

ФИО соискателя: Кашин Алексей Сергеевич

Название диссертации: *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*

Шифр специальности: 1.4.14 – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета: 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института  
<https://zioc.ru/>

31 января 2024 года

Дата приема к защите

09 февраля 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

12 февраля 2024 года

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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный консультант:

**Анаников Валентин Павлович**  
Д.х.н., академик РАН,  
заведующий лабораторией № 30  
ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты:

**Шмидт Александр Фёдорович**  
Д.х.н., профессор,  
ректор ФГБОУ ВО «Иркутский  
государственный университет»

**Ремпель Андрей Андреевич**  
Д.ф.-м.н., академик РАН, профессор,  
директор ФГБУН Институт  
металлургии УрО РАН

**Карасик Андрей Анатольевич**  
Д.х.н., член-корр. РАН, профессор,  
руководитель Института  
органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

Ведущая организация:

ФГБУН Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук

Защита диссертации состоится "14" мая 2024 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на сайте Института <https://zioc.ru>.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.092.02 ИОХ РАН.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.1.092.02  
кандидат химических наук



Е.А. Редина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 «CISCeM-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**

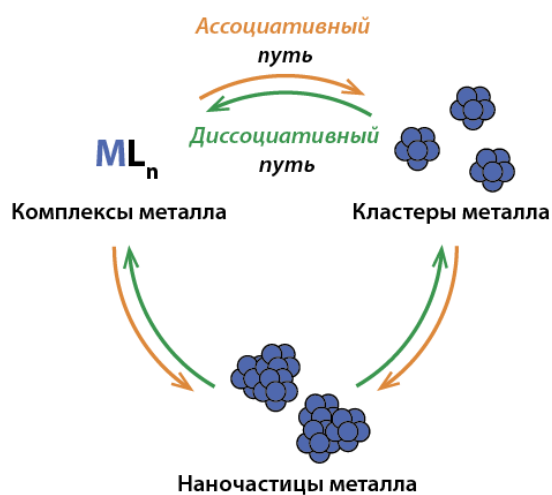
Представленная диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, благодарностей, списка опубликованных работ по теме диссертации и списка использованной литературы. Материал диссертации изложен на 290 страницах машинописного текста 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, проведенные 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Исследование превращений частиц переходных металлов в органических средах и изучение их роли в каталитических реакциях образования связей углерод-углерод.



**Рисунок 1.** Основные пути взаимопревращений частиц металлсодержащей фазы в жидких органических средах.

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. 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, приводящих к образованию различных комплексов, координационных полимеров, кластеров и

наночастиц металлов (Рисунок 1). Вклад каждого из путей превращения в формирование каталитически активных центров существенно зависит от типа реакции и природы используемых субстратов.

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. Самопроизвольная агрегация частиц в ходе целевых превращений, сопровождающаяся выпадением металлической фазы из раствора, существенно облегчает задачу выделения объектов исследования в пригодном для анализа виде, однако объем структурной информации о динамической металлсодержащей системе в данном случае ограничен.

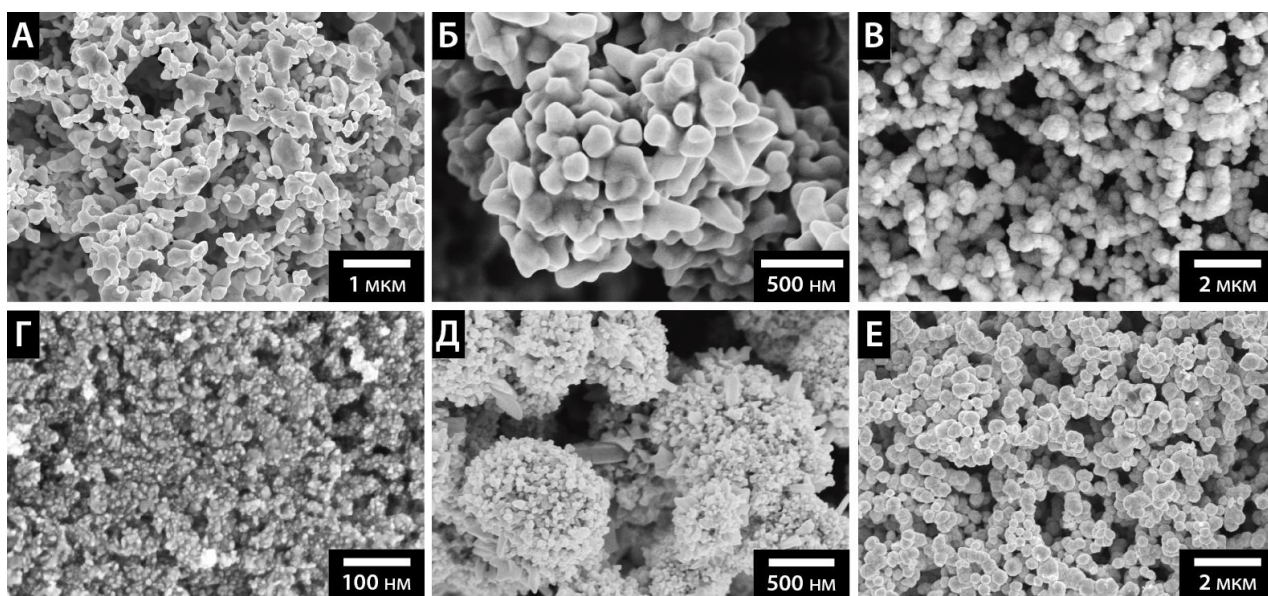
В работе был предложен простой подход для анализа строения лабильной металлической фазы в растворе, заключающийся в быстрой адсорбции частиц из раствора на подложку. В качестве такой подложки были использованы стандартные медные сетки для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) диаметром около 3 мм с нанесённой на них тонкой углеродной плёнкой. Данный вид подложек достаточно инертен (при необходимости медь может быть заменена на ещё менее реакционноспособный металл, например, титан или алюминий) и может быть использован в сочетании с различными органическими растворителями. Высокая эффективность адсорбции металлических частиц объясняется наличием на поверхности углеродной подложки большого числа различных функциональных групп, появляющихся в результате её частичного окисления, что было доказано при помощи анализа поверхности углеродной плёнки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).



Наряду с предложенным методом выделения частиц из раствора в работе широко использовались более сложные современные методы жидкофазной электронной микроскопии для прямого анализа морфологии реакционных сред. Измерения методом электронной микроскопии проводились в среде стабильных в вакууме ионных жидкостей, а также с применением специализированных герметичных микрокапсул, предотвращающих испарение летучих образцов.

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

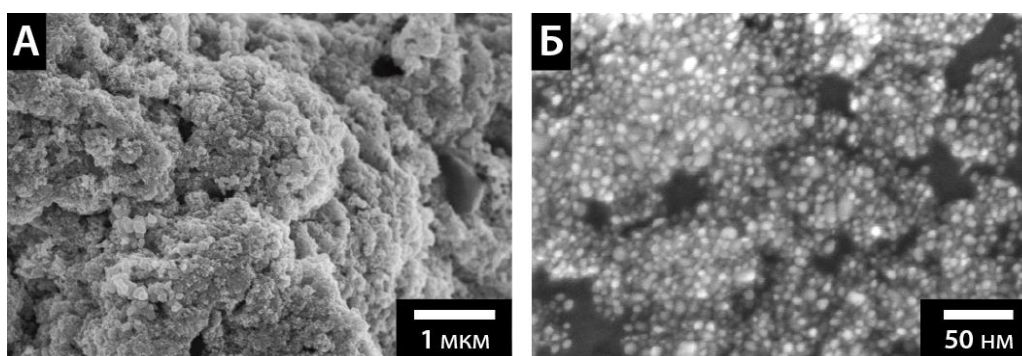
Одним из направлений работ по установлению влияния динамических процессов в растворе на формирование металлической фазы стало изучение влияния добавки фосфинового лиганда на морфологию частиц золота, образующихся в растворе из  $\text{HAuCl}_4$  в присутствии таких традиционных восстановителей, как боргидрид 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 2).



**Рисунок 2.** СЭМ-изображения частиц золота, полученных при восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  боргидридом натрия (А, Г), гидрохиноном (Б, Д) и дигидрохлоридом гидразина (В, Е) в отсутствие (А-В) и присутствии (Г-Е) трифенилфосфина.

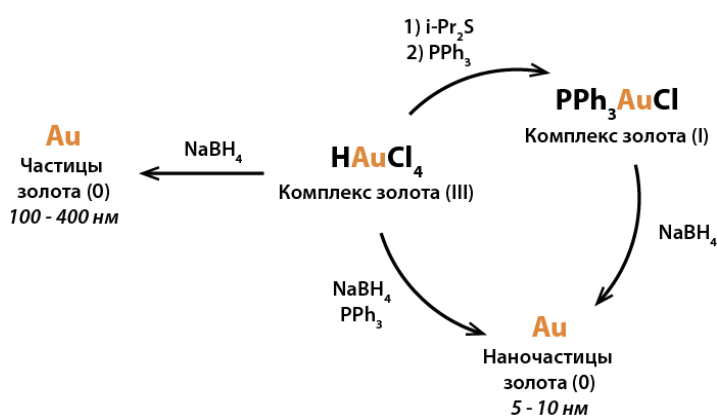
Так, при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия в системе без добавок образовывались достаточно крупные агрегированные кристаллические частицы золота размером порядка 100 – 400 нм, не имеющие специфической формы (Рисунок 2А). В присутствии же фосфинового лиганда размер частиц уменьшался до 5 – 10 нм, а форма становилась более однородной (Рисунок 2Г). 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 2Б и 2Д, 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 2В), добавление  $\text{PPh}_3$  в систему не приводило к значительному изменению их размера (Рисунок 2Е). 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. С целью дополнительного подтверждения того, что наноформа золота является наиболее предпочтительным состоянием исследуемой динамической металлсодержащей системы, был проведён СЭМ-анализ частиц металла (Рисунок 3), полученных при восстановлении комплекса золота(I) с координационно связанным фосфиновым лигандом при помощи наиболее активного из использованных восстановителей – боргидрида натрия.



**Рисунок 3.** 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 3А и 3Б), которые состояли из частиц размером 5 – 10 нм, идентичных тем, что наблюдались при реакции с комплексом золота(III) в присутствии добавки свободного трифенилфосфина (Рисунок 2Г).



**Рисунок 4.** Пути получения частиц золота в системе  $[\text{Au}]/\text{PPh}_3/\text{NaBH}_4$ .

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 4). Исследование морфологии частиц золота, проведённое при помощи СЭМ, 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.

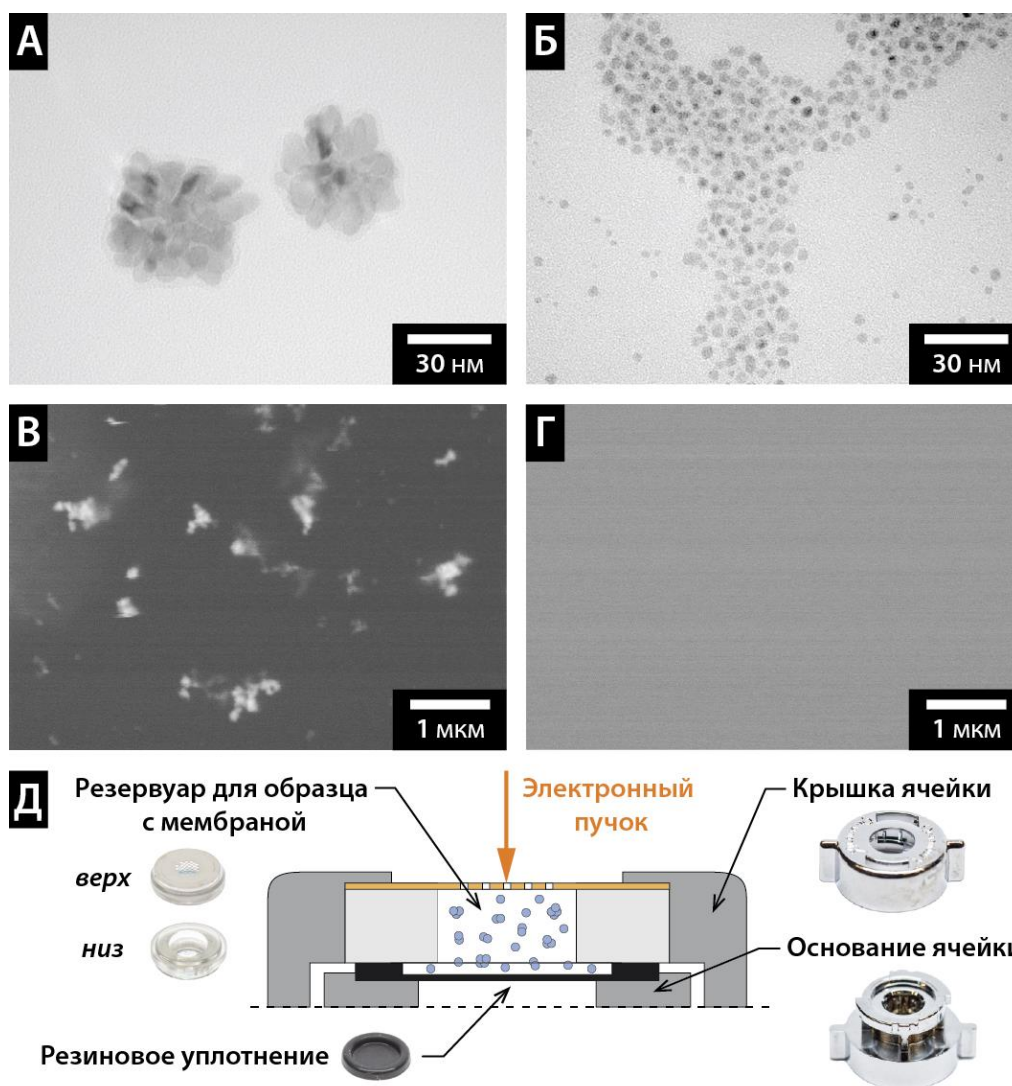
### *1.2. Исследование закономерностей формирования частиц палладия в органических реакционных средах.*

Ещё одним металлом, имеющим огромное значение для металлокомплексного катализа, является палладий. 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. В настоящей работе в качестве модельной соли металла для исследования был выбран  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , являющийся широко используемым источником палладия в лаборатории. В качестве жидкой фазы для проведения реакций были выбраны типичные для металлокомплексного катализа амидные растворители ДМФА и N-метил-2-пирролидон (NMP).

Первичный СЭМ-анализ твёрдой фазы, полученной в результате термической обработки раствора  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в NMP при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , показал, что разложение данного предшественника катализатора в растворе без добавок приводит к образованию крупных частиц металла диаметром порядка  $200 - 500\text{ нм}$ , которые вследствие своего большого размера близки по свойствам к компактному металлу и не могут рассматриваться в качестве потенциально каталитически активной фазы. 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  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Совершенно иная ситуация наблюдалась в присутствии йодбензола – типичного субстрата для реакций Хека, кросс-сочетания и родственных превращений, способного взаимодействовать непосредственно с частицами и комплексами  $\text{Pd}(0)$  на стадии окислительного присоединения. Добавка данного арилгалогенида 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  $20\text{ нм}$ . На основании анализа результатов EXAFS 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. 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.

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 5А и 5Б). В качестве независимого похода для сравнения и оценки достоверности результатов использовалась техника жидкостной электронной микроскопии (Рисунки 5В и 5Г), 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 коммерчески доступной жидкостной ячейке объемом 15 мкл, снабженной проницаемой для электронного пучка мембраной и изолированной от камеры электронного микроскопа за счёт резинового уплотнения (Рисунок 5Д). 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.



**Рисунок 5.** ПЭМ-изображения стабилизированных на углеродной плёнке палладийсодержащих частиц, полученных по реакции между  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и PhI в NMP при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в 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).

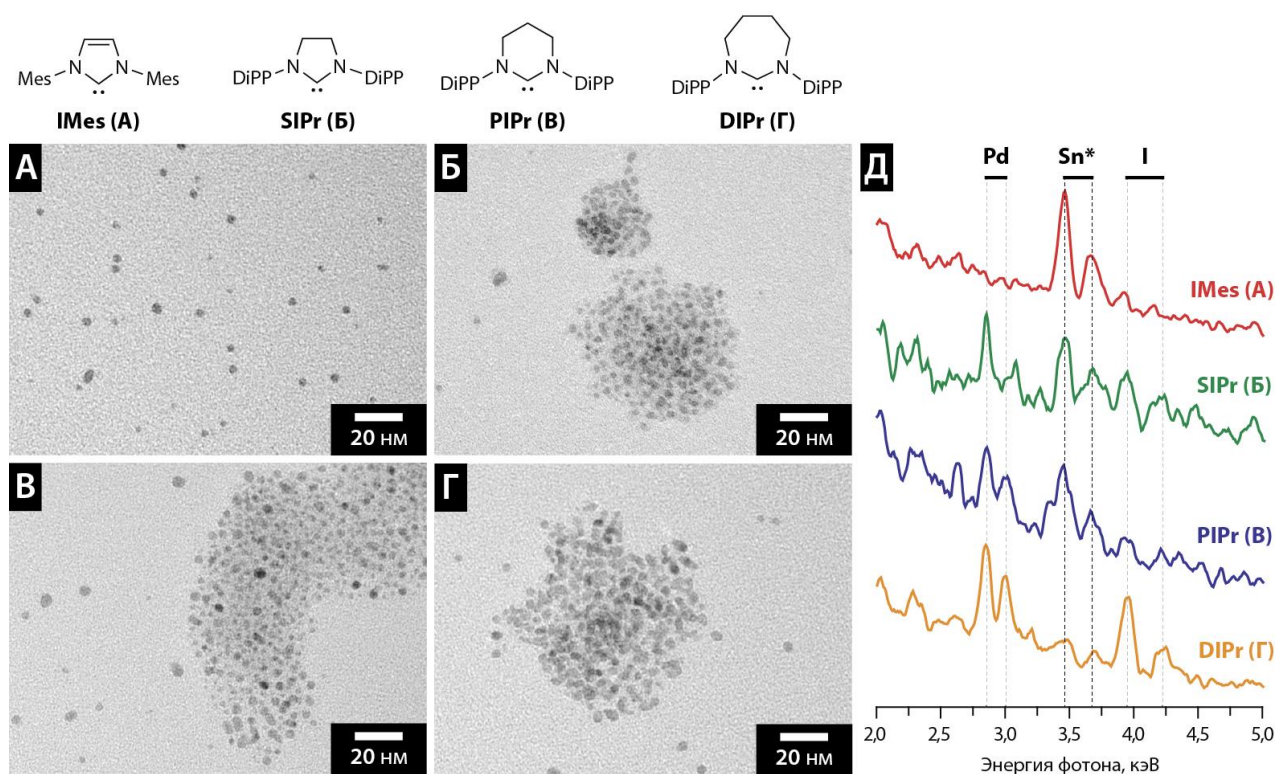
Изучение частиц, полученных по реакции между ацетатом палладия и йодбензолом, после осаждения на углеродную подложку показало, что, несмотря на их сложный химический состав, они являются морфологически однородными и представляют собой плотные агрегаты диаметром  $30 - 40\text{ нм}$  с размером индивидуальных частиц  $5 - 10\text{ нм}$  (Рисунок 5А). Тонкая структура отдельных частиц в пределах разрешения метода – однородная. 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 изолированные частицы даже при достаточно высокой концентрации металла (Рисунок 5Б). 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 5В). 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 5Г).

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 металлосодержащих фаз. Результаты наблюдений хорошо согласуются с литературными данными по палладий-катализируемым превращениям с участием арилиодидов и позволяют получить детализированную картину происходящих процессов как на уровне отдельных молекул, так и на нано/микромасштабе.

Методика обнаружения и анализа металлосодержащих частиц, основанная на твердофазной просвечивающей электронной микроскопии, была использована не только для изучения механизма формирования активной палладиевой фазы в простых смесях на основе Pd(OAc)<sub>2</sub>, но и для наблюдения подобных процессов в ряде более сложных систем, имеющих большое практическое значение, например, в реакционных смесях на основе комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми (ННС) лигандами. Так, было установлено, что в условиях каталитической реакции образования связи С-С (реакция Хека) под действием арилгалогенида (йодбензола) происходит разложение Pd-ННС комплексов с образованием металлических наночастиц через стадии окислительного присоединения и С-ННС восстановительного элиминирования (см. общую схему на Рисунке 7).

Общность закономерностей протекания процессов образования наноразмерной металлосодержащей фазы в результате действия йодбензола на комплексы палладия с ННС-лигандами в растворе была подтверждена в серии экспериментов по исследованию морфологии и элементного состава частиц, полученных по реакции между комплексами (ННС)Pd(1-Ph-η<sup>3</sup>-аллил)Cl (комплексы предоставлены ИНХС РАН), содержащими лиганды различной структуры, и PhI (Рисунок 6). 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 °С. 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 6А-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 проявляли склонность к агрегации, за исключением случая Pd-IMes (Рисунок 6), что, вероятно, объясняется более низкой концентрацией наноразмерной фазы в реакционной смеси.

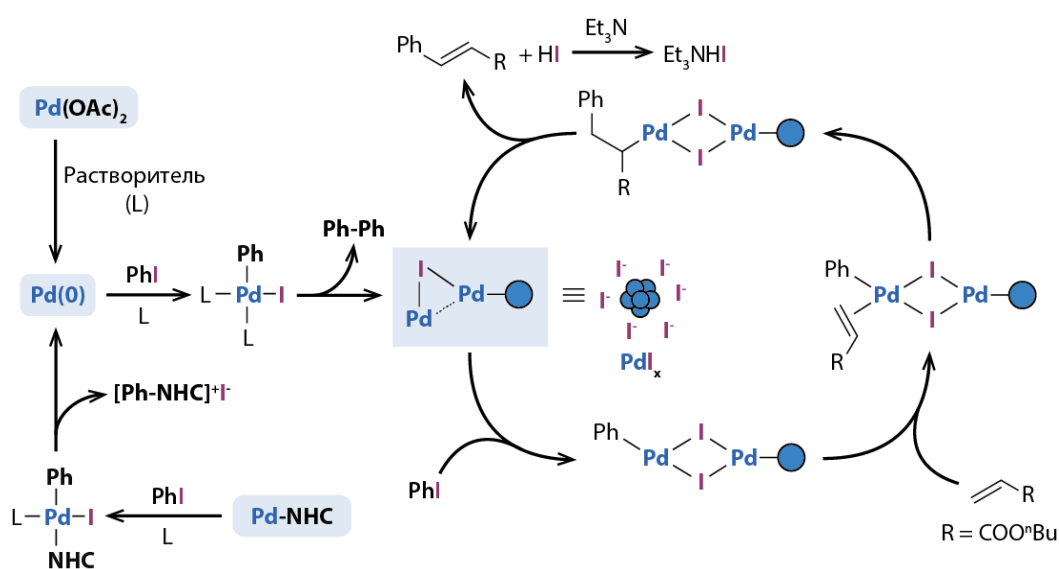


**Рисунок 6.** ПЭМ-изображения палладийсодержащих частиц, осадённых на углеродную подложку из смесей, полученных при обработке комплекса  $(\text{NHC})\text{Pd}(\text{1-Ph-}\eta^3\text{-аллил})\text{Cl}$  йодбензолом в ДМФА при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . NHC = IMes (А), SIPr (Б), PIPr (В) или DIPr (Г). Структуры лигандов см. на рисунке. 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.

Все полученные образцы были дополнительно исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа (Рисунок 6Д) с целью установления элементного состава металлсодержащих 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 и 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 смешанной фазы металл/йодид в результате разложения комплексов палладия в растворе в присутствии йодбензола, что полностью согласуется с предыдущими наблюдениями.

Суммируя всё вышесказанное, можно предложить следующую схему активации простых солей (на примере  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) и карбеновых комплексов палладия при участии йодбензола, а также дальнейших превращений образовавшихся металлсодержащих частиц в ходе каталитической реакции Хека между йодбензолом и н-бутилакрилатом (Рисунок 7). На первой стадии процесса активации происходит восстановление исходного соединения палладия с образованием небольших кластеров или даже отдельных атомов нуль-валентного

металла. В виду высокой лабильности ацетата палладия его восстановление может протекать даже при небольшом нагревании в растворе. Комплексы палладия, содержащие карбеновые (NHC) лиганды восстанавливаются благодаря серии последовательных реакций окислительного присоединения йодбензола и восстановительного элиминирования соответствующей азолиевой соли  $[\text{Ph-NHC}]^+\text{I}^-$ . Частицы 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 PdI<sub>x</sub>, которые, вероятно, дополнительно стабилизированы присутствующими в растворе лигандами, добавками (например, ТБАБ) или же самим растворителем. Формально частицы образовавшейся активной фазы PdI<sub>x</sub> можно представить как координационный полимер, состоящий из фрагментов Pd, PdI (в этом случае предполагается наличие дополнительной связи Pd-Pd) и PdI<sub>2</sub>. 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 PdI<sub>x</sub>. Каталитический цикл для реакции Хека является, по-видимому, традиционным и включает в себя стадии окислительного присоединения арилгалогенида, координации и внедрения алкена, а также β-гидридного элиминирования с образованием целевого продукта и последующим выделением HI (Рисунок 7).



**Рисунок 7.** Пути формирования активной палладийсодержащей фазы из простых солей и NHC-комплексов палладия в присутствии йодбензола, а также дальнейшие превращения образовавшихся частиц в ходе реакции Хека.

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 Pd(0)/Pd(II) в растворе, устанавливающегося под действием реагентов за счёт протекания процессов окислительного присоединения и восстановительного элиминирования; в) наличие в жидкой фазе компонентов для управления агрегативной устойчивостью получаемых дисперсных систем.

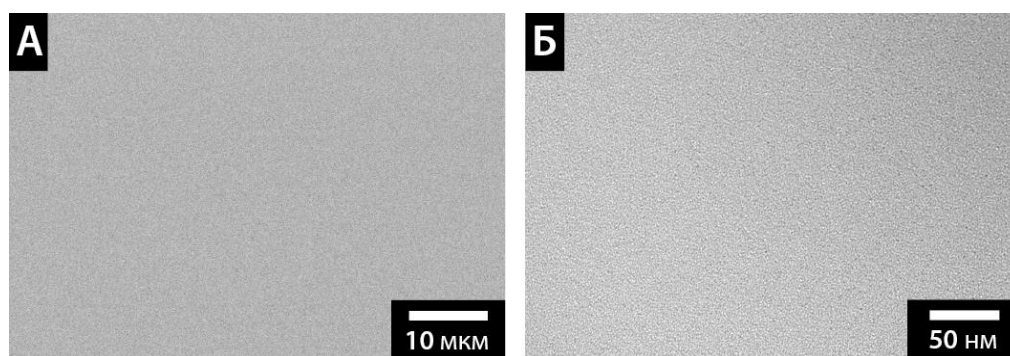
Стоит отметить, что описанный характер динамики металлсодержащих каталитических систем хорошо согласуется с положениями концепции «коктейля»

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. В случае Pd-NHC 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.

### *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 – широко используемых неклассических растворителей, устойчивых в условиях высокого вакуума в качестве среды. Особенности разработанного метода, а также результаты его применения для различных систем на основе ионных жидкостей будут подробно описаны в разделе 3. Настоящий же раздел посвящен исключительно палладиевым каталитическим системам.

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 8).

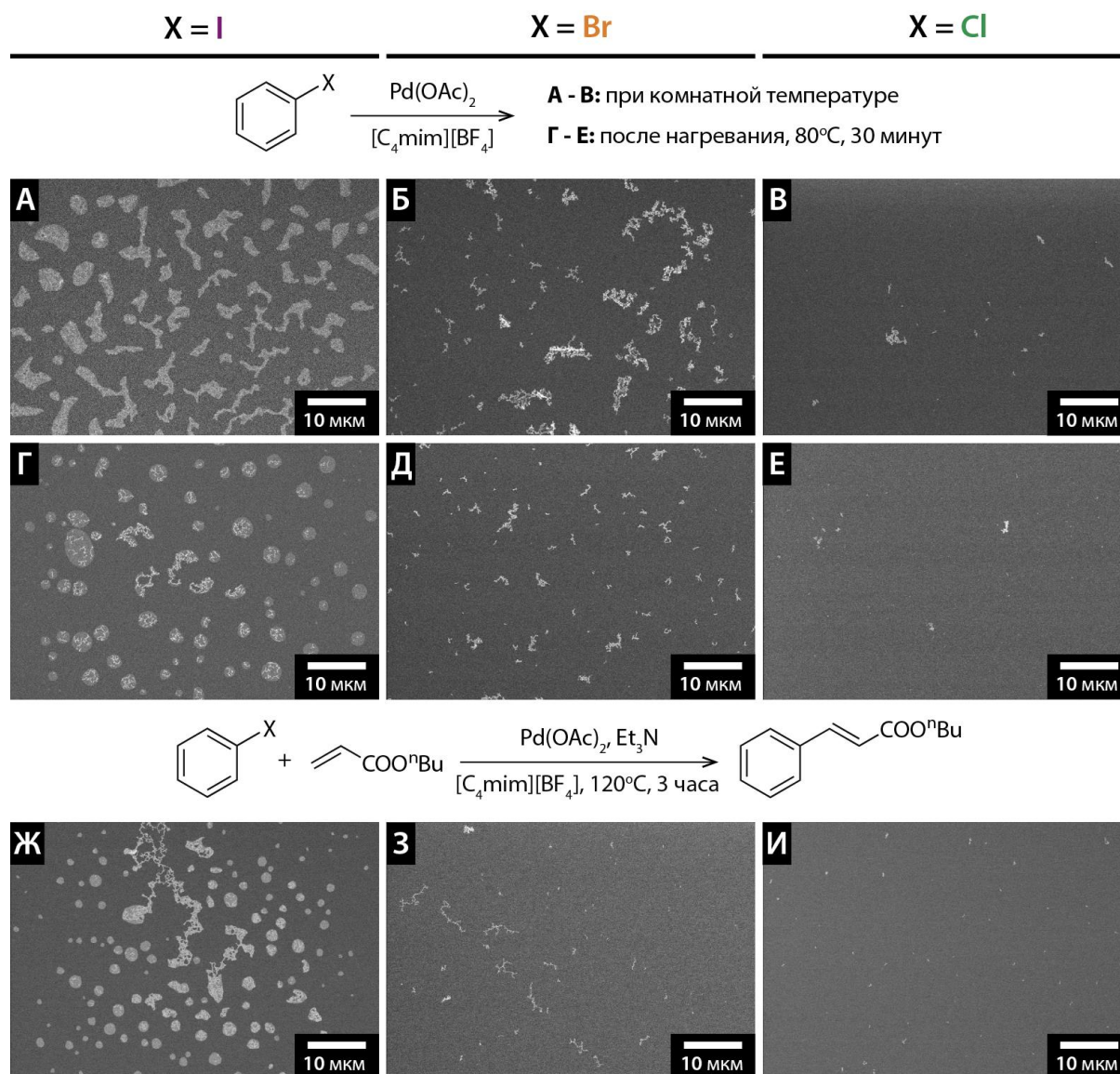


**Рисунок 8.** Типичные СЭМ (А) и ПЭМ (Б) изображения чистой имидазолиевой ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ .

В роли первоначальных модельных систем для изучения методом электронной микроскопии выступали смеси ацетата палладия и  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  с различными простейшими арилгалогенидами – PhI, PhBr и PhCl. При помощи метода сканирующей электронной микроскопии было показано, что растворение смеси  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  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 9А). Нагревание реакционной смеси при 80 °С 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, частиц палладия или его иодидных комплексов (Рисунок 9Г). 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.



**Рисунок 9.** СЭМ-изображения реакционных смесей в ионной жидкости (ИЖ) [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], содержащих PhI, PhBr или PhCl: модельные смеси арилгалогенидов с Pd(OAc)<sub>2</sub> в ИЖ до реакции (А-В) и после нагрева при 80 °С в течение 30 минут (Г-Е), а также соответствующие реакционные смеси для реакции Хека после нагревания при 120 °С в течение 3 часов (Ж-И).

Совершенно иная картина наблюдалась в случае других арилгалогенидов. Бромбензол оказался не способен образовывать жидкие микрокапли в среде на основе [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]. Вместо этого в модельной системе после смешивания реагентов было обнаружено большое количество твердой фазы, представленной агрегатами размером до 10 мкм (Рисунок 9Б).

После нагрева смеси плотность агрегатов уменьшилась, однако признаков образования новой фазы не наблюдалось (Рисунок 9Д). Использование хлорбензола в качестве арилгалогенида привело к практически полному исчезновению микроструктуры обоих образцов реакционной смеси до и после нагревания (Рисунки 9В и 9Е). 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.

Поведение различных арилгалогенидов в ионной жидкости на микроуровне было исследовано также в реакции Хека с *n*-бутилакрилатом. Каталитические превращения проводили в относительно жестких условиях при 120 °С, 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 сканирующей электронной микроскопии показал полную воспроизводимость замеченных ранее структурных закономерностей. Жидкие микрокапли с твердыми включениями были обнаружены исключительно в случае йодбензола (Рисунок 9Ж). В реакционной смеси, содержащей бромбензол, наблюдалось небольшое количество твердой фазы (Рисунок 9З), тогда как смесь на основе хлорбензола была практически гомогенной (Рисунок 9И). 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, коррелирует со склонностью этого вещества к образованию жидких микродоменов, которые, по-видимому, представляют собой сложную каталитически активную фазу.

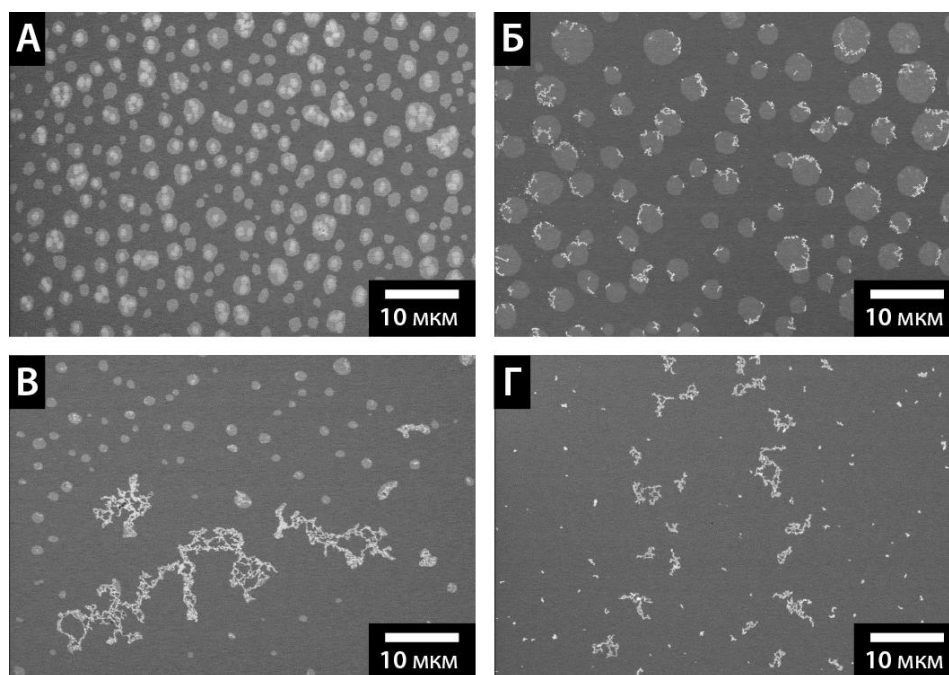
Для количественной оценки содержания микрофазы в каждом образце жидких реакционных смесей площадь, занятая микродоменами или микрочастицами, была отнесена к общей площади СЭМ-изображения (Таблица 1). С целью ускорения процесса обработки данных электронной микроскопии идентификацию микрофазы проводили с использованием полуавтоматического подхода, основанного на алгоритме пороговой сегментации изображения, при которой группы пикселей наиболее высокой яркости были отнесены к микрофазе. Анализ наборов связанных пикселей на бинаризованном изображении позволил очертить границы индивидуальных объектов для последующего расчёта их площади. Полученные данные были усреднены по нескольким участкам для каждого из образцов.

**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<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], ацетата палладия и различных арилгалогенидов.

Смесь	Тип и площадь микрофазы		
	<i>X = I</i>	<i>X = Br</i>	<i>X = Cl</i>
Pd(OAc) <sub>2</sub> и PhX в [C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] до нагрева (Рисунки 9А-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 <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] после нагрева (Рисунки 9Г-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 9Ж-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 выразалось лишь в незначительном отклонении полученных значений площади микродоменов для образцов до и после термической обработки.

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. Соотношение PhI и PhBr варьировалось от 1:20 до 1:2, каталитическую реакцию проводили при 120 °С в ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]. В результате проведённых экспериментов было показано, что добавка йодбензола в систему позволяет активировать бромбензол в реакции Хека в ионной жидкости. Выход продукта в расчёте на бромбензол в смешанных системах составил от 10% (соотношение 1:20) до 85% (соотношение 1:2). Для выявления возможных связей между наблюдаемой реакционной способностью и структурой реакционных смесей на микроуровне все реакционные среды были проанализированы методом жидкофазной СЭМ (Рисунок 10).

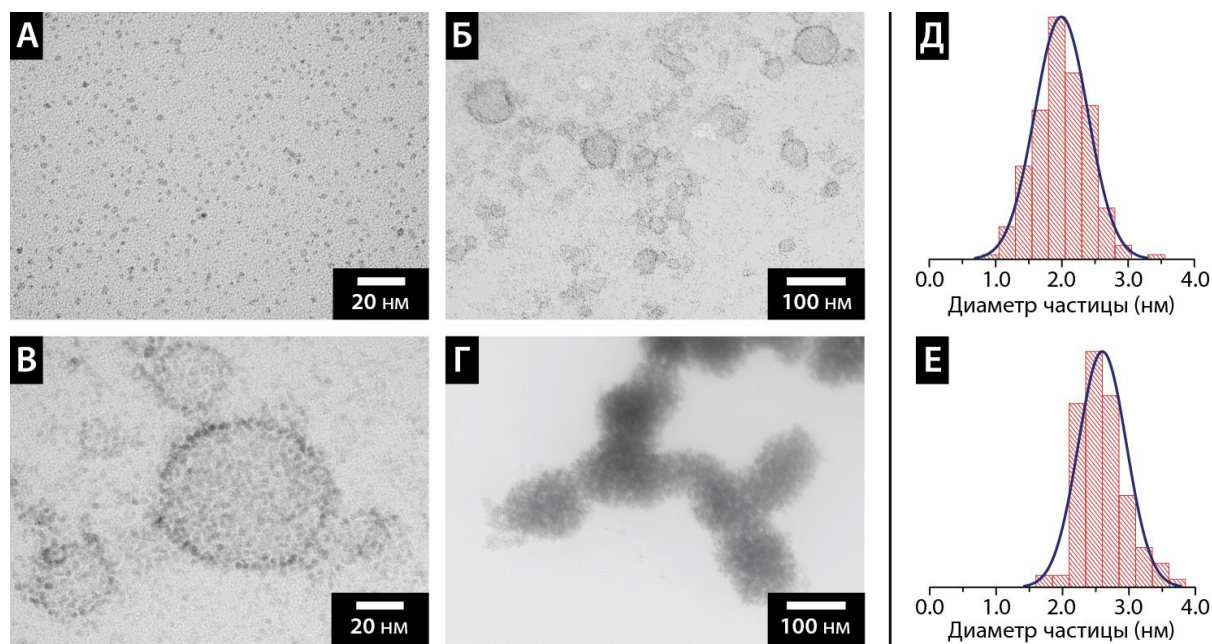


**Рисунок 10.** СЭМ-изображения реакционных смесей для реакции Хека в ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] с использованием смесей йодбензол/бромбензол в соотношении 1:20 (А), 1:10 (Б), 1:5 (В) и 1:2 (Г).

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 10А и 10Б), по мере расходования субстрата в смешанной системе размер капель сначала уменьшался примерно до 1-2 мкм (Рисунок 10В), а затем данный тип морфологии практически полностью исчезал (Рисунок 10Г). Примечательно, что твердые включения в микрокаплях для каталитической системы с наименьшей активностью по отношению к бромбензолу (Рисунок 10А) напоминали по структуре непрореагировавший предшественник катализатора в йодбензоле (см. Рисунок 9А), тогда как в остальных

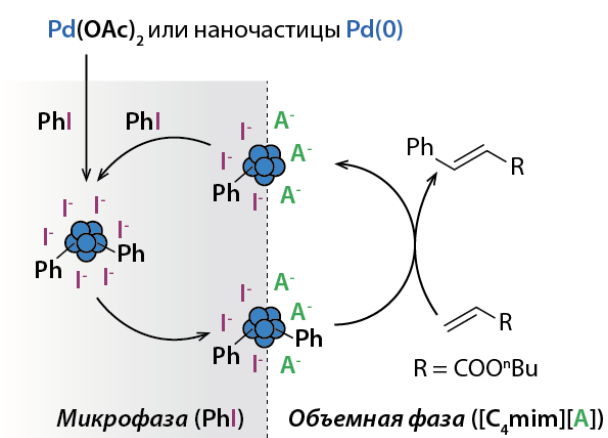
системах наблюдаемые частицы (Рисунки 10Б-Г), по-видимому, соответствовали металлической фазе. Во всех системах, где присутствовала микродоменная структура, твердая фаза была связана с каплями жидкости. Таким образом, можно заключить, что, несмотря на пониженную стабильность микрофаз в смешанных системах 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 10Б).

С целью дополнительного подтверждения результатов СЭМ-наблюдений реакцию между палладием и микрокаплями йодбензола изучали на наноуровне с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 11). Палладий вводили в жидкую фазу в виде наночастиц с использованием метода магнетронного распыления. Металл распыляли из мишени (фольги) непосредственно в ионную жидкость  $[C_4mim][BF_4]$ . Полученные частицы имели относительно небольшой размер 1 – 3 нм и характеризовались полным отсутствием агрегации (Рисунки 11А и 11Д). 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 11Б-В и 11Е). 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 можно, вероятно, 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 °С в течение 1 часа. Вся металлосодержащая фаза после завершения процесса состояла из частиц размером 2 – 3 нм, образующих крупные глобулярные структуры диаметром более 100 нм (Рисунок 11Г).



**Рисунок 11.** ПЭМ-изображения частиц палладия в среде  $[C_4mim][BF_4]$  до обработки йодбензолом (А), а также после реакции с йодбензолом при комнатной температуре (Б, В) и при 100 °С (Г). Гистограммы распределения диаметров частиц палладия в ИЖ до (Д) и после (Е) реакции с йодбензолом при комнатной температуре.

В результате наблюдений, проведённых 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 12).



**Рисунок 12.** Обобщённая схема превращений палладийсодержащих частиц в микроструктурированной реакционной смеси для реакции Хека в среде ионной жидкости ( $A = BF_4$ ).

Дополнительная серия экспериментов с участием различных арилгалогенидов была проведена с целью определения степени влияния электронной структуры молекул субстрата на наблюдаемую реакционную способность. Оказалось, что, в целом, вне зависимости от природы заместителя в ароматическом кольце реакционная способность арилгалогенида определяется только природой галогена. Использование арилиодидов с различными заместителями (*m*- $CH_3$ , *n*- $OCH_3$ , *n*- $CF_3$ , *n*- $NO_2$ ) приводило к образованию соответствующего циннамата с выходом от 96 до 99%. В случае арилбромидов выход продукта находился в диапазоне 27-66% для субстратов, содержащих *n*- $CH_3$ -, *o*- $OCH_3$ -, *m,m*- $(CF_3)_2$  и *n*- $NO_2$ -заместители. Морфология реакционных сред варьировалась от небольших твердых агрегатов до крупных жидких капель.

Комплексное исследование, проведённое при помощи электронной микроскопии и ряда спектроскопических методов, 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

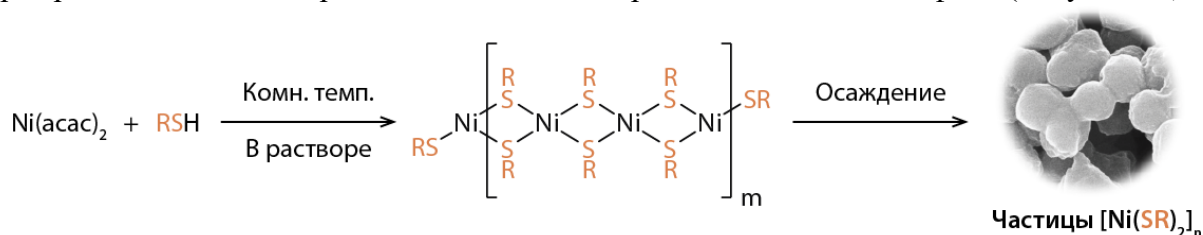
арилгалогенида может проявляться и на микроуровне, благодаря формированию в реакционной среде сложной металлсодержащей фазы, представляющей собой жидкие обогащенные субстратом микрокапли, которые способны концентрировать и стабилизировать каталитически активные палладиевые частицы.

## 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. Перенос изученных закономерностей на реакции образования связей углерод-гетероатом, в частности углерод-сера, зачастую используется в научной литературе для описания природы каталитически активных частиц. Тем не менее, стоит отметить, 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. 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 анализа были изучены свойства серасодержащих координационных полимеров – тиолятов никеля и меди, и была установлена их роль в реакциях кросс-сочетания углерод-сера.

### 2.1. Синтез частиц тиолятов никеля, изучение их строения и термической устойчивости.

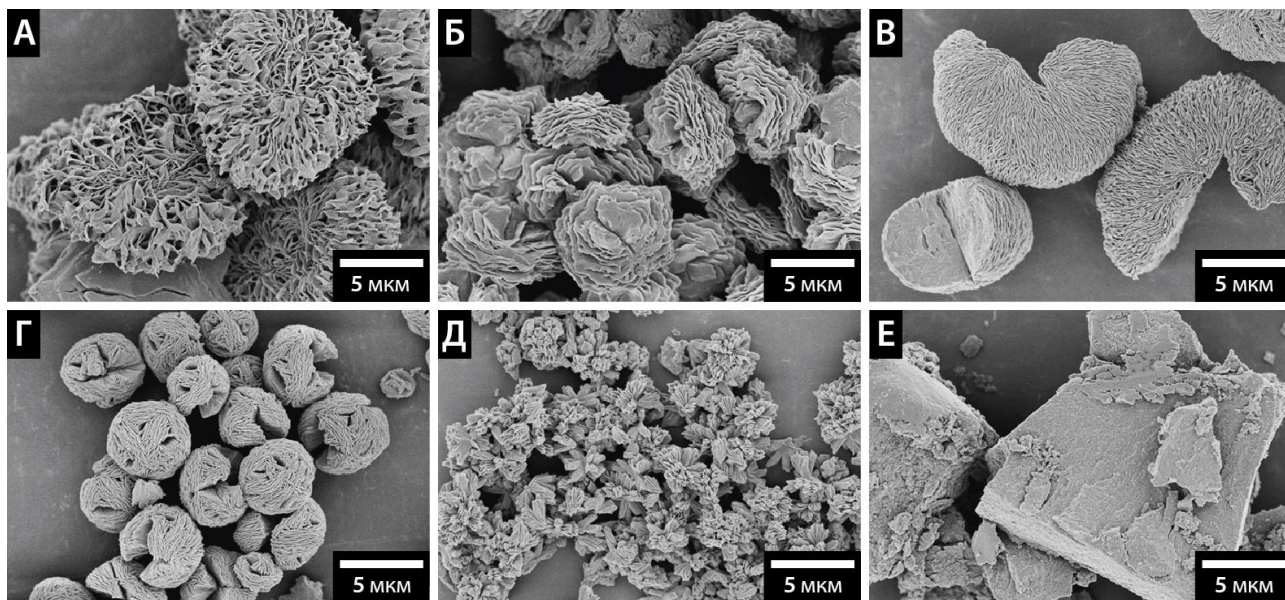
Все использованные в работе тиоляты никеля (если не оговорено отдельно) были синтезированы по реакции обмена между ацетилацетонатом никеля и соответствующим тиолом в растворе. Реакции протекали при комнатной температуре и проходили в два основных этапа: а) мгновенное замещение ацетилацетонатных лигандов при добавлении тиола к раствору никелевого предшественника с образованием растворимых тиолятных комплексов; б) относительно медленное (обычно от нескольких минут до нескольких дней) формирование частиц координационных полимеров в виде отдельной фазы (Рисунок 13).



**Рисунок 13.** 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. Реакция, как со стехиометрическим количеством тиола, так и с его избытком в хлористом метиле приводела 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 такое соотношение обеспечивало запас по концентрации реагента в случае тиолов, менее склонных к реакции замещения. Помимо хлористого метилена, в модельной реакции были успешно использованы и другие растворители. Частицы тиолята никеля были получены с выходом 57-82% в 1,2-дихлорэтане, хлороформе, тетрагидрофуране, этилацетате, метаноле и толуоле. Низкую эффективность (выход менее 40%), в свою очередь продемонстрировали ДМФА, ДМСО и ацетонитрил. Ещё одним важным аспектом выбора растворителя для данного превращения является желаемый тип морфологии частиц координационного полимера (Рисунок 14).



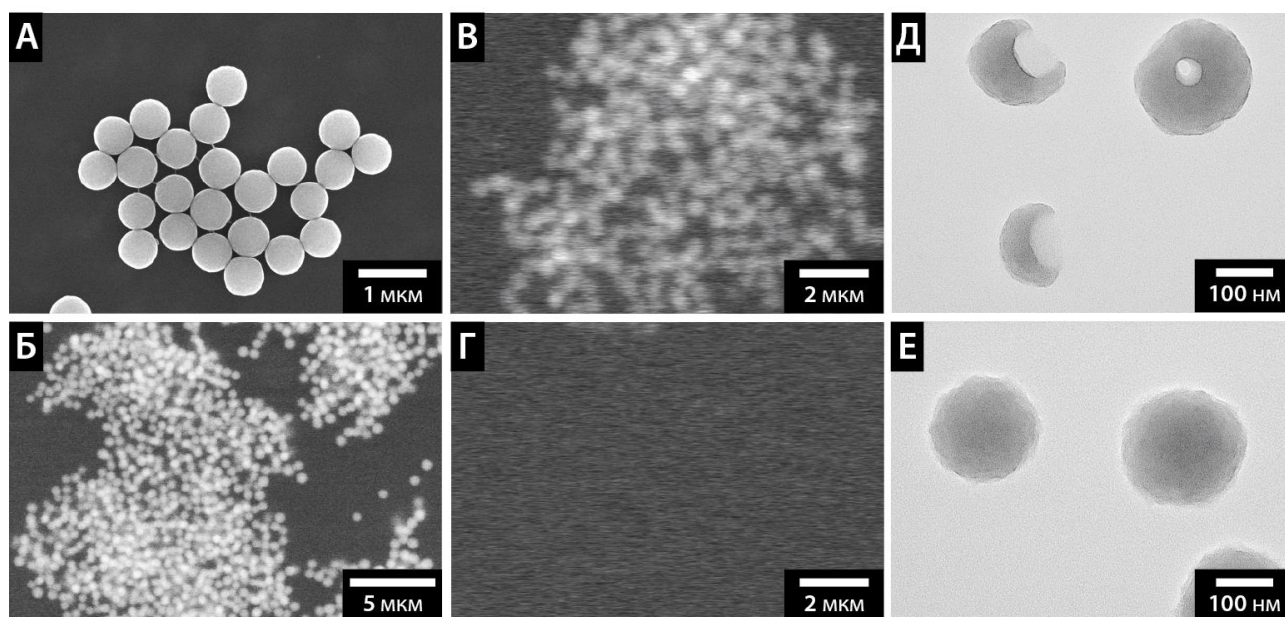
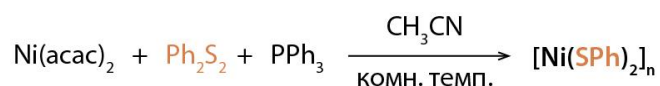
**Рисунок 14.** СЭМ-изображения частиц  $[\text{Ni}(\text{Sn}-\text{ClC}_6\text{H}_4)_2]_n$ , полученных в хлористом метилене (А), хлороформе (Б), 1,2-дихлорэтане (В), тетрагидрофуране (Г), ДМСО (Д) и метаноле (Е).

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 метилене (Рисунок 14А), а также формировали стопки в виде двояковогнутых (Рисунок 14Б) или всевозможных (Рисунок 14В) структур в хлороформе и 1,2-дихлорметане, соответственно. Сферические частицы с аналогичной иерархической структурой были получены и в тетрагидрофуране (Рисунок 14Г). 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 14Д). Частицы, полученные в метаноле, не обладали выраженной морфологией, а границы структурных элементов не были различимы на микрофотографиях (Рисунок 14Е).

На основании результатов СЭМ было сделано предположение о том, что образование характерных плоских листов на стадии роста частиц, вероятно, свидетельствовало о плоскоквадратном окружении никелевых центров в получаемом полимерном комплексе. Данное предположение было подтверждено при помощи метода рентгеноабсорбционной спектроскопии. В качестве объектов исследования были выбраны незамещённый тиофенолят никеля, а также тиоляты никеля, содержащие *para*-бром, *meta*-фтор или *ortho*-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 метилене *para*-метил замещённый тиолят никеля после осаждения его из реакционной смеси избытком ацетона. Электронную структуру образцов изучали на К-крае

никеля. Выраженное расщепление основной линии поглощения («белой» линии) для всех исследованных тиолятов, кроме *para*-метил замещённого, свидетельствовало о наличии в структуре Ni<sup>2+</sup> центров, имеющих плоскоквадратное координационное окружение. 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. В случае *para*-метил замещённого тиолята никеля, не склонного к формированию полимера, появление интенсивной нерасщеплённой основной линии поглощения в XANES спектре свидетельствовало о наличии значительного количества никелевых центров с неплоским окружением. Результаты анализа методом EXAFS указывали на преимущественное формирование двух типов координационного окружения: Ni-S с величиной межатомного расстояния 2,19 – 2,23 Å и Ni-N (для *орто*-аминозамещённого тиолята никеля) с величиной межатомного расстояния 1,98 Å.

Помимо различных тиолов, в реакции получения координационных полимеров в качестве источника серасодержащих лигандов был также использован дифенилдисульфид. В ходе экспериментов было установлено, что дифенилдисульфид реагирует с ацетилацетонатом никеля в присутствии трифенилфосфина в качестве мягкого восстановителя с образованием целевого тиофенолята никеля (Рисунок 15).



**Рисунок 15.** 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).

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 15А). Образование частиц упорядоченной формы было вызвано изменением механизма образования координационного полимера по сравнению с описанной ранее реакцией с тиолом. Это изменение заключалось в значительном уменьшении скорости образования растворимых тиолятных комплексов на первой стадии процесса из-за необходимости вовлечения в процесс дополнительной молекулы-активатора –



трифенилфосфина. 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 5Д). 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 15Б). 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 15В и 15Г), предположительно, с образованием мооядерных фосфиновых комплексов.

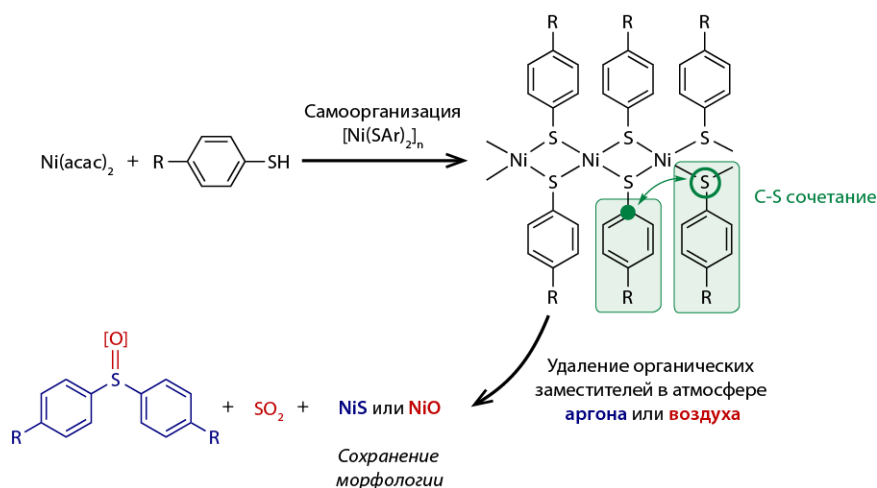
Для того чтобы преодолеть имеющиеся ограничения, был использован метод осаждения частиц из реакционной смеси на углеродную подложку, который ранее был использован для исследования наночастиц металлов в растворе. При помощи просвечивающей электронной микроскопии была успешно осуществлена визуализация морфологии частиц тиофенолята никеля на различных этапах роста (Рисунки 15Д и 15Е). 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.

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 её практическая значимость 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 °С в инертной атмосфере. Разложение незамещённого тиофенолята никеля протекало при относительно низкой температуре, а наибольшая скорость потери массы порядка 40% в минуту наблюдалась при температуре 273 °С. Первая производная ТГА кривой в этом случае содержала лишь один узкий симметричный пик. В случае тиолятов никеля, содержащих заместители в ароматическом кольце, наблюдалось увеличение температуры разложения (в отдельных случаях до 750 °С) и появление серии дополнительных пиков на ДТГ-кривых. На основании данных ТГА в качестве объектов для дальнейшего изучения были выбраны тиофенолят никеля и *пара*-хлортиофенолят никеля ввиду больших скоростей и низких температур их разложения, а также предполагаемой простоты механизма процесса (единственный пик на ДТГ-кривых).

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 °С, что тем не менее позволило пронаблюдать желаемую динамику, вероятно, благодаря постоянному удалению летучих продуктов из зоны реакции вакуумными насосами 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 определённой морфологии.

На примере *para*-хлор замещённого тиофенолята никеля, имеющего сетчатую морфологию, было также показано, что иерархическая структура тиолята сохраняется при разложении, как в инертной, так и в окислительной атмосфере. Анализ электронного состояния атомов никеля в полученных образцах при помощи РФЭС позволил определить, что основными никельсодержащими фазами, образующимися при термическом разложении тиолятов в атмосфере аргона и воздуха, являются сульфид и оксид никеля(II), соответственно. 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 16). Дополнительно для реакции в инертной атмосфере было проведено исследование органических продуктов реакции при помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС), которое показало, что процесс термического разложения тиолятов никеля проходит достаточно селективно. Основным путём распада при этом является реакция C-S сочетания с образованием симметричного диарилсульфида.

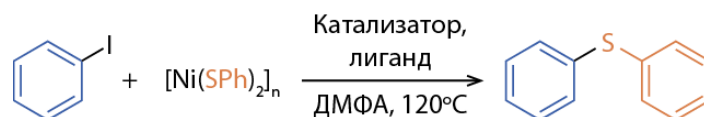


**Рисунок 16.** Общая схема получения структурированных никельсодержащих наноматериалов по реакции твердофазного C-S сочетания с участием тиолятов никеля.

С целью установления влияния среды (растворителя, а также растворённых субстратов и добавок) на характер превращения органических фрагментов в лигандном окружении серасодержащих координационных полимеров, синтезированные тиоляты никеля были использованы в качестве реагентов в жидкофазном C-S кросс-сочетании.

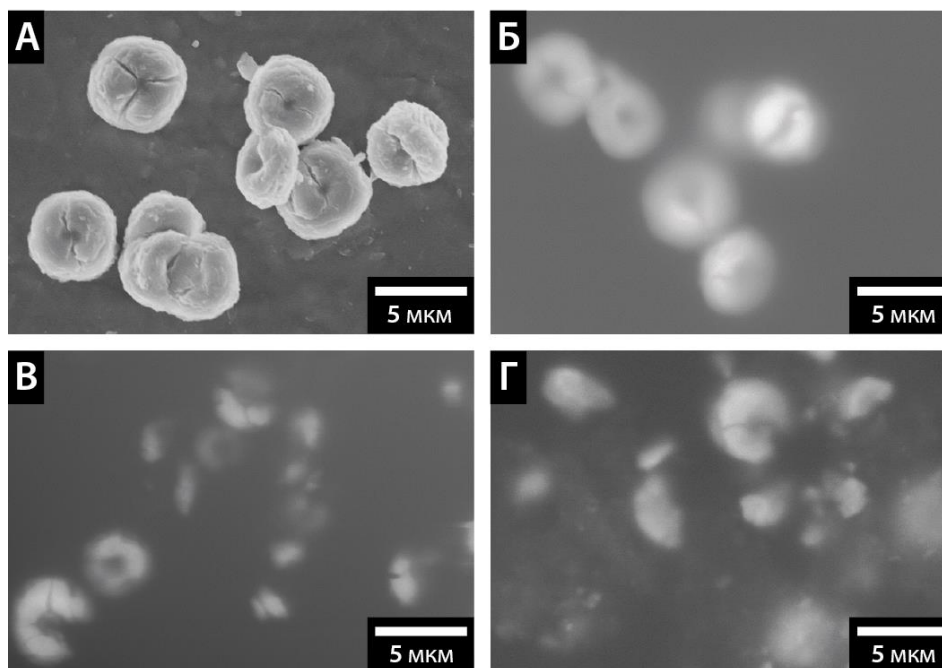
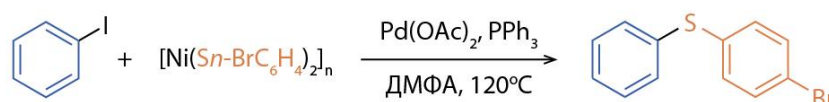
## 2.2. Применение тиолятов никеля в качестве доноров тиоарильных групп в реакции C-S кросс-сочетания.

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 (Рисунок 17).



**Рисунок 17.** Модельная реакция C-S сочетания с участием тиофенолята никеля.

Реакция проводилась как в отсутствии добавок, так и присутствии трифенилфосфина,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (в т.ч. с добавкой  $\text{PPh}_3$ ),  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (в т.ч. с добавкой  $\text{PPh}_3$ ) и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (в т.ч. с добавкой  $\text{PPh}_3$  или ТМЭДА). Наибольший выход целевого дифенилсульфида (до 99%) был получен с использованием добавки  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  (5/20 моль%). Данная система была выбрана для дальнейшего изучения при помощи комплекса физико-химических методов, в частности метода жидкофазной электронной микроскопии (Рисунок 18). Наблюдение эволюции морфологии тиолята никеля осуществляли с использованием жидкофазной сканирующей электронной микроскопии в описанной ранее жидкостной микроячейке (Рисунок 5Д). В качестве объекта для исследования был взят *para*-бромзамещённый тиолят никеля, поскольку он характеризовался относительно большим размером частиц и специфической морфологией.

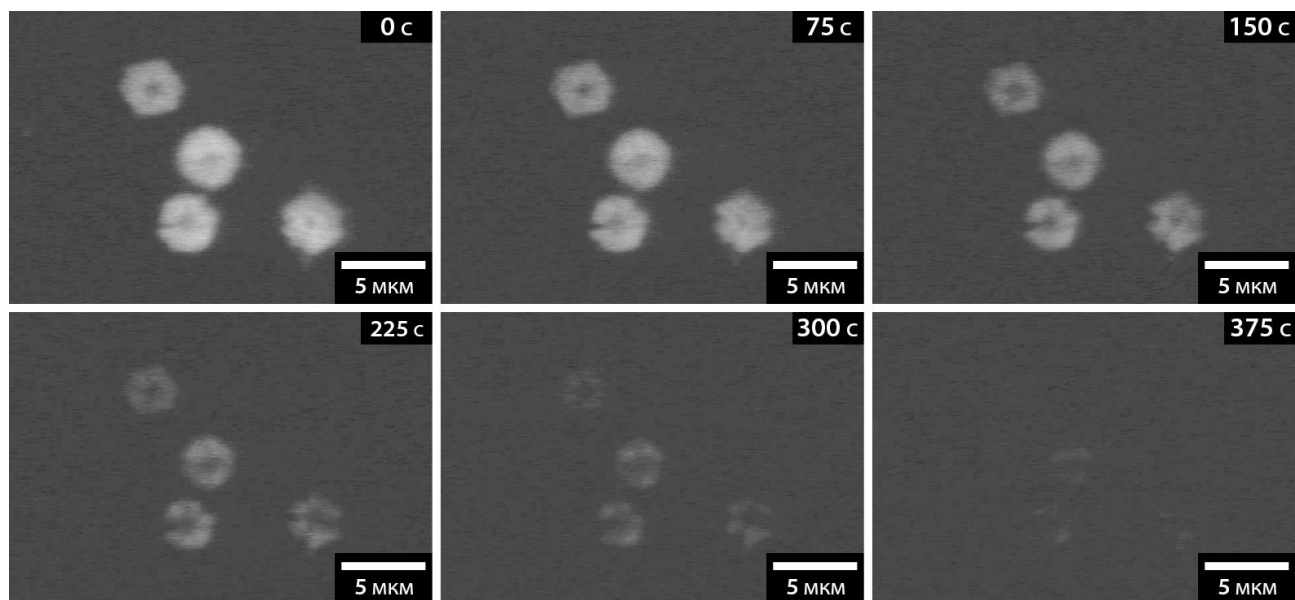


**Рисунок 18.** СЭМ-изображения *para*-бромзамещённого тиолята никеля в твёрдой фазе (А) и в жидкой среде (Б). СЭМ-изображения реакционной смеси после 45 минут (В) и 2 часов (Г) нагревания.

Частицы данного соединения имели форму двояковогнутых дисков с некоторым количеством трещин на поверхности, являющихся, по всей вероятности, границами отдельных листов тиолята (Рисунок 18А). 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 18Б). Исследование морфологии образцов реакционных смесей, отобранных через 45 минут и через 2 часа после начала реакции между йодбензолом и *para*-бромзамещённым тиолятом никеля в присутствии ацетата палладия и трифенилфосфина, позволило изучить характер разрушения частиц в ходе каталитического процесса (Рисунки 18В и 18Г). Частицы тиолята никеля растворялись в ходе реакции не равномерно, а распадались на небольшие субъединицы размером 1 – 2 мкм. 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 фрагментации частиц.

Выводы, сделанные на основании статических наблюдений, были в дальнейшем подтверждены в ходе динамических жидкостных СЭМ-экспериментов (Рисунок 19). 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 отсутствие и в присутствии йодбензола. Неустойчивый к действию электронного пучка трифенилфосфин был заменён на 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppre). 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  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppre}$  за 4 часа составил 35%, что указывало на допустимость использования выбранных условий наблюдения. Наблюдение методом СЭМ в динамике показало, что раствор ацетата палладия и dppre в этаноле реагирует с частицами тиолята никеля, что приводит к растворению последних в течение 6 – 7 минут (Рисунок 19). В то же время, облучение реакционной смеси электронным пучком в течение достаточно длительного времени не приводило к возникновению видимых побочных радиолитических процессов.

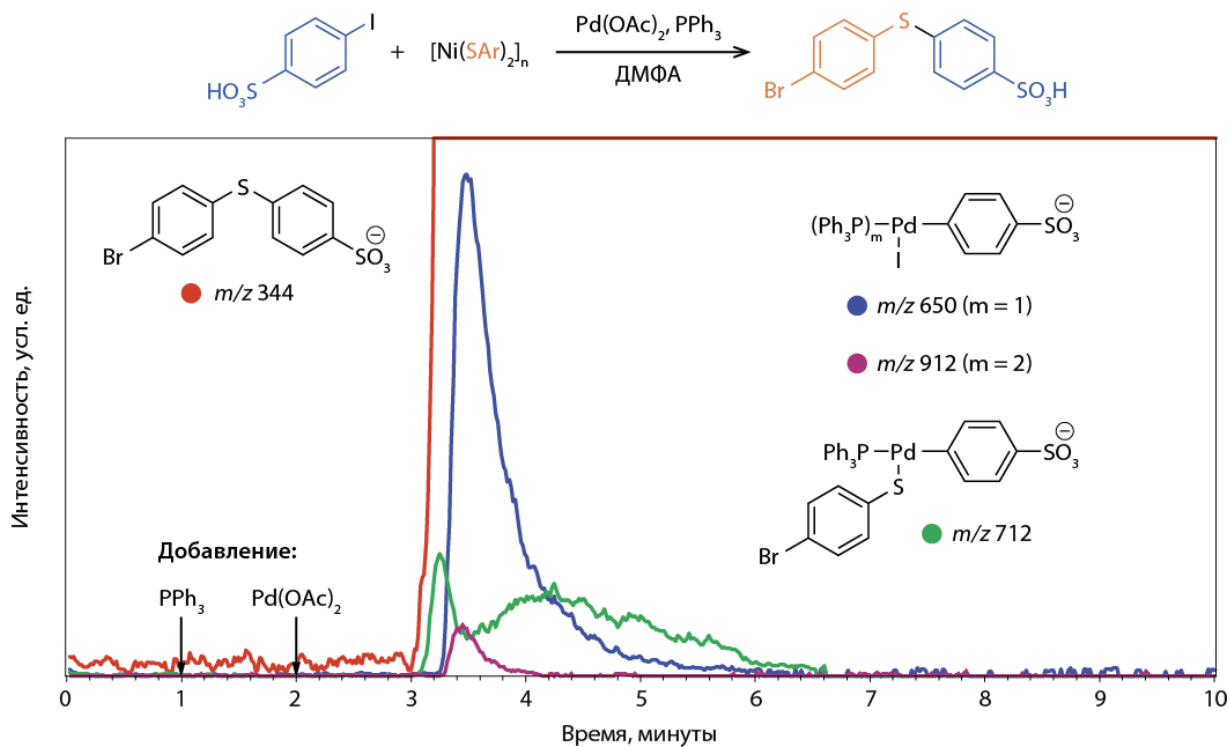


**Рисунок 19.** Стоп-кадры из видео процесса растворения частиц *para*-бромзамещённого тиолята никеля в условиях СЭМ-наблюдения в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppre}$ .

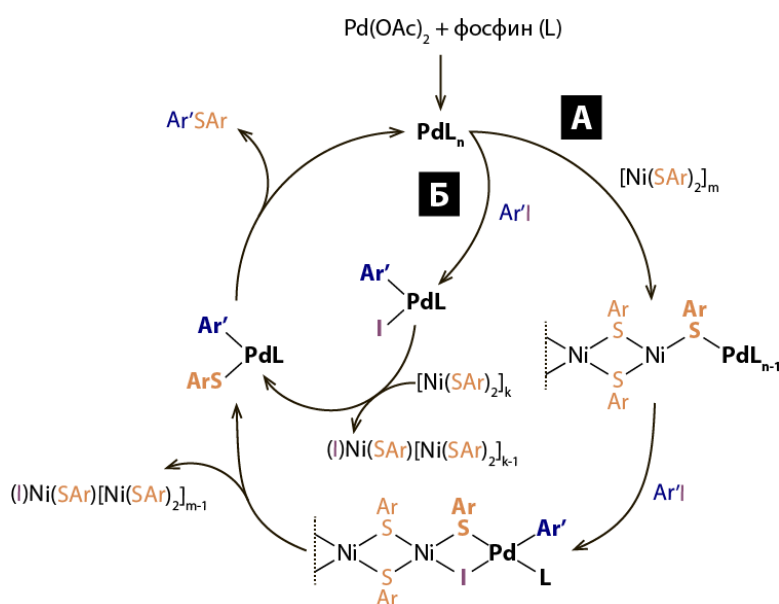
В начале целевого процесса наблюдался рост трещин, уходящих от поверхности к центру частиц, размер наблюдаемых объектов при этом практически не изменялся. На следующем этапе растворения за счет продолжающегося увеличения размера дефектов происходило отщепление небольших фрагментов, площадь которых составляла 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 йодбензола в системе наблюдалось значительное увеличение скорости процесса растворения. 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 (радиолитическое или же термическое) способствовало значительному ускорению процесса по сравнению с реакцией, проведённой с использованием классических методик органического синтеза, однако сопоставление данных *in situ* СЭМ-эксперимента (Рисунок 19) с данными, полученными в экспериментах с пробоотбором (Рисунки 18В и 18Г), позволило исключить возможные ошибки при интерпретации результатов.

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 высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС). Дополнительное повышение чувствительности метода достигалось с использованием в качестве одного из реагентов для кросс-сочетания арилгалогенида, содержащего в своей структуре легко ионизирующуюся сульфокислотную группу, исследование при этом проводилось в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов. Реакционную смесь, содержащую арилгалогенид и *para*-бромзамещённый тиолят никеля, перемешивали при 120 °С 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 20).



**Рисунок 20.** 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.



**Рисунок 21.** Сравнение гетерогенного (А) и гомогенного (Б) пути реакции палладий-катализируемого C-S кросс-сочетания с участием тиолятов никеля в качестве источников SAr-групп.

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 зарегистрированы 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 указывало, вероятно, на сосуществование в системе двух режимов протекания процесса – непосредственно в растворе и на границе раздела фаз (Рисунок 21). 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 21, 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 21, путь Б). Таким образом, на молекулярном уровне был изучен механизм разрушения частиц  $[Ni(SAr)_2]_n$  и предложены два пути протекания реакции C-S сочетания.

На следующем этапе работы была проведена серия превращений с участием различных субстратов. В реакции использовались арилиодиды, арилбромиды и арилхлориды, а также тиоляты никеля, различающиеся, как по молекулярной структуре, так и по морфологии. На примере реакции тиолятов никеля с йодбензолом была проведена не только оценка общего выхода продукта, но и осуществлены кинетические измерения. В результате было показано, что 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. 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 тиолята никеля с малым (субмикронным) размером частиц. Использование ацетата никеля в качестве исходной соли и метанола в качестве растворителя в реакции синтеза координационных полимеров позволило получить *para*-хлор- и *para*-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 *para*-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.

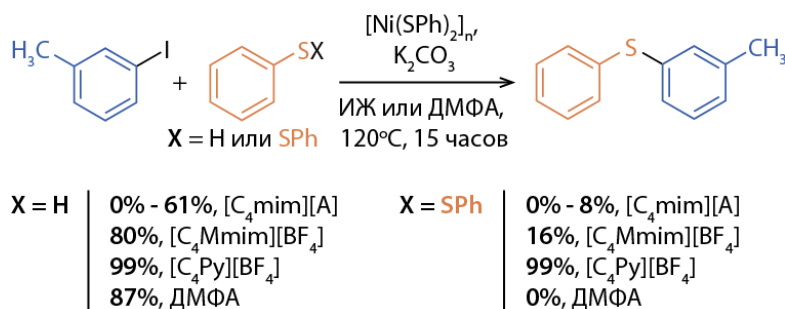
Реакция между йодбензолом и тиолятами с различными ароматическими и алифатическими заместителями, проведённая без промежуточного отбора проб, приводила к образованию целевого сульфида с выходами 67 – 99%, в большинстве случаев выход продукта превышал 90%. Удалённые незащищённые *para*-гидрокси- и *para*-амино-группы в тиолятах не оказывали существенного влияния на результат реакции: соответствующие диарилсульфиды образовывались с выходами 99% и 93%, соответственно. 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. 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, 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.

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 микрочаеек.

### 2.3. 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 (Рисунок 22). 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 (BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, Cl, OTf, OAc) не позволило достичь высокой активности каталитической системы. Реакция в относительно стабильных ИЖ с фторированными анионами (BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>) приводила к образованию диарилсульфида с удовлетворительным выходом 61% только в случае сочетания с PhSH в [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], 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% (A = Cl, OTf, OAc). 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.



**Рисунок 22.** Реакции C-S кросс-сочетания в среде ДМФА и различных ионных жидкостей (A = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, Cl, OTf, OAc), катализируемые тиофенолятом никеля.

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 и до 16% в случае применения Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> в качестве серасодержащего субстрата. Реакция протекала с практически количественным выходом (99%) для обоих сераорганических соединений при использовании пиридиниевой ионной жидкости вместо имидазолиевой. Следует отметить, что в классическом растворителе – ДМФА C-S кросс-сочетание с тиофенолом позволило получить целевой продукт с выходом 87%, однако при использовании в качестве субстрата Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> данная каталитическая система оказалась неэффективна. 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 мономерных комплексов с NHC-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. С целью 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 и просвечивающей электронной микроскопии.

Тиофенолят никеля нагревали в среде пиридиниевой ионной жидкости  $[C_4Py][BF_4]$  при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  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 2, №1), аналогичный результат реакции наблюдался и в случае использования добавки арилгалогенида (Таблица 2, №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 2, №3). Предполагаемое формирование активных центров  $Ni(0)$  в присутствии карбоната калия было ключевым этапом активации исходного соединения никеля для реакции C-S кросс-сочетания. В четырёхкомпонентной системе, содержащей тиофенолят никеля, ионную жидкость, арилгалогенид и  $K_2CO_3$  наблюдалось образование несимметричного *мета*-толил(фенил)сульфида в качестве основного продукта, при этом также наблюдалось образование минорных количеств  $Ph_2S$  по описанному выше механизму (Таблица 2, №4).

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. Непрореагировавшие частицы  $[Ni(SPh)_2]_n$  находились в реакционной смеси в виде плотных агрегатов размером порядка  $0,5 - 1$  мкм. Разложение тиофенолята никеля в присутствии карбоната калия приводило к заметному уменьшению их размеров до  $200 - 500$  нм. 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.

**Таблица 2.** Анализ модельных реакционных смесей на основе тиофенолята никеля и пиридиниевой ионной жидкости методом ГХ-МС. Условия реакции:  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 15 часов. Обозначения: «+» – основной продукт, «±» – минорный продукт, «-» – продукт не зарегистрирован.

№	Состав смеси, ИЖ = $[C_4Py][BF_4]$	Наличие продукта (ГХ-МС)		
		(3-Tol)SPh	$Ph_2S$	$Ph_2S_2$
1	$[Ni(SPh)_2]_n$ + ИЖ	–	–	–
2	$[Ni(SPh)_2]_n$ + ИЖ + (3-Tol)I	–	–	–
3	$[Ni(SPh)_2]_n$ + ИЖ + $K_2CO_3$	–	+	–
4	$[Ni(SPh)_2]_n$ + ИЖ + (3-Tol)I + $K_2CO_3$	+	±	–

Предполагаемая высокая реакционная способность активных никелевых центров не позволила наблюдать образование новой металлсодержащей фазы в ходе реакции, поэтому для дальнейших экспериментов был выбран другой комплекс с сераорганическими лигандами – тиофенолят меди(I). Поведение  $[\text{CuSPh}]_n$ , синтезированного из  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и тиофенола, изучалась в четырёх модельных системах, аналогичных таковым для тиофенолята никеля. Состав продуктов реакции также анализировали при помощи ГХ-МС (Таблица 3), а морфологию реакционных смесей исследовали при помощи ПЭМ в ионной жидкости (Рисунок 23).

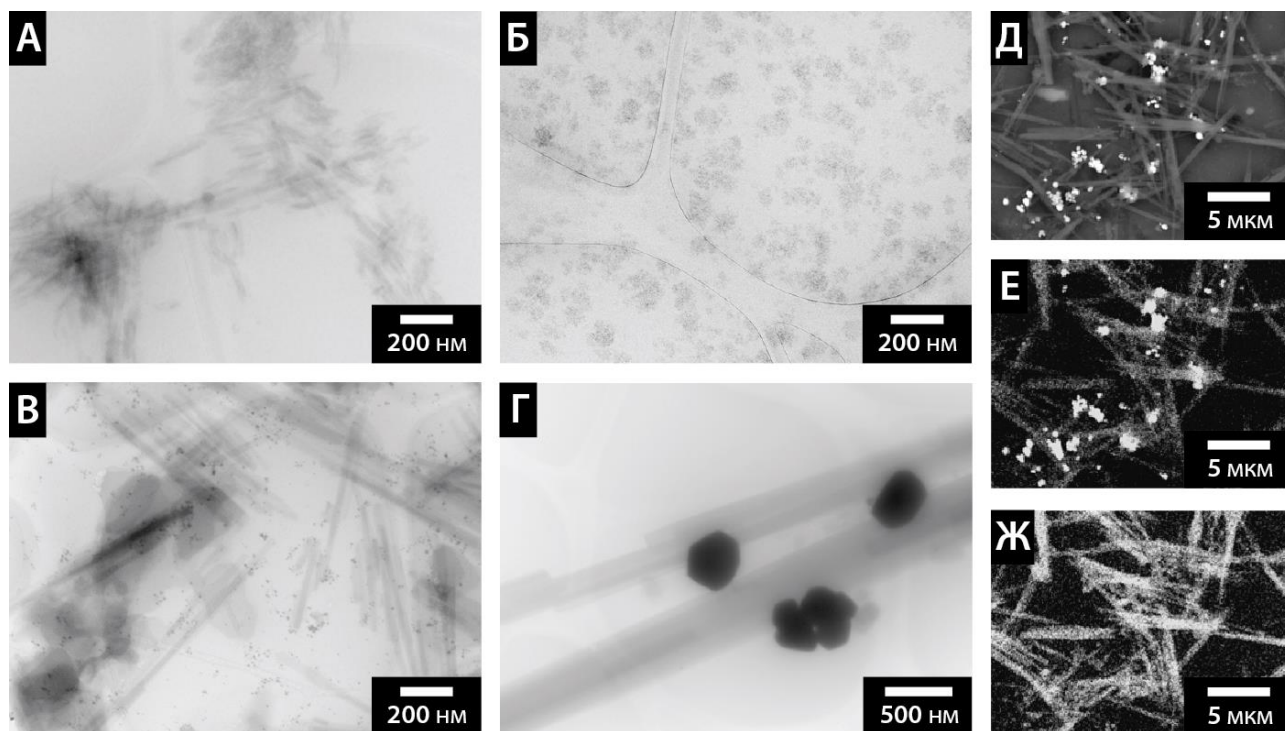
**Таблица 3.** Анализ модельных реакционных смесей на основе тиофенолята меди и пиридиниевой ионной жидкости методом ГХ-МС. Условия реакции: 120 °С, 15 часов. Обозначения: «+» – основной продукт, «-» – продукт не зарегистрирован.

№	Состав смеси, ИЖ = $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$	Наличие продукта (ГХ-МС)		
		(3-Tol)SPh	$\text{Ph}_2\text{S}$	$\text{Ph}_2\text{S}_2$
1	$[\text{CuSPh}]_n + \text{ИЖ}$	–	–	+
2	$[\text{CuSPh}]_n + \text{ИЖ} + \text{K}_2\text{CO}_3$	–	–	–
3	$[\text{CuSPh}]_n + \text{ИЖ} + (3\text{-Tol})\text{I}$	+	–	–
4	$[\text{CuSPh}]_n + \text{ИЖ} + (3\text{-Tol})\text{I} + \text{K}_2\text{CO}_3$	+	–	–

В результате исследования состава органических продуктов реакций установлено, что тиофенолят меди гораздо более склонен к разложению в среде ионной жидкости, чем тиофенолят никеля. Нагревание  $[\text{CuSPh}]_n$  в пиридиниевой ионной жидкости приводит к появлению в реакционной смеси дифенилдисульфида – продукта окисления/сочетания тиофенолятных лигандов (Таблица 3, №1). Примечательно, что использование добавки карбоната калия привело к полному исчезновению продуктов реакции (Таблица 3, №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 38% (Таблица 3, №3), аналогичная реакция в присутствии карбоната калия протекала с высоким выходом диарилсульфида равным 91% (Таблица 3, №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 2).

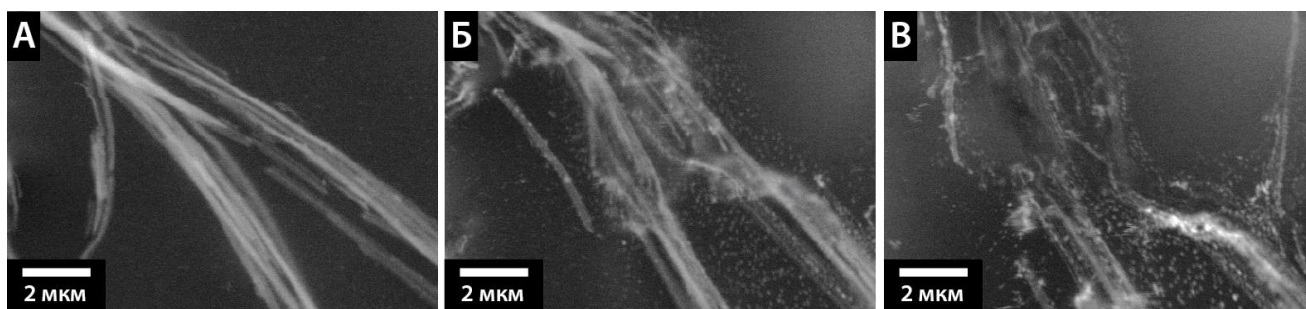
Исследование реакционных смесей методом просвечивающей электронной микроскопии позволило установить факт образования новых металлсодержащих фаз и охарактеризовать их морфологию (Рисунок 23). Агломерированные игольчатые кристаллы длиной 100 – 200 нм, характерные для  $[\text{CuSPh}]_n$ , наблюдались после нагревания реакционной смеси, содержащей только тиофенолят меди и ионную жидкость (Рисунок 23А). Их форма заметно отличалась от исходного тиофенолята меди, не имевшего ярко выраженной морфологии. Обнаруженные с помощью ПЭМ кристаллы, вероятно, представляли собой не частично прореагировавший  $[\text{CuSPh}]_n$ , а продукт обратной реакции образовавшихся частиц меди (0) с присутствующим в растворе дифенилдисульфидом. 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 23Б). Нагревание тиофенолята меди в присутствии *мета*-йодтолуола сопровождалось заметным ростом переосаждённых кристаллов  $[\text{CuSPh}]_n$  до 0,1 – 1 мкм и 1 – 10 мкм, соответственно, для реакций в отсутствие и в присутствии карбоната калия (Рисунки 23В и 23Г). Кроме того, в обоих случаях образовывались частицы металлической меди. Их размер варьировался от 5 – 10 нм в смеси без основания (Рисунок 23В) до 200 – 500 нм в

системе, содержащей карбонат калия (Рисунок 23Г). 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 3, №4), был подтвержден методами сканирующей электронной микроскопии с контрастом по атомному номеру и рентгеноспектрального микроанализа (Рисунки 23Д-Ж) после выделения частиц из реакционной смеси. Помимо мелких наночастиц меди и игольчатых кристаллов тиофенолята меди, в реакции с *мета*-йодтолуолом (Таблица 3, №3) по данным ПЭМ наблюдалась еще одна фаза – частицы размером около 200 нм (Рисунок 23В), которая была идентифицирована по данным рентгеноспектрального микроанализа как иодид меди(I).



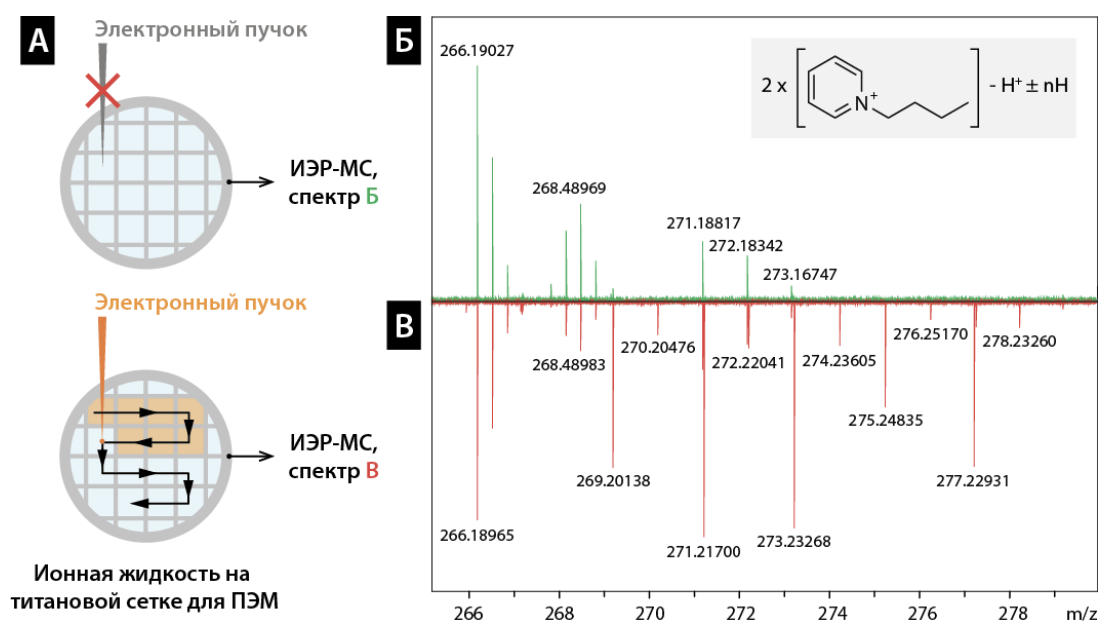
**Рисунок 23.** ПЭМ-изображения реакционных смесей на основе тиофенолята меди в  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$  после нагревания без добавок (А), а также в присутствии карбоната калия (Б), *мета*-йодтолуола (В) и их смеси (Г). СЭМ-изображение с контрастом по атомному номеру (Д), а также карты распределения меди (Е) и серы (Ж), полученные методом рентгеноспектрального микроанализа для частиц, выделенных из реакционной смеси (Г).

Стадия активации тиофенолята меди, сопровождающаяся генерацией активных металлических частиц, была изучена *in situ* непосредственно в камере сканирующего электронного микроскопа. Образец обладающих ярко выраженной морфологией игольчатых кристаллов  $[\text{CuSPh}]_n$  нагревали внутри микроскопа до температуры 200 °С, как в твёрдом виде, так и в среде ионной жидкости  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$ . В процессе нагрева и изотермической выдержки при 200 °С осуществляли СЭМ-наблюдение за изменением морфологии образца в режиме реального времени. Наблюдение проводили в режиме регистрации отражённых электронов, что позволило добиться высокого уровня контраста между ионной жидкостью и металлсодержащей фазой. В случае 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 24).



**Рисунок 24.** 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  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (А), а также после 1 минуты (Б) и 2 минут (В) нагревания при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Стоит отметить, что электронный пучок оказывал заметное промотирующее влияние на целевой процесс, при этом общий характер протекания реакции не противоречил более ранним наблюдениям. С целью установления роли электронного пучка была проведена серия экспериментов по анализу продуктов радиолиза ряда ионных жидкостей (Рисунок 25).



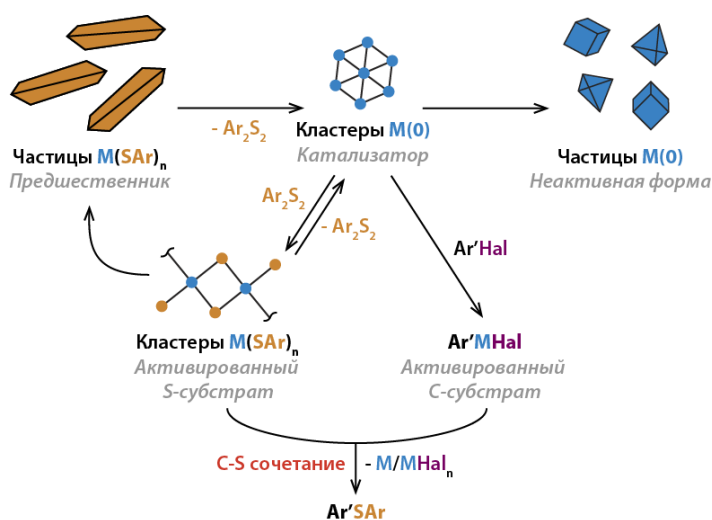
**Рисунок 25.** Упрощённая схема эксперимента по радиолизу ионной жидкости под действием электронного пучка (А). Фрагменты ИЭР-МС спектров сверхвысокого разрешения  $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$  до (Б) и после (В) радиолиза. Показан спектральный диапазон, соответствующий серии димерных частиц на основе катиона 1-бутилпиридиния.

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 25А). Обработку жидкости электронным пучком проводили в течение примерно 2 часов при высокой мощности дозы (около  $10^4\text{ e}/\text{Å}^2\text{c}$ ) для получения достаточной для анализа концентрации продуктов разложения. Образовавшиеся частицы регистрировали с помощью высокочувствительного метода масс-спектрометрии (ИЭР-МС) сверхвысокого разрешения. 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 25Б и 25В), а вторая группа, наблюдаемая в диапазоне  $m/z$  406 – 414, соответствовала серии аналогичных тримерных частиц. Разность масс соседних сигналов в каждой группе соответствовала двум атомам водорода. Заряд всех описанных ионов был равен +1. Важно отметить, что использование ИЦР-масс-спектрометра сверхвысокого разрешения 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 радиолиза в результирующий масс-спектр (см. диапазон  $m/z$  271 – 273 на Рисунках 25Б и 25В).

Замена катиона 1-бутилпиридиния на катион 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[C_4mim]^+$ ) не оказала существенного влияния на протекание процесса радиолиза, 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 радиолиза 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 радиолизом 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.



**Рисунок 26.** Предполагаемый механизм трансформации металлсодержащих частиц в условиях реакции C-S кросс-сочетания.  
Hal = галоген.

Общий механизм реакции C-S кросс-сочетания с участием различных частиц, образующихся из тиофенолятов меди и никеля, можно описать следующим образом (Рисунок 26). 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 дифенилдисульфидом или арилгалогенидом с образованием двух типов продуктов: небольших реакционноспособных частиц  $M(SAr)_n$  и комплекса  $Ar'MHal$ . Целевая реакция C-S кросс-сочетания протекает при этом с переносом лиганда и отщеплением продукта  $ArSAr'$ , а также с выделением  $M(0)$  и соответствующего иодида. Данный

процесс полностью аналогичен тому, который был обнаружен ранее в реакциях с участием  $Pd(OAc)_2/PPh_3$  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  $K_2CO_3$ . По мере

расходования реагентов происходит осаждение катализатора в виде крупных частиц тиолята и нуль-валентного металла.

С целью сравнения активности образующихся *in situ* частиц никеля и меди по отношению к различным С-субстратам, была проведена серия реакций кросс-сочетания углерод-сера между тиофенолятами металлов и арилгалогенидами (хлоридами, бромиды или иодидами), содержащими заместители с различными электронными свойствами. 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%. 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. 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.

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 С-S кросс-сочетания с участием тиолятов никеля, описанной в предыдущей главе работы.

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 каталитически активной фазы. Применение данной методики позволило установить ключевую роль  $[\text{CuSPh}]_n$  в каталитической реакции С-S кросс-сочетания в ДМСО при использовании оксидов меди в качестве источника металла. Типичные игольчатые кристаллы тиофенолята меди, представлявшие собой единственный тип медьсодержащей микроразмерной фазы, были обнаружены в замороженной модельной реакционной смеси для реакции С-S кросс-сочетания при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Полученные результаты отлично согласуются с данными, полученными в рамках диссертационного исследования для широкого спектра процессов с участием тиолятов переходных металлов.

Говоря о химии тиолятов металлов в твёрдой фазе или же в среде органических растворителей, можно заключить, что несмотря на относительно высокую устойчивость таких координационных полимеров за счёт стабилизирующего эффекта мостиковых тиоарильных 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

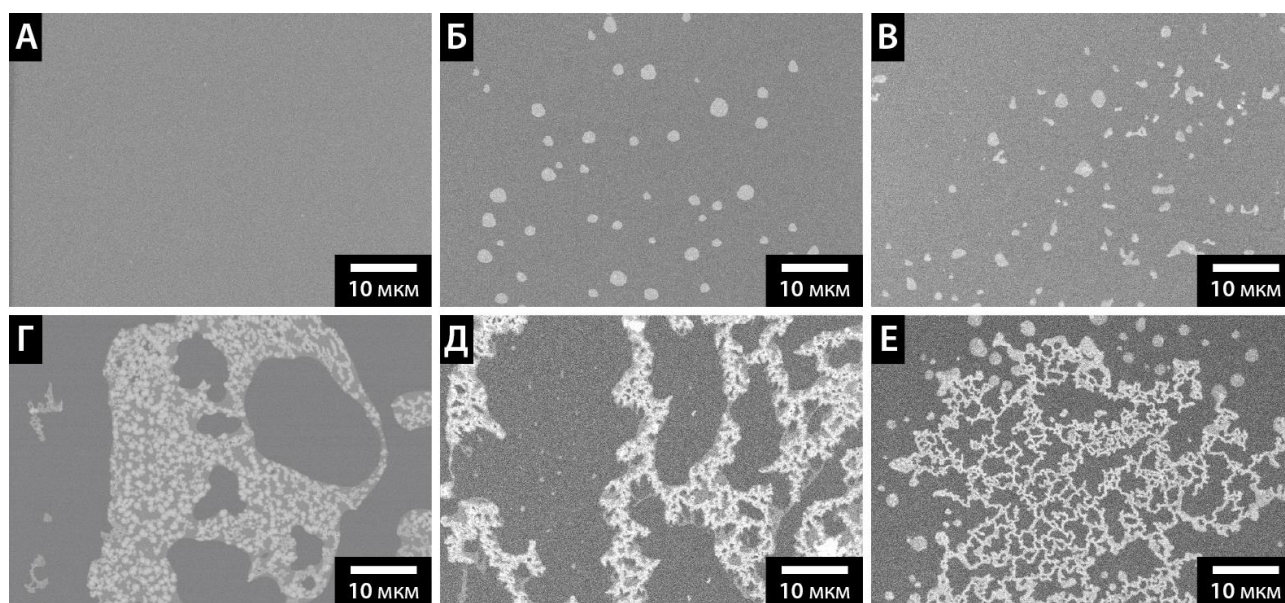
же при самопроизвольном разделении катализатора на две фазы – частицы нуль-валентного металла и частицы координационного полимера. Подобное многообразие реакций с участием тиолятов металлов, приводящих к образованию связей углерод-сера, позволяет считать данный тип координационных полимеров ключевым компонентом каталитических систем, используемых для синтеза сераорганических соединений.

### ***3. 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 микрочаёек 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.

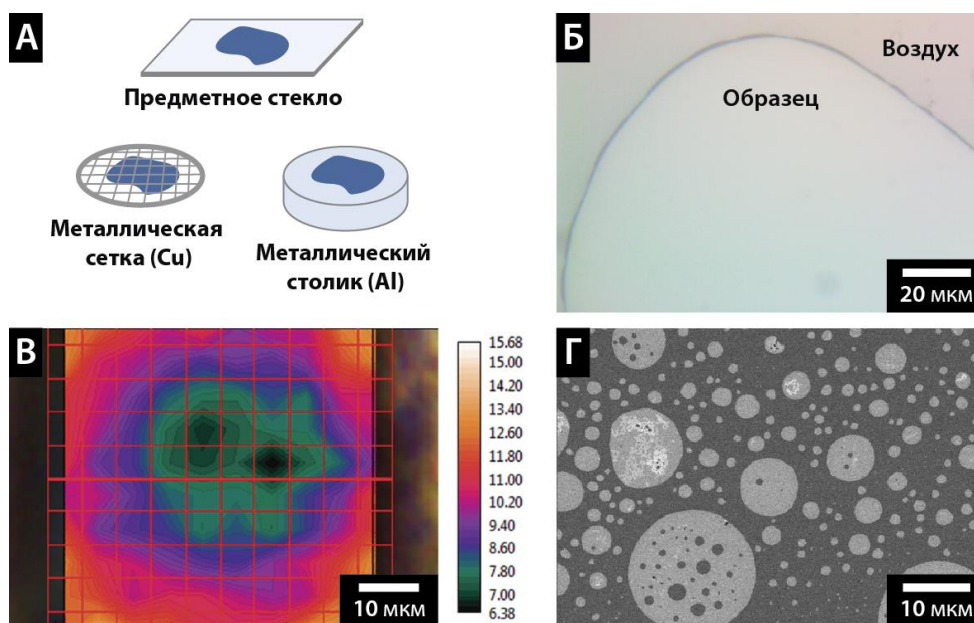
#### ***3.1. Разработка методов визуализации морфологии систем ионная жидкость/вода с использованием электронной микроскопии.***

Возможность получения микроскопических изображений чистой ионной жидкости в условиях СЭМ-наблюдения была проверена на примере классической имидазолиевой ионной жидкости – тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[C_4mim][BF_4]$ ). Было установлено, что свежесушеная ионная жидкость может быть визуализирована при помощи СЭМ, однако сама по себе она не обладает выраженной микроструктурой и является гомогенной в пределах разрешения метода (Рисунок 27А). 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 27Б). 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 27В). 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 27Г). Дальнейший рост и слияние агрегатов при добавлении дополнительных 10 об.% воды приводили к формированию двумерных сеток, состоящих из жидких каналов, заполненных твёрдой фазой (Рисунки 27Д и 27Е). 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.



**Рисунок 27.** 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.

С целью 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 28), а также с использованием различных техник анализа на базе сканирующей электронной микроскопии.



**Рисунок 28.** Различные способы нанесения образца ИЖ/вода для исследования методами оптической и электронной микроскопии (А). Изображения  $[C_4mim][BF_4]$  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).

При использовании различных методов микроскопии жидкий образец наносили на один из типов подложек (Рисунок 28А): 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 28Б), 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 28В). Таким образом, именно специфический характер взаимодействия различных фаз в системе  $[C_4mim][BF_4]$ /вода с электронным пучком позволяет получить достаточно высокий контраст между близкими по природе объектами (Рисунок 28Г). На примере той же модельной смеси  $[C_4mim][BF_4]$ /вода было изучено влияние режима детектирования в СЭМ и типа используемого прибора на наблюдаемую морфологию. Было установлено, 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 жидкофазных систем, содержащих различные ионные жидкости, а также воду или спирт (Таблица 4). 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 4, №№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 4, №№4, 5), тогда как другие образцы были полностью однородными (Таблица 4, №№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 4, №10), исчезновение жидкой микрофазы и образование большого количества агрегатов твёрдых частиц (Таблица 4, №11) или же полное сохранение микродоменной структуры жидкости (Таблица 4, №12). 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 4, №№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 4, №№15, 16, 19), тогда как *n*-бутанол полностью растворялся в  $[C_4mim][BF_4]$  с образованием однородной жидкости (Таблица 4, №17). Додециловый спирт, обладающий поверхностно-активными свойствами, образовывал с ионной жидкостью устойчивую эмульсию (Таблица 4, №18). 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.

**Таблица 4.** Морфология жидких смесей на основе ионных жидкостей с добавкой воды или спирта.

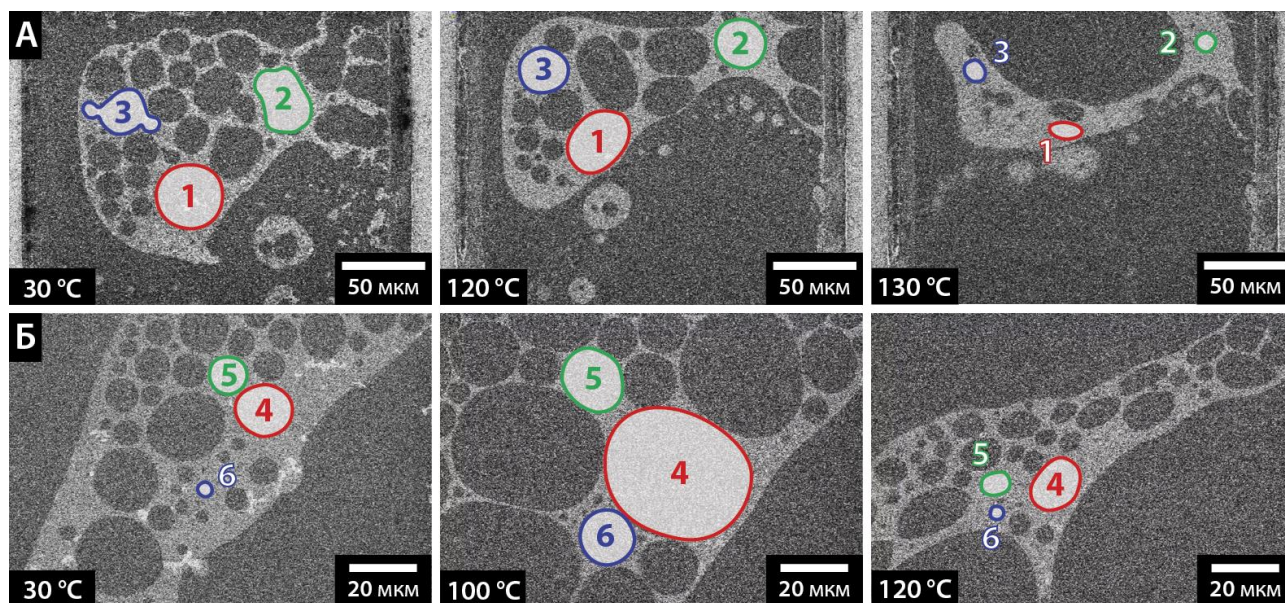
№	Ионная жидкость	Добавка	Морфология
1	[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Вода	Однородная жидкость
2	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Вода	Однородная жидкость
3	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Вода	Капли, плёнки, частицы
4	[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	Вода	Капли, плёнки, частицы
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

В описанных выше экспериментах было показано, что жидкие микроструктуры в системах ИЖ/вода характеризуются специфическим взаимодействием с электронным пучком, приводящим к их перемещению по поверхности образца, а также искажению морфологии. 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 методов машинного обучения. В результате анализа полученных зависимостей было сделано предположение, что наблюдаемая динамика связана 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 появлению кажущейся упорядоченности динамического поведения образца внутри камеры электронного микроскопа в условиях наблюдения в режиме реального времени.

Характерная микроструктура растворов на основе имидазолиевых ионных жидкостей наблюдалась не только для систем ИЖ/вода, но и для более сложных смесей, содержащих добавки различных органических веществ (в качестве модельных соединений использовали глюкозу, диаланин, бычий сывороточный альбумин, трипсин и т.д.). Одним из перспективных практических применений микродоменной структуры сред ИЖ/вода стала 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 успешно опробована 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.

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

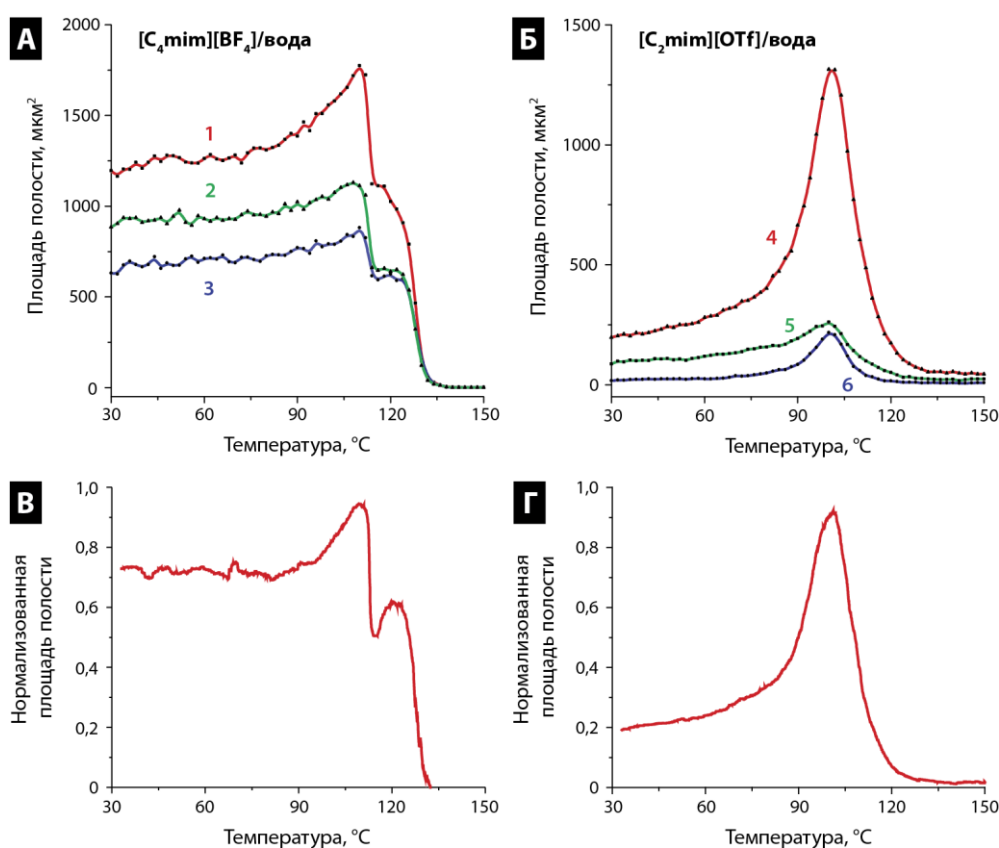
Одним из направлений исследования динамики двухкомпонентных систем ИЖ/вода в различных условиях стало изучение зависимости морфологии таких смесей от температуры. В качестве объектов для наблюдения методом жидкостной сканирующей электронной микроскопии использовали две системы ИЖ/вода на основе ионных 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 °С. Для описания поведения изучаемых жидкостей в зависимости от температуры был проведен количественный анализ морфологии образцов при различных температурах (Рисунки 29 и 30). 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 29 и 30). 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 30А и 30Б). В случае системы  $[C_4mim][BF_4]$ /вода область расширения не была ярко выражена, а максимальное увеличение площади полости составляло порядка 50% от исходной.



**Рисунок 29.** Стоп-кадры из СЭМ-видеороликов, отражающих температурную динамику смесей  $[C_4mim][BF_4]$ /вода (А) и  $[C_2mim][OTf]$ /вода (Б). На каждом изображении отмечены полости в плёнках, выбранные для количественного описания зависимости морфологии от температуры.

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 °С, носило ступенчатый лавинообразный характер и приводило к практически полному исчезновению полостей в них (Рисунок 30А). 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  $[C_2mim][OTf]/\text{вода}$  была значительно выше, вплоть до 12-кратного увеличения площади. В этом случае сетка связей ИЖ-вода, вероятно, была менее подвижной, а ее структура отличалась от структуры объемной фазы, что приводило к более заметному изменению морфологии плёнки на первой стадии нагрева по сравнению с системой  $[C_4mim][BF_4]/\text{вода}$ . При температурах выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  термическое сжатие, аналогичное наблюдаемому для  $[C_4mim][BF_4]$ , становилось преобладающим, что приводило к уменьшению площади полостей (Рисунок 30Б).



**Рисунок 30.** 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 1-6 на Рисунке 29) и усреднённых результатов машинного анализа всего массива данных о морфологии (В, Г).

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, применяемых для решения задачи сегментации (бинаризации) изображений. 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. Детектирование отдельных объектов (полостей) на изображениях осуществляли с использованием алгоритма водораздела. 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 30В и 30Г). 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  $121\text{ }^\circ\text{C}$ , говорящего о наличии дополнительной температурной области расширения (Рисунок 30В).

На основании анализа данных электронной микроскопии были выявлены различия в температурной динамике сходных по морфологии жидких микрофаз, образованных водой и двумя ионными жидкостями –  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  и  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$ . Ключевым фактором, ответственным за заметное различие в температурном поведении двух смесей ионной жидкости с водой, предположительно, была способность ионов образовывать прочные сетки водородных связей. В случае  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  комбинация катиона с относительно длинной алкильной цепью и слабо координирующего аниона способствовала образованию лабильных гидратов при добавлении воды. Напротив, сочетание в  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$  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.

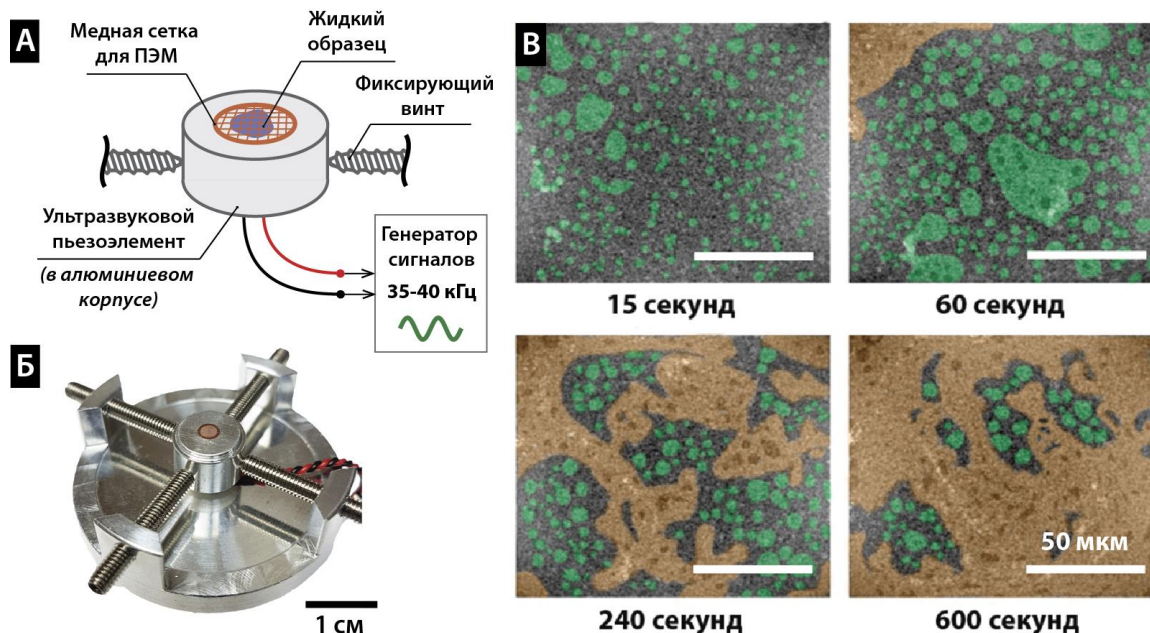
### *3.3. Разработка методов управления микроструктурой и реакционной способностью микродоменов в системе ИЖ/вода при помощи ультразвука.*

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 (Рисунки 31А и 31Б). 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.

С использованием сканирующей электронной микроскопии и предложенного устройства было изучено влияние ультразвуковой обработки на морфологию системы  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$ . 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 31В. При небольшом времени обработки ультразвуком менее 60 секунд наблюдалось образование мелких капель (отмечены зеленым цветом на Рисунке 31В) 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 31В). После 600

секунд обработки ультразвуком плёнка покрывала большую часть поверхности образца. 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.



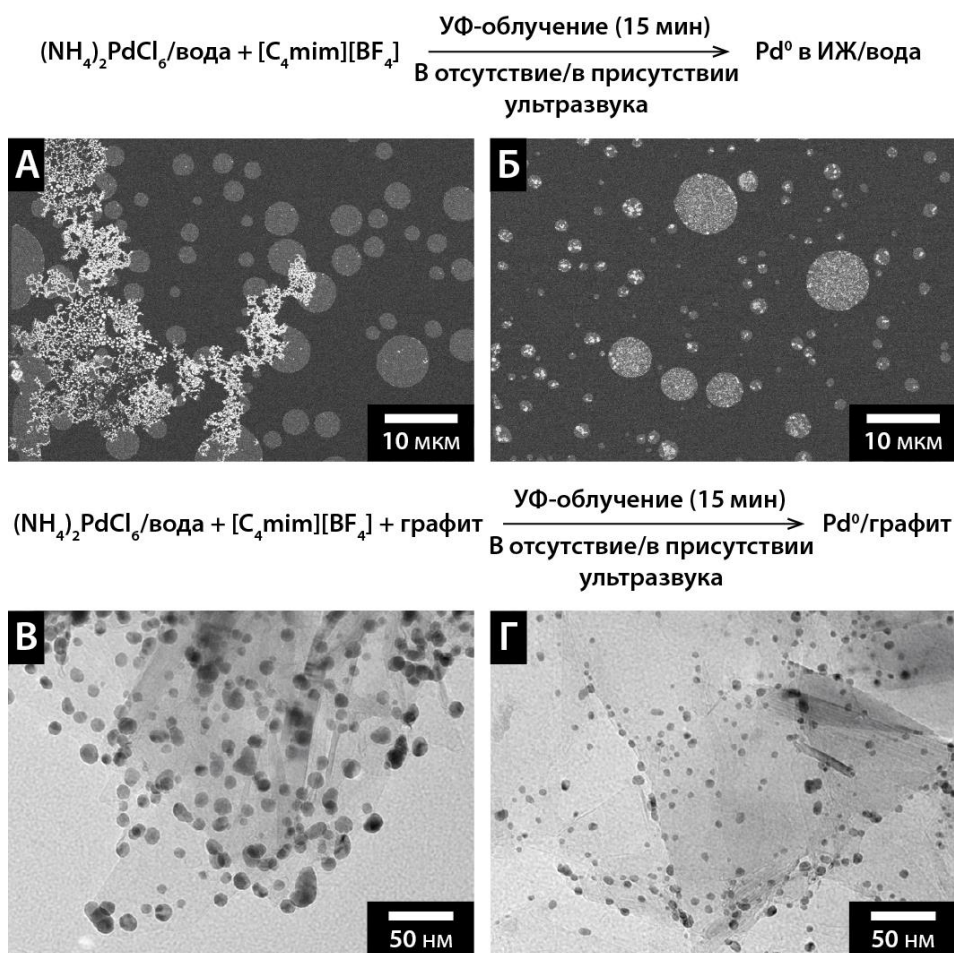
**Рисунок 31.** Схема (А) и фотографии (Б) компактного источника ультразвука, использованного в ходе исследований методом жидкостной электронной микроскопии. СЭМ-изображения системы  $[C_4mim][BF_4]$ /вода после её обработки ультразвуком в течение определённого времени (В). Отдельные микрокапли на изображении отмечены зелёным цветом, а протяжённые плёнки – оранжевым.

Результаты наблюдений методом электронной микроскопии позволили выявить ключевые процессы, происходящие при ультразвуковом воздействии на смеси ИЖ/вода. 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 твёрдых включений внутри капель, которые можно отнести к твёрдым 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 деэмульсификации 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, стабильных к продолжительному действию 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 (палладия и золота), использовалась для формирования металлических частиц, а обработка ультразвуком применялась с целью контроля микроструктуры реакционной смеси. Результаты, полученные в случае восстановления  $\text{HAuCl}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  в среде  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/\text{вода}$ , в целом согласовывались друг с другом, однако данные, полученные в случае палладия, представляли больший интерес в общем контексте исследования металлсодержащих систем в рамках данной работы.

Синтез частиц палладия проводили с использованием УФ-облучения в отсутствие ультразвука или же при ультразвуковой обработке в течение всего времени облучения (Рисунок 32). 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 32А). 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 32Б). Примечательно, что последовательная обработка реакционных смесей ультрафиолетом и ультразвуком (и наоборот) приводила к образованию полидисперсных частиц, что указывает на необходимость поддержания микродоменной структуры системы при помощи ультразвука непосредственно в ходе химического превращения. 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. 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 32В и 32Г) и с 9 нм до 5 нм для МУНТ.



**Рисунок 32.** 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).

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 имидазолиевых 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.



## 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 металлосодержащих 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. 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.

## Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

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).
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. – Т. 60. – С. 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. – Т. 1. – С. 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. – Т. 59. – С. 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. – Т. 56. – С. 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. – Т. 376. – С. 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. – Т. 367. – С. 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. – Т. 229. – С. 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. – Т. 297. – С. 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. – Т. 6. – С. 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. – Т. 571. – С. 170–179. IF = 5,5 (Q1).
17. Azov V.A., Egorova K.S., Seitkhalieva 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. – Т. 47. – С. 1250–1284. IF = 46,2 (Q1).
18. Seitkhalieva 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. – Т. 6. – С. 719–726. IF = 8,4 (Q1).
19. Seitkhalieva 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. – Т. 196. – С. 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. – Т. 36. – С. 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. – Т. 6. – С. 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. Zaleskiy 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 HAuCl<sub>4</sub> 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).
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. – С. 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. – С. 135.