeau D., et al. Real-time in situ observations reveal a double role for ascorbic acid in the anisotropic growth of silver on gold // J. Phys. Chem. Lett. – 2020. – T. 11. – C. 2830–2837.
  106. Wei W., Bai T., Fu R., Sun L., Wang W., Dong M., et al. Unravelling the shell growth pathways of Au–Ag core–shell nanoparticles by in situ liquid cell transmission electron microscopy // Nanoscale. – 2021. – T. 13. – C. 3136–3143.
  107. Wu J., Gao W., Wen J., Miller D.J., Lu P., Zuo J.-M., et al. Growth of Au on Pt icosahedral nanoparticles revealed by low-dose in situ TEM // Nano Lett. – 2015. – T. 15. – C. 2711–2715.

108. Dachraoui W., Bodnarchuk M.I., Vogel A., Kovalenko M. V., Erni R. Unraveling the shell growth pathways of Pd-Pt core-shell nanocubes at atomic level by in situ liquid cell electron microscopy // *Appl. Phys. Rev.* – 2021. – T. 8. – C. 041407.
109. Cheek Q., Fahrenkrug E., Hlynchuk S., Alsem D.H., Salmon N.J., Maldonado S. In situ transmission electron microscopy measurements of Ge nanowire synthesis with liquid metal nanodroplets in water // *ACS Nano.* – 2020. – T. 14. – C. 2869–2879.
110. Hong J., Bae J.-H., Jo H., Park H.-Y., Lee S., Hong S.J., et al. Metastable hexagonal close-packed palladium hydride in liquid cell TEM // *Nature.* – 2022. – T. 603. – C. 631–636.
111. Liu Y., Tai K., Dillon S.J. Growth kinetics and morphological evolution of ZnO precipitated from solution // *Chem. Mater.* – 2013. – T. 25. – C. 2927–2933.
112. Niu K.-Y., Park J., Zheng H., Alivisatos A.P. Revealing bismuth oxide hollow nanoparticle formation by the kirkendall effect // *Nano Lett.* – 2013. – T. 13. – C. 5715–5719.
113. van de Put M.W.P., Carcouët C.C.M.C., Bomans P.H.H., Friedrich H., de Jonge N., Sommerdijk N.A.J.M. Writing silica structures in liquid with scanning transmission electron microscopy // *Small.* – 2015. – T. 11. – C. 585–590.
114. Ortiz Peña N., Ihiawakrim D., Crețu S., Cotin G., Kiefer C., Begin-Colin S., et al. In situ liquid transmission electron microscopy reveals self-assembly-driven nucleation in radiolytic synthesis of iron oxide nanoparticles in organic media // *Nanoscale.* – 2022. – T. 14. – C. 10950–10957.
115. Evans J.E., Jungjohann K.L., Browning N.D., Arslan I. Controlled growth of nanoparticles from solution with in situ liquid transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2011. – T. 11. – C. 2809–2813.
116. Bresin M., Nadimpally B.R., Nehru N., Singh V.P., Hastings J.T. Site-specific growth of CdS nanostructures // *Nanotechnology.* – 2013. – T. 24. –

- C. 505305.
117. Abellan P., Moser T.H., Lucas I.T., Grate J.W., Evans J.E., Browning N.D. The formation of cerium(III) hydroxide nanoparticles by a radiation mediated increase in local pH // *RSC Adv.* – 2017. – T. 7. – C. 3831–3837.
  118. Liu L., Kruska K., Hall G.B., Clark R.A., Meier D.E., Buck E.C. Formation and growth of cerium(III) oxalate nanocrystals by liquid-cell transmission electron microscopy // *Scr. Mater.* – 2022. – T. 219. – C. 114856.
  119. Smeets P.J.M., Cho K.R., Kempen R.G.E., Sommerdijk N.A.J.M., De Yoreo J.J. Calcium carbonate nucleation driven by ion binding in a biomimetic matrix revealed by in situ electron microscopy // *Nat. Mater.* – 2015. – T. 14. – C. 394–399.
  120. Ramnarain V., Georges T., Ortiz Peña N., Ihiawakrim D., Longuinho M., Bulou H., et al. Monitoring of CaCO<sub>3</sub> nanoscale structuration through real-time liquid phase transmission electron microscopy and hyperpolarized NMR // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – T. 144. – C. 15236–15251.
  121. He K., Sawczyk M., Liu C., Yuan Y., Song B., Deivanayagam R., et al. Revealing nanoscale mineralization pathways of hydroxyapatite using in situ liquid cell transmission electron microscopy // *Sci. Adv.* – 2020. – T. 6. – C. eaaz7524.
  122. Jin B., Liu Z., Shao C., Chen J., Liu L., Tang R., et al. Phase transformation mechanism of amorphous calcium phosphate to hydroxyapatite investigated by liquid-cell transmission electron microscopy // *Cryst. Growth Des.* – 2021. – T. 21. – C. 5126–5134.
  123. Patterson J.P., Abellan P., Denny M.S., Park C., Browning N.D., Cohen S.M., et al. Observing the growth of metal–organic frameworks by in situ liquid cell transmission electron microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – T. 137. – C. 7322–7328.
  124. Gong X., Gnanasekaran K., Chen Z., Robison L., Wasson M.C., Bentz K.C., et al. Insights into the structure and dynamics of metal–organic frameworks via transmission electron microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – T. 142.

- C. 17224–17235.
125. Gnanasekaran K., Vailonis K.M., Jenkins D.M., Gianneschi N.C. In situ monitoring of the seeding and growth of silver metal–organic nanotubes by liquid-cell transmission electron microscopy // *ACS Nano*. – 2020. – T. 14. – C. 8735–8743.
  126. Lyu J., Gong X., Lee S.-J., Gnanasekaran K., Zhang X., Wasson M.C., et al. Phase transitions in metal–organic frameworks directly monitored through in situ variable temperature liquid-cell transmission electron microscopy and in situ X-ray diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – T. 142. – C. 4609–4615.
  127. Cheng G., Perez-Mercader J. Dissipative self-assembly of dynamic multicompartmentalized microsystems with light-responsive behaviors // *Chem.* – 2020. – C. 1160–1171.
  128. Liu X., Chee S.W., Raj S., Sawczyk M., Král P., Mirsaidov U. Three-step nucleation of metal–organic framework nanocrystals // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2021. – T. 118. – C. e2008880118.
  129. Parent L.R., Vratsanos M., Jin B., De Yoreo J.J., Gianneschi N.C. Chemical and physical transformations of carbon-based nanomaterials observed by liquid phase transmission electron microscopy // *MRS Bull.* – 2020. – T. 45. – C. 727–737.
  130. Wang W., Chee S.W., Yan H., Erofeev I., Mirsaidov U. Growth dynamics of vertical and lateral layered double hydroxide nanosheets during electrodeposition // *Nano Lett.* – 2021. – T. 21. – C. 5977–5983.
  131. Tsai S.-B., Chen J.-Y., Huang C.-Y., Hou S.-Y., Wu W.-W. Observing growth and crystallization of Au@ZnO core–shell nanoparticles by in situ liquid cell transmission electron microscopy: Implications for photocatalysis and gas-sensing applications // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2021. – T. 4. – C. 612–620.
  132. Sutter E., Jungjohann K., Bliznakov S., Courty A., Maisonhaute E., Tenney S., et al. In situ liquid-cell electron microscopy of silver–palladium galvanic replacement reactions on silver nanoparticles // *Nat. Commun.* – 2014. – T.

5. – C. 4946.
133. Chee S.W., Tan S.F., Baraissov Z., Bosman M., Mirsaidov U. Direct observation of the nanoscale Kirkendall effect during galvanic replacement reactions // *Nat. Commun.* – 2017. – T. 8. – C. 1224.
134. Hermannsdörfer J., de Jonge N., Verch A. Electron beam induced chemistry of gold nanoparticles in saline solution // *Chem. Commun.* – 2015. – T. 51. – C. 16393–16396.
135. Ye X., Jones M.R., Frechette L.B., Chen Q., Powers A.S., Ercius P., et al. Single-particle mapping of nonequilibrium nanocrystal transformations // *Science.* – 2016. – T. 354. – C. 874–877.
136. Hauwiller M.R., Ye X., Jones M.R., Chan C.M., Calvin J.J., Crook M.F., et al. Tracking the effects of ligands on oxidative etching of gold nanorods in graphene liquid cell electron microscopy // *ACS Nano.* – 2020. – T. 14. – C. 10239–10250.
137. Jiang Y., Zhu G., Dong G., Lin F., Zhang H., Yuan J., et al. Probing the oxidative etching induced dissolution of palladium nanocrystals in solution by liquid cell transmission electron microscopy // *Micron.* – 2017. – T. 97. – C. 22–28.
138. Shan H., Gao W., Xiong Y., Shi F., Yan Y., Ma Y., et al. Nanoscale kinetics of asymmetrical corrosion in core-shell nanoparticles // *Nat. Commun.* – 2018. – T. 9. – C. 1011.
139. Liu P., Chen Q., Ito Y., Han J., Chu S., Wang X., et al. Dealloying kinetics of AgAu nanoparticles by in situ liquid-cell scanning transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2020. – T. 20. – C. 1944–1951.
140. Crook M.F., Laube C., Moreno-Hernandez I.A., Kahnt A., Zahn S., Ondry J.C., et al. Elucidating the role of halides and iron during radiolysis-driven oxidative etching of gold nanocrystals using liquid cell transmission electron microscopy and pulse radiolysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – T. 143. – C. 11703–11713.
141. Moreno-Hernandez I.A., Crook M.F., Ondry J.C., Alivisatos A.P. Redox

- mediated control of electrochemical potential in liquid cell electron microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – T. 143. – C. 12082–12089.
142. Zečević J., Hermannsdörfer J., Schuh T., de Jong K.P., de Jonge N. Anisotropic shape changes of silica nanoparticles induced in liquid with scanning transmission electron microscopy // *Small*. – 2017. – T. 13. – C. 1602466.
143. Asghar M.S.A., Inkson B.J., Möbus G. Giant radiolytic dissolution rates of aqueous ceria observed in situ by liquid-cell TEM // *ChemPhysChem*. – 2017. – T. 18. – C. 1247–1251.
144. Kim S.Y., Kim J.H., Jeong T., Kim K. Bin, Kim H.J., Nam K.M., et al. Accelerated decomposition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods in water under an electron beam: A liquid phase transmission electron microscopy study // *Nanotechnology*. – 2021. – T. 32. – C. 195702.
145. Wu H., Li T., Maddala S.P., Khalil Z.J., Joosten R.R.M., Mezari B., et al. Studying reaction mechanisms in solution using a distributed electron microscopy method // *ACS Nano*. – 2021. – T. 15. – C. 10296–10308.
146. Wang W., Yan H., Anand U., Mirsaidov U. Visualizing the conversion of metal–organic framework nanoparticles into hollow layered double hydroxide nanocages // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – T. 143. – C. 1854–1862.
147. Imanishi A., Tamura M., Kuwabata S. Formation of Au nanoparticles in an ionic liquid by electron beam irradiation // *Chem. Commun.* – 2009. – C. 1775–1777.
148. Uematsu T., Baba M., Oshima Y., Tsuda T., Torimoto T., Kuwabata S. Atomic resolution imaging of gold nanoparticle generation and growth in ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – T. 136. – C. 13789–13797.
149. Yoshida K., Nozaki T., Hirayama T., Tanaka N. In situ high-resolution transmission electron microscopy of photocatalytic reactions by excited electrons in ionic liquid // *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. – 2007. – T. 56. – C. 177–180.
150. Ishioka J., Kogure K., Ofuji K., Kawaguchi K., Jeem M., Kato T., et al. In

- situ direct observation of photocorrosion in ZnO crystals in ionic liquid using a laser-equipped high-voltage electron microscope // *AIP Adv.* – 2017. – T. 7. – C. 035220.
151. Park J., Zheng H., Lee W.C., Geissler P.L., Rabani E., Alivisatos A.P. Direct observation of nanoparticle superlattice formation by using liquid cell transmission electron microscopy // *ACS Nano.* – 2012. – T. 6. – C. 2078–2085.
152. Zhu G., Jiang Y., Huang W., Zhang H., Lin F., Jin C. Atomic resolution liquid-cell transmission electron microscopy investigations of the dynamics of nanoparticles in ultrathin liquids // *Chem. Commun.* – 2013. – T. 49. – C. 10944–10946.
153. Lin G., Zhu X., Anand U., Liu Q., Lu J., Aabdin Z., et al. Nanodroplet-mediated assembly of platinum nanoparticle rings in solution // *Nano Lett.* – 2016. – T. 16. – C. 1092–1096.
154. Kim P.Y., Ribbe A.E., Russell T.P., Hoagland D.A. Visualizing the dynamics of nanoparticles in liquids by scanning electron microscopy // *ACS Nano.* – 2016. – T. 10. – C. 6257–6264.
155. Tan S.F., Chee S.W., Lin G., Mirsaidov U. Direct observation of interactions between nanoparticles and nanoparticle self-assembly in solution // *Acc. Chem. Res.* – 2017. – T. 50. – C. 1303–1312.
156. Miele E., Raj S., Baraissov Z., Král P., Mirsaidov U. Dynamics of templated assembly of nanoparticle filaments within nanochannels // *Adv. Mater.* – 2017. – T. 29. – C. 1702682.
157. Powers A.S., Liao H.-G., Raja S.N., Bronstein N.D., Alivisatos A.P., Zheng H. Tracking nanoparticle diffusion and interaction during self-assembly in a liquid cell // *Nano Lett.* – 2017. – T. 17. – C. 15–20.
158. Cepeda-Perez E., Doblaz D., Kraus T., de Jonge N. Electron microscopy of nanoparticle superlattice formation at a solid-liquid interface in nonpolar liquids // *Sci. Adv.* – 2020. – T. 6. – C. eaba1404.
159. Bo A., Liu Y., Kuttich B., Kraus T., Widmer-Cooper A., de Jonge N.

- Nanoscale faceting and ligand shell structure dominate the self-assembly of nonpolar nanoparticles into superlattices // *Adv. Mater.* – 2022. – T. 34. – C. 2109093.
160. Welling T.A.J., Watanabe K., Grau-Carbonell A., de Graaf J., Nagao D., Imhof A., et al. Tunability of interactions between the core and shell in rattle-type particles studied with liquid-cell electron microscopy // *ACS Nano.* – 2021. – T. 15. – C. 11137–11149.
161. Williamson M.J., Tromp R.M., Vereecken P.M., Hull R., Ross F.M. Dynamic microscopy of nanoscale cluster growth at the solid–liquid interface // *Nat. Mater.* – 2003. – T. 2. – C. 532–536.
162. Radisic A., Ross F.M., Searson P.C. In situ study of the growth kinetics of individual island electrodeposition of copper // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – T. 110. – C. 7862–7868.
163. Radisic A., Vereecken P.M., Hannon J.B., Searson P.C., Ross F.M. Quantifying electrochemical nucleation and growth of nanoscale clusters using real-time kinetic data // *Nano Lett.* – 2006. – T. 6. – C. 238–242.
164. Radisic A., Vereecken P.M., Searson P.C., Ross F.M. The morphology and nucleation kinetics of copper islands during electrodeposition // *Surf. Sci.* – 2006. – T. 600. – C. 1817–1826.
165. Schneider N.M., Park J.H., Grogan J.M., Steingart D.A., Bau H.H., Ross F.M. Nanoscale evolution of interface morphology during electrodeposition // *Nat. Commun.* – 2017. – T. 8. – C. 2174.
166. White E.R., Singer S.B., Augustyn V., Hubbard W.A., Mecklenburg M., Dunn B., et al. In situ transmission electron microscopy of lead dendrites and lead ions in aqueous solution // *ACS Nano.* – 2012. – T. 6. – C. 6308–6317.
167. Sasaki Y., Yoshida K., Kawasaki T., Kuwabara A., Ukyo Y., Ikuhara Y. In situ electron microscopy analysis of electrochemical Zn deposition onto an electrode // *J. Power Sources.* – 2021. – T. 481. – C. 228831.
168. Park J.H., Schneider N.M., Steingart D.A., Deligianni H., Kodambaka S., Ross F.M. Control of growth front evolution by Bi additives during ZnAu

- electrodeposition // *Nano Lett.* – 2018. – T. 18. – C. 1093–1098.
169. Gu M., Parent L.R., Mehdi B.L., Unocic R.R., McDowell M.T., Sacci R.L., et al. Demonstration of an electrochemical liquid cell for operando transmission electron microscopy observation of the lithiation/delithiation behavior of Si nanowire battery anodes // *Nano Lett.* – 2013. – T. 13. – C. 6106–6112.
170. Sacci R.L., Dudney N.J., More K.L., Parent L.R., Arslan I., Browning N.D., et al. Direct visualization of initial SEI morphology and growth kinetics during lithium deposition by in situ electrochemical transmission electron microscopy // *Chem. Commun.* – 2014. – T. 50. – C. 2104–2107.
171. Zeng Z., Liang W.-I., Liao H.-G., Xin H.L., Chu Y.-H., Zheng H. Visualization of electrode–electrolyte interfaces in LiPF<sub>6</sub>/EC/DEC electrolyte for lithium ion batteries via in situ TEM // *Nano Lett.* – 2014. – T. 14. – C. 1745–1750.
172. Mehdi B.L., Qian J., Nasybulin E., Park C., Welch D.A., Faller R., et al. Observation and quantification of nanoscale processes in lithium batteries by operando electrochemical (S)TEM // *Nano Lett.* – 2015. – T. 15. – C. 2168–2173.
173. Mehdi B.L., Stevens A., Qian J., Park C., Xu W., Henderson W.A., et al. The impact of Li grain size on coulombic efficiency in Li batteries // *Sci. Rep.* – 2016. – T. 6. – C. 34267.
174. Kushima A., So K.P., Su C., Bai P., Kuriyama N., Maebashi T., et al. Liquid cell transmission electron microscopy observation of lithium metal growth and dissolution: Root growth, dead lithium and lithium flotsams // *Nano Energy.* – 2017. – T. 32. – C. 271–279.
175. Gong C., Pu S.D., Gao X., Yang S., Liu J., Ning Z., et al. Revealing the role of fluoride-rich battery electrode interphases by operando transmission electron microscopy // *Adv. Energy Mater.* – 2021. – T. 11. – C. 2003118.
176. Lee S., Shanguan J., Betzler S., Harris S.J., Doeff M.M., Zheng H. Lithium metal stripping mechanisms revealed through electrochemical liquid cell

- electron microscopy // *Nano Energy*. – 2022. – T. 102. – C. 107641.
177. Kushima A., Koido T., Fujiwara Y., Kuriyama N., Kusumi N., Li J. Charging/discharging nanomorphology asymmetry and rate-dependent capacity degradation in Li–oxygen battery // *Nano Lett.* – 2015. – T. 15. – C. 8260–8265.
178. Yang C., Han J., Liu P., Hou C., Huang G., Fujita T., et al. Direct observations of the formation and redox-mediator-assisted decomposition of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in a liquid-cell Li- $\text{O}_2$  microbattery by scanning transmission electron microscopy // *Adv. Mater.* – 2017. – T. 29. – C. 1702752.
179. Liu P., Han J., Guo X., Ito Y., Yang C., Ning S., et al. Operando characterization of cathodic reactions in a liquid-state lithium-oxygen microbattery by scanning transmission electron microscopy // *Sci. Rep.* – 2018. – T. 8. – C. 3134.
180. Hou C., Han J., Liu P., Yang C., Huang G., Fujita T., et al. Operando observations of  $\text{RuO}_2$  catalyzed  $\text{Li}_2\text{O}_2$  formation and decomposition in a Li- $\text{O}_2$  micro-battery // *Nano Energy*. – 2018. – T. 47. – C. 427–433.
181. Lutz L., Dachraoui W., Demortière A., Johnson L.R., Bruce P.G., Grimaud A., et al. Operando monitoring of the solution-mediated discharge and charge processes in a Na- $\text{O}_2$  battery using liquid-electrochemical transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2018. – T. 18. – C. 1280–1289.
182. Kuwabata S., Torimoto T., Imanishi A., Tsuda T. Introduction of ionic liquid to vacuum conditions for development of material productions and analyses // *Electrochemistry*. – 2012. – T. 80. – C. 498–503.
183. Arimoto S., Oyamatsu D., Torimoto T., Kuwabata S. Development of in situ electrochemical scanning electron microscopy with ionic liquids as electrolytes // *ChemPhysChem*. – 2008. – T. 9. – C. 763–767.
184. Arimoto S., Kageyama H., Torimoto T., Kuwabata S. Development of in situ scanning electron microscope system for real time observation of metal deposition from ionic liquid // *Electrochem. Commun.* – 2008. – T. 10. – C. 1901–1904.

185. Hsieh Y.-T., Tsuda T., Kuwabata S. SEM as a facile tool for real-time monitoring of microcrystal growth during electrodeposition: The merit of ionic liquids // *Anal. Chem.* – 2017. – T. 89. – C. 7249–7254.
186. Wang C.M., Xu W., Liu J., Choi D.W., Arey B., Saraf L.V., et al. In situ transmission electron microscopy and spectroscopy studies of interfaces in Li ion batteries: Challenges and opportunities // *J. Mater. Res.* – 2010. – T. 25. – C. 1541–1547.
187. Huang J.Y., Zhong L., Wang C.M., Sullivan J.P., Xu W., Zhang L.Q., et al. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO<sub>2</sub> nanowire electrode // *Science.* – 2010. – T. 330. – C. 1515–1520.
188. Chen D., Indris S., Schulz M., Gamer B., Mönig R. In situ scanning electron microscopy on lithium-ion battery electrodes using an ionic liquid // *J. Power Sources.* – 2011. – T. 196. – C. 6382–6387.
189. Ghassemi H., Au M., Chen N., Heiden P.A., Yassar R.S. Real-time observation of lithium fibers growth inside a nanoscale lithium-ion battery // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – T. 99. – C. 123113.
190. Tsuda T., Kanetsuku T., Sano T., Oshima Y., Ui K., Yamagata M., et al. In situ SEM observation of the Si negative electrode reaction in an ionic-liquid-based lithium-ion secondary battery // *Microscopy.* – 2015. – T. 64. – C. 159–168.
191. Tsuda T., Imanishi A., Sano T., Sawamura A., Kamidaira T., Chen C.-Y., et al. In situ electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy for high capacity anodes in next-generation ionic liquid-based Li batteries // *Electrochim. Acta.* – 2018. – T. 279. – C. 136–142.
192. Cheng H.H., Wang S., Chen G., Liu Z., Caracciolo D., Madiou M., et al. Insights into heterogeneous catalysts under reaction conditions by in situ/operando electron microscopy // *Adv. Energy Mater.* – 2022. – C. 2202097, в печати.
193. Pan Y., Li X., Su D. Understanding the structural dynamics of electrocatalysts via liquid cell transmission electron microscopy // *Curr.*

- Opin. Electrochem. – 2022. – T. 33. – C. 100936.
194. Wu Z.-P., Zhang H., Chen C., Li G., Han Y. Applications of in situ electron microscopy in oxygen electrocatalysis // *Microstructures*. – 2022. – C. 2022002.
195. Balaghi S.E., Mehrabani S., Mousazade Y., Bagheri R., Sologubenko A.S., Song Z., et al. Mechanistic understanding of water oxidation in the presence of a copper complex by in situ electrochemical liquid transmission electron microscopy // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – T. 13. – C. 19927–19937.
196. Abdi Z., Balaghi S.E., Sologubenko A.S., Willinger M.-G., Vandichel M., Shen J.-R., et al. Understanding the dynamics of molecular water oxidation catalysts with liquid-phase transmission electron microscopy: The case of vitamin B<sub>12</sub> // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2021. – T. 9. – C. 9494–9505.
197. Zhao G., Yao Y., Lu W., Liu G., Guo X., Tricoli A., et al. Direct observation of oxygen evolution and surface restructuring on Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts using in situ and ex situ transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2021. – T. 21. – C. 7012–7020.
198. Proetto M.T., Rush A.M., Chien M.-P., Abellan Baeza P., Patterson J.P., Thompson M.P., et al. Dynamics of soft nanomaterials captured by transmission electron microscopy in liquid water // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – T. 136. – C. 1162–1165.
199. Li C., Tho C.C., Galaktionova D., Chen X., Král P., Mirsaidov U. Dynamics of amphiphilic block copolymers in an aqueous solution: direct imaging of micelle formation and nanoparticle encapsulation // *Nanoscale*. – 2019. – T. 11. – C. 2299–2305.
200. Ianiro A., Wu H., van Rijt M.M.J., Vena M.P., Keizer A.D.A., Esteves A.C.C., et al. Liquid–liquid phase separation during amphiphilic self-assembly // *Nat. Chem.* – 2019. – T. 11. – C. 320–328.
201. Le Ferrand H., Duchamp M., Gabryelczyk B., Cai H., Miserez A. Time-resolved observations of liquid–liquid phase separation at the nanoscale

- using in situ liquid transmission electron microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – T. 141. – C. 7202–7210.
202. Rizvi A., Mulvey J.T., Patterson J.P. Observation of liquid-liquid-phase separation and vesicle spreading during supported bilayer formation via liquid-phase transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2021. – T. 21. – C. 10325–10332.
203. Korpanty J., Parent L.R., Hampu N., Weigand S., Gianneschi N.C. Thermoresponsive polymer assemblies via variable temperature liquid-phase transmission electron microscopy and small angle X-ray scattering // *Nat. Commun.* – 2021. – T. 12. – C. 6568.
204. Wang H., Li B., Kim Y.-J., Kwon O.-H., Granick S. Intermediate states of molecular self-assembly from liquid-cell electron microscopy // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2020. – T. 117. – C. 1283–1292.
205. Gnanasekaran K., Korpanty J., Berger O., Hampu N., Halperin-Sternfeld M., Cohen-Gerassi D., et al. Dipeptide nanostructure assembly and dynamics via in situ liquid-phase electron microscopy // *ACS Nano.* – 2021. – T. 15. – C. 16542–16551.
206. Mansfeld U., Hoepfener S., Schubert U.S. Investigating the motion of diblock copolymer assemblies in ionic liquids by in situ electron microscopy // *Adv. Mater.* – 2013. – T. 25. – C. 761–765.
207. Early J.T., Yager K.G., Lodge T.P. Direct observation of micelle fragmentation via in situ liquid-phase transmission electron microscopy // *ACS Macro Lett.* – 2020. – T. 9. – C. 756–761.
208. Lin X., Wang Y., Zeng Q., Ding X., Chen J. Extraction and separation of proteins by ionic liquid aqueous two-phase system // *Analyst.* – 2013. – T. 138. – C. 6445–6453.
209. Chen J., Wang Y., Zeng Q., Ding X., Huang Y. Partition of proteins with extraction in aqueous two-phase system by hydroxyl ammonium-based ionic liquid // *Anal. Methods.* – 2014. – T. 6. – C. 4067–4076.
210. Abdolrahimi S., Nasernejad B., Pazuki G. Influence of process variables on

- extraction of Cefalexin in a novel biocompatible ionic liquid based-aqueous two phase system // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – T. 17. – C. 655–669.
211. Smith B.J., Parent L.R., Overholts A.C., Beaucage P.A., Bisbey R.P., Chavez A.D., et al. Colloidal covalent organic frameworks // *ACS Cent. Sci.* – 2017. – T. 3. – C. 58–65.
212. Touve M.A., Figg C.A., Wright D.B., Park C., Cantlon J., Sumerlin B.S., et al. Polymerization-induced self-assembly of micelles observed by liquid cell transmission electron microscopy // *ACS Cent. Sci.* – 2018. – T. 4. – C. 543–547.
213. Scheutz G.M., Touve M.A., Carlini A.S., Garrison J.B., Gnanasekaran K., Sumerlin B.S., et al. Probing thermoresponsive polymerization-induced self-assembly with variable-temperature liquid-cell transmission electron microscopy // *Matter.* – 2021. – T. 4. – C. 722–736.
214. Gibson W., Patterson J.P. Liquid phase electron microscopy provides opportunities in polymer synthesis and manufacturing // *Macromolecules.* – 2021. – T. 54. – C. 4986–4996.
215. Subramanian V., Martin D.C. In situ observations of nanofibril nucleation and growth during the electrochemical polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using liquid-phase transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2021. – T. 21. – C. 9077–9084.
216. Subramanian V., Martin D.C. Direct Observation of liquid-to-solid phase transformations during the electrochemical deposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) by liquid-phase transmission electron microscopy (LPTEM) // *Macromolecules.* – 2021. – T. 54. – C. 6956–6967.
217. Tsuda T., Nemoto N., Kawakami K., Mochizuki E., Kishida S., Tajiri T., et al. SEM Observation of wet biological specimens pretreated with room-temperature ionic liquid // *ChemBioChem.* – 2011. – T. 12. – C. 2547–2550.
218. Kawai K., Kaneko K., Kawakami H., Narushima T., Yonezawa T. Simple pretreatment of non-conductive small hydrous bio-samples with choline-type ionic liquid and membrane filter for microsample mounting // *Colloids Surf.*

- B Biointerfaces. – 2013. – T. 102. – C. 9–12.
219. Takahashi C., Shirai T., Fuji M. FE-SEM observation, and mechanism of interaction of wet agar gel in various swelling conditions using hydrophilic ionic liquid // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – T. 136. – C. 816–822.
220. Takahashi C., Shirai T., Fuji M. Observation of interactions between hydrophilic ionic liquid and water on wet agar gels by FE-SEM and its mechanism // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – T. 133. – C. 565–572.
221. Peckys D.B., Macías-Sánchez E., de Jonge N. Liquid phase electron microscopy of biological specimens // *MRS Bull.* – 2020. – T. 45. – C. 754–760.
222. Smith J.W., Chen Q. Liquid-phase electron microscopy imaging of cellular and biomolecular systems // *J. Mater. Chem. B.* – 2020. – T. 8. – C. 8490–8506.
223. Peckys D.B., de Jonge N. Visualizing gold nanoparticle uptake in live cells with liquid scanning transmission electron microscopy // *Nano Lett.* – 2011. – T. 11. – C. 1733–1738.
224. Chen Q., Smith J.M., Park J., Kim K., Ho D., Rasool H.I., et al. 3D motion of DNA-Au nanoconjugates in graphene liquid cell electron microscopy // *Nano Lett.* – 2013. – T. 13. – C. 4556–4561.
225. Peckys D.B., de Jonge N. Liquid scanning transmission electron microscopy: Imaging protein complexes in their native environment in whole eukaryotic cells // *Microsc. Microanal.* – 2014. – T. 20. – C. 346–365.
226. Yin W., Zhang Y., Liang Y., Yang H.-H., Xu Y., Liu S.-Y., et al. NanoSuit-assisted liquid-cell scanning electron microscopy enables dynamic gold nanoparticle monitoring for the aggregation and transmembrane processes in living cells // *Nano Lett.* – 2022. – T. 22. – C. 5788–5794.
227. Peckys D.B., Mazur P., Gould K.L., de Jonge N. Fully hydrated yeast cells imaged with electron microscopy // *Biophys. J.* – 2011. – T. 100. – C. 2522–2529.
228. de Jonge N., Peckys D.B. Live cell electron microscopy is probably

- impossible // ACS Nano. – 2016. – T. 10. – C. 9061–9063.
229. Couasnon T., Alloyeau D., Ménez B., Guyot F., Ghigo J.-M., Gélabert A. In situ monitoring of exopolymer-dependent Mn mineralization on bacterial surfaces // Sci. Adv. – 2020. – T. 6. – C. eaaz3125.
230. Tan H., Zhan T., Fan W.Y. A simple route to water-soluble size-tunable monodispersed Pd nanoparticles from light decomposition of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> // Chem. Phys. Lett. – 2006. – T. 428. – C. 352–355.
231. Ye E., Tan H., Li S., Fan W.Y. Self-organization of spherical, core-shell palladium aggregates by laser-induced and thermal decomposition of [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – T. 45. – C. 1120–1123.
232. Zalesskiy S.S., Ananikov V.P. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> as a precursor of soluble metal complexes and nanoparticles: Determination of palladium active species for catalysis and synthesis // Organometallics. – 2012. – T. 31. – C. 2302–2309.
233. Carole W.A., Colacot T.J. Understanding palladium acetate from a user perspective // Chem. - A Eur. J. – 2016. – T. 22. – C. 7686–7695.
234. Evans J., O'Neill L., Kambhampati V.L., Rayner G., Turin S., Genge A., et al. Structural characterisation of solution species implicated in the palladium-catalysed Heck reaction by Pd K-edge X-ray absorption spectroscopy: palladium acetate as a catalyst precursor // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 2002. – C. 2207–2212.
235. de Vries J.G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species // Dalt. Trans. – 2006. – C. 421–429.
236. Astruc D. Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon–carbon coupling precatalysts: A unifying view // Inorg. Chem. – 2007. – T. 46. – C. 1884–1894.
237. Xue L., Lin Z. Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions // Chem. Soc. Rev. – 2010. – T. 39. – C. 1692–1705.
238. Deraedt C., Astruc D. “Homeopathic” palladium nanoparticle catalysis of cross carbon-carbon coupling reactions // Acc. Chem. Res. – 2014. – T. 47. –

- C. 494–503.
239. Phan N.T.S., Van Der Sluys M., Jones C.W. On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura couplings – homogeneous or heterogeneous catalysis, A critical review // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – T. 348. – C. 609–679.
240. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. Toward the ideal catalyst: From atomic centers to a “cocktail” of catalysts // *Organometallics*. – 2012. – T. 31. – C. 1595–1604.
241. Crabtree R.H. Resolving heterogeneity problems and impurity artifacts in operationally homogeneous transition metal catalysts // *Chem. Rev.* – 2012. – T. 112. – C. 1536–1554.
242. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – T. 384. – C. 1–20.
243. Eichman C.C., Stambuli J.P. Transition metal catalyzed synthesis of aryl sulfides // *Molecules*. – 2011. – T. 16. – C. 590–608.
244. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. Transition-metal-catalyzed C–S, C–Se, and C–Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions // *Chem. Rev.* – 2011. – T. 111. – C. 1596–1636.
245. Lee C.-F., Liu Y.-C., Badsara S.S. Transition-metal-catalyzed C–S bond coupling reaction // *Chem. - An Asian J.* – 2014. – T. 9. – C. 706–722.
246. Lee C.-F., Basha R.S., Badsara S.S. Engineered C–S bond construction // *Top. Curr. Chem.* – 2018. – T. 376. – C. 25.
247. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. Preparation of metal “nanosalts” and their application in catalysis: heterogeneous and homogeneous pathways // *Dalt. Trans.* – 2011. – T. 40. – C. 4011–4023.
248. Ananikov V.P., Orlov N. V., Zalesskiy S.S., Beletskaya I.P., Khrustalev V.N., Morokuma K., et al. Catalytic adaptive recognition of thiol (SH) and selenol (SeH) groups toward synthesis of functionalized vinyl monomers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – T. 134. – C. 6637–6649.

249. Noh D.-Y., Mizuno M., Kim D.-K., Yoon J.-B., Choy J.-H. X-ray absorption spectroscopic (XAS) study of nickel bisdithiolenes,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_x[\text{Ni}(\text{dmbit})_2]$  ( $x = 2, 1, 0.29$ ) and  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmbbip})_2]$  // *Polyhedron*. – 1997. – T. 16. – C. 1351–1355.
250. Feth M.P., Klein A., Bertagnolli H. Investigation of the ligand exchange behavior of square-planar nickel (II) complexes by X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – T. 2003. – C. 839–852.
251. Gu W., Wang H., Wang K. Extended X-ray absorption fine structure and multiple-scattering simulation of nickel dithiolene complexes  $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_2^n$  ( $n = -2, -1, 0$ ) and an olefin adduct  $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_2(1\text{-hexene})$  // *J. Synchrotron Radiat.* – 2015. – T. 22. – C. 124–129.
252. Pan Y., Chen Y., Li X., Liu Y., Liu C. Nanostructured nickel sulfides: phase evolution, characterization and electrocatalytic properties for the hydrogen evolution reaction // *RSC Adv.* – 2015. – T. 5. – C. 104740–104749.
253. Jiang N., Tang Q., Sheng M., You B., Jiang D., Sun Y. Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline  $\text{NiS}$ ,  $\text{NiS}_2$ , and  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nanoparticles // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – T. 6. – C. 1077–1084.
254. Venezia A.M., Bertoncetto R., Deganello G. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of pumice-supported nickel catalysts // *Surf. Interface Anal.* – 1995. – T. 23. – C. 239–247.
255. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S.C., McIntyre N.S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides // *Surf. Sci.* – 2006. – T. 600. – C. 1771–1779.
256. Swapna K., Murthy S.N., Jyothi M.T., Nageswar Y.V.D. Nano- $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as a magnetically separable and reusable catalyst for the synthesis of diaryl/aryl alkyl sulfides via cross-coupling process under ligand-free conditions // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – T. 9. – C. 5989–5996.
257. Wu X., Yan G. Copper nanopowder catalyzed cross-coupling of diaryl

- disulfides with aryl iodides in PEG-400 // *Synlett.* – 2015. – T. 26. – C. 537–542.
258. Wagner A.M., Sanford M.S. Transition-metal-free acid-mediated synthesis of aryl sulfides from thiols and thioethers // *J. Org. Chem.* – 2014. – T. 79. – C. 2263–2267.
259. Reddy V.P., Swapna K., Kumar A.V., Rao K.R. Indium-catalyzed C–S cross-coupling of aryl halides with thiols // *J. Org. Chem.* – 2009. – T. 74. – C. 3189–3191.
260. Lin W., Sapountzis I., Knochel P. Preparation of functionalized aryl magnesium reagents by the addition of magnesium aryl thiolates and amides to arynes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – T. 44. – C. 4258–4261.
261. Zhang X., Lu G., Cai C. Facile aromatic nucleophilic substitution ( $S_NAr$ ) reactions in ionic liquids: an electrophile–nucleophile dual activation by [Omim]Br for the reaction // *Green Chem.* – 2016. – T. 18. – C. 5580–5585.
262. Duan Z., Ranjit S., Liu X. One-pot synthesis of amine-substituted aryl sulfides and benzo[b]thiophene derivatives // *Org. Lett.* – 2010. – T. 12. – C. 2430–2433.
263. Chen X., She J., Shang Z., Wu J., Zhang P. A catalytic method for room-temperature Michael additions using 12-tungstophosphoric acid as a reusable catalyst in water // *Synthesis.* – 2008. – T. 2008. – C. 3931–3936.
264. Hong B., Lee J., Lee A. Visible-light-promoted synthesis of diaryl sulfides under air // *Tetrahedron Lett.* – 2017. – T. 58. – C. 2809–2812.
265. Bu M., Lu G., Cai C. Ascorbic acid promoted metal-free synthesis of aryl sulfides with anilines nitrosated in situ by tert-butyl nitrite // *Synlett.* – 2015. – T. 26. – C. 1841–1846.
266. Sindhu K.S., Thankachan A.P., Thomas A.M., Anilkumar G. An efficient iron-catalyzed S-arylation of aryl and alkylthiols with aryl halides in the presence of water under aerobic conditions // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – T. 56. – C. 4923–4926.
267. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A.,

Rogers R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // Green Chem. – 2001. – T. 3. – C. 156–164.