

*На правах рукописи*

**НАСРЕТДИНОВА ГУЛЬНАЗ РАШИТОВНА**

**МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ  
НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В  
ОБЪЕМЕ РАСТВОРА**

**1.4.4. Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Казань – 2025**

Работа выполнена в Лаборатории электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»

### **Научный консультант**

**Янилкин Виталий Васильевич**

доктор химических наук

### **Официальные оппоненты:**

**Парфенюк Владимир Иванович**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник научно-исследовательского отдела 2 «Тетрапиррольные макроциклические соединения – взаимосвязь физико-химических и прикладных свойств», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново

**Смирнова Нина Владимировна**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Химические технологии», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск

**Дресвянников Александр Федорович**

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств», Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

### **Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «**Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук**», г. Черноголовка

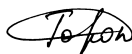
Защита диссертации состоится **4 июня 2025 года в 14 часов** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном исследовательском центре «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю диссертационного совета (e-mail: [toropchina@iopc.ru](mailto:toropchina@iopc.ru)).

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2025 г.

**Ученый секретарь**  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Торопчина  
Асия Васильевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность темы исследования*

Интерес научного сообщества к нанотехнологиям, наиболее ярко проявившийся в конце XX века, продолжает расти и по сей день. Уникальные свойства наноразмерных частиц (НЧ) и широкая возможность их приложения в различных областях стали причинами популярности данного направления. Важность и перспективность исследований в этой области была отмечена правительствами многих стран включением нанотехнологий в перечень приоритетных направлений развития науки.

Одними из наиболее привлекательных объектов исследования нанотехнологий с точки зрения реального практического применения являются наночастицы металлов (НЧ-М). Получению, исследованию структуры, свойств и потенциального применения этих частиц посвящено огромное количество литературы. Исследователями показана возможность использования НЧ-М в химической промышленности в качестве катализаторов, в энергетике в качестве электрокаталитического материала для различных устройств, в медицине в качестве контрастных агентов или антисептиков, для адресной доставки лекарств, в электронике для создания высокопроизводительных датчиков и оптоэлектронных устройств, в аналитической химии в качестве реагентов для спектрофотометрии и т.д. Возможности использования НЧ-М многообразны и многочисленны. Однако внедрение НЧ-М в экономику часто ограничивается несовершенством методов их получения.

На сегодняшний день имеется большое количество разнообразных способов получения НЧ-М. Наибольшей популярностью среди исследователей пользуются методы, основанные на химическом восстановлении ионов металла в растворе. Данный способ, как правило, эффективен, прост в исполнении, не требует использования сложного дорогостоящего оборудования, и поэтому доступен для большинства синтетиков. Основным недостатком данного способа является необходимость использования избыточного количества восстанавливающих веществ, часто обладающих токсичными свойствами. Поэтому неизбежно образование большого количества побочных продуктов. Это может привести к следующим нежелательным последствиям: 1) продукты окисления восстановителей могут адсорбироваться на поверхности НЧ-М, тем самым загрязняя ее и ухудшая свойства конечного продукта; 2) необходимо решать проблему утилизации образующихся отходов.

Получение НЧ-М в результате электрохимического восстановления ионов металлов позволяет уменьшить количество вредных отходов или даже полностью исключить их образование. Однако такой процесс сопровождается осаждением металла на поверхности электрода, что затрудняет получение НЧ-М в объеме раствора. Поэтому разработка электрохимических способов получения НЧ-М, в которых будет эффективно и просто решена проблема электроосаждения металла, является одним из перспективных направлений современной нанотехнологии.

НЧ-М на сегодняшний день являются одними из наиболее изученных нанообъектов, имеется широкое представление о вариантах их возможного использования и разработано множество способов их получения. Однако имеющиеся на сегодняшний день методы получения НЧ-М не лишены недостатков. Поэтому разработка новых эффективных, экономически и экологически привлекательных способов получения НЧ-М продолжает оставаться актуальной и практически значимой задачей, направленной на повышение доступности НЧ-М для дальнейшего их внедрения в экономику.

### ***Степень разработанности темы исследования***

В литературе представлено множество работ по электрохимическому получению НЧ-М. Основная масса из них посвящена получению НЧ-М на поверхности электрода в результате электрохимического восстановления ионов или комплексов металла. Известно, что данный процесс приводит к электроосаждению генерируемого металла на поверхности электрода. На этом основаны промышленные процессы получения металлов, металлической черни, гальванопокрытий, а также и рафинирования металлов. Поэтому для образования НЧ-М на поверхности электрода создаются специальные условия, ограничивающие рост зародышей металла до нанометрового размера. Получение НЧ-М, иммобилизованных на поверхности твердых проводящих носителей, представляет интерес для ограниченного числа направлений, преобладающим из которых является создание электрокаталитических систем для различного назначения.

Гораздо меньше работ по электрохимическому получению НЧ-М в более востребованном состоянии – в виде коллоидных растворов. Один из первых способов электросинтеза НЧ-М в объеме раствора был предложен более 100 лет назад Ф. Габером. Его способ заключается в диспергировании массивного металлического электрода при воздействии высоких потенциалов в режиме постоянного или переменного тока. Данный метод нашел продолжение в работах современных исследователей, в частности проф. Н.В. Смирновой. К настоящему времени описано применение этого метода для получения наночастиц лишь платины и некоторых ее сплавов. Попытки получения НЧ других металлов (Ti, Cu, Ni и Sn) не увенчались успехом и привели к оксидам металлов. К тому же, процесс сопровождается выделением водорода, и в методе не предусмотрена возможность управления размерами НЧ металлов.

Как оказалось, более продуктивными являются методы, основанные на электрохимическом восстановлении ионов металлов. Использование данного процесса для получения НЧ-М в объеме раствора стало возможным, поскольку были найдены различные подходы, способствующие переносу металла с поверхности электрода в объем раствора. Одним из вариантов решения проблемы осаждения металла на поверхности электрода стало использование стабилизаторов НЧ-М. Однако реализация данного подхода привела только к уменьшению доли осажденного металла. Осуществление электровосстановления ионов металлов в ионных жидкостях, сочетающих в себе свойства растворителя,

фонового электролита и стабилизатора НЧ-М, также сопровождалось адсорбцией металла на электроде.

Другим вариантом решения проблемы стало использование ультразвукового воздействия. Данное воздействие может оказываться на всю электрохимическую ячейку полностью или только на катод. В последнем случае используется специальный электрод – сонотрод, на котором происходит чередование генерации НЧ-М в ходе кратковременного импульсного электролиза и отделения этих частиц от поверхности в момент соникации электрода.

Свой вариант электросинтеза предложил Ритц М.Т. Его метод заключался в электрохимическом восстановлении ионов металлов, генерированных в результате анодного растворения массивного металла, на поверхности платинового катода в апротонной среде в присутствии солей с поверхностно-активными катионами тетраалкиламмония  $R_4N^+$  или фосфония  $R_4P^+$  в качестве фонового электролита. Предполагается, что поверхностно-активные катионы аммония и фосфония сольбизируют НЧ-М и переносят их с поверхности электрода в объем раствора. Несмотря на простоту данного метода, его применение ограничено использованием апротонных сред и поверхностно-активных катионов. К тому же нередким является упоминание в работах дополнительной ультразвуковой обработки электродов. Нерассмотренными остаются и вопросы об эффективности процессов.

Перечисленные методы позволили получить широкий ряд монометаллических (Na, Li, Ga, Al, Pd, Au, Ag, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Ti и др.) и полиметаллических (Co-Ni, Fe-Ni, Fe-Co и Fe-Co-Ni и т.д.) НЧ в растворе благодаря реализации переноса НЧ, образующихся на поверхности электрода, в объем раствора. Мы же предлагаем совершенно иной подход для решения проблемы осаждения. В основе нашего метода лежит генерация НЧ-М непосредственно в объеме раствора и ограничение контакта иона металла с поверхностью электрода.

### ***Цель и задачи исследования***

Цель диссертационной работы: разработка научных основ нового эффективного, экологически привлекательного, удобного и простого способа количественного получения наночастиц металлов и их нанокompозитов в объеме раствора.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Использование для синтеза НЧ-М электрохимических процессов, представляющих экологически более привлекательными химических способов получения. Процессы восстановления и окисления в электрохимических процессах разделены в пространстве, что позволяет также предотвратить контакт синтезируемых НЧ-М с побочными продуктами реакции и вероятное загрязнение НЧ-М этими продуктами;

2) Решение проблемы осаждения металла на поверхности электрода в ходе электрохимического восстановления ионов и комплексов металла. Для этого было предложено использовать медиаторы;

- 3) Поиск соединений, способных выполнять функцию медиатора; исследование их химических и электрохимических свойств;
- 4) Подбор оптимальных условий проведения электросинтеза для получения НЧ-М с заданными характеристиками;
- 5) Демонстрация универсальности разрабатываемого метода для получения НЧ широкого ряда металлов с заданными характеристиками в разнообразных условиях;
- 6) Контроль над эффективностью процесса;
- 7) Характеризация полученных частиц;
- 8) Исследование полезных свойств полученных частиц, как один из вариантов – тестирование каталитических свойств.

### **Научная новизна**

Разработаны научные основы нового метода электрохимического получения НЧ-М и их нанокompозитов в растворе. Представленные в диссертационной работе результаты по медиаторному электросинтезу НЧ таких металлов как Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu, а также биметаллических (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, демонстрируют универсальность, эффективность и экологическую привлекательность метода. Использование медиатора позволило практически исключить адсорбцию металла на электроде или довести ее до незначительного уровня; НЧ-М полностью образуются в объеме раствора. Об эффективности процесса свидетельствуют выходы по току (ВТ), равные, а в некоторых случаях превышающие 100%. В качестве прекурсоров НЧ-М могут быть использованы соли или комплексы металлов, при этом не имеет значение их растворимость и способность восстанавливаться на электроде. Использование медиаторов позволяет осуществить электрохимическое восстановление малорастворимых солей металлов, прекурсоров металлов, инкапсулированных в мицеллах или иммобилизованных на неподвижных носителях и т.д. Ионы металлов также могут поставляться *in situ* в ходе электролиза за счет растворения металлического анода. Такой вариант электросинтеза представляет собой безотходный способ получения НЧ-М и поэтому соответствует принципам «зеленой химии».

В результате выполнения работ **впервые**:

- методом медиаторного электрохимического синтеза в объеме раствора получены стабилизированные НЧ Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu, биметаллические (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, а также нанокompозиты монометаллических и биметаллических НЧ с алкиламино-модифицированными силикатными НЧ, с тетравиологеновыми каликс[4]резорцинами, циклобис(паракват-*n*-фениленом), полимерной НЧ – сополимером тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом, нанокеллозой, фуллеренами, оксидами Cu и оксидо-гидроксидами Fe, Zn, Ti, Co, Al.

- в качестве медиатора при электросинтезе НЧ металлов восстановлением ионов использованы соединения, способные к обратимому одно- и многоэлектронному переносу: метилвиологен ( $MV^{2+}$ ), тетравиологеновые каликсрезорцины ( $MVCA-C_n^{8+}$ ), полимерная НЧ, представляющая собой

сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом  $p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$ , циклобис(паракват-*n*-фенилен) (СВРQT<sup>4+</sup>), молекулярный кислород, антрацен, фуллерены (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерен (MF), N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено-C<sub>60</sub>-[1,2-с]пирролидин (FP)), металлокомплексы ([Co(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, [Co(sep)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> и [Cr(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>) и бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазол[3,4-f]хиноксалин;

- разработана безотходная технология получения НЧ Pd, Ag, Co, Cu и их нанокompозитов, основанная на медиаторном восстановлении ионов соответствующих металлов, генерированных *in situ* в результате анодного растворения массивного металла в условиях бездиафрагменного электролиза;

- разработан двухстадийный электросинтез нанокompозитов НЧ-М с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов;

- реализован медиаторный электросинтез НЧ-Ag в двухфазных системах жидкость- жидкость;

- проведены теоретические расчеты псевдоротаганового комплекса циклобис(паракват-*n*-фенилена) с частицами Pd, Ag или Au;

- охарактеризованы и исследованы каталитические свойства НЧ-М и их нанокompозитов, полученных методом медиаторного электрохимического синтеза, в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

В диссертационной работе разработаны и предложены научные основы нового эффективного, простого, экологически привлекательного метода получения НЧ-М и их нанокompозитов. Процесс осуществляется с использованием минимального количества стандартного электрохимического и химического оборудования при комнатной температуре. Скорость процесса достаточно высокая (стандартный электролиз раствора объемом 15 мл с концентрацией ионов металлов 1.5 мМ в лабораторных условиях в среднем занимает не более 30 мин). В качестве реагентов могут быть использованы коммерчески доступные относительно недорогие реагенты. Такие компоненты системы, как медиатор, фоновый электролит при любом варианте проведения электролиза в ходе процесса не расходуются и могут быть использованы многократно. Медиаторный электросинтез в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием ионов металла за счет анодного растворения металла является безотходным способом получения НЧ-М. При разработке технологий контроля концентрации стабилизатора в электролизной смеси и выведения полученных НЧ из ячейки, может быть найден способ непрерывного синтеза НЧ-М, завершение которого будет определяться только полным растворением металлического анода. Использование электрохимических процессов исключает нежелательное загрязнение НЧ-М побочными продуктами синтеза, что возможно в случае получения НЧ-М с использованием химических восстановителей. Поэтому отпадает необходимость дополнительной очистки НЧ-М от них. Выделение НЧ-М из электролизной смеси осуществляется достаточно

просто; разработанная в ходе работ процедура очистки продукта от медиатора, фонового электролита и избытка стабилизирующего агента позволяет практически без потерь выделить НЧ-М с минимальным воздействием на их характеристики. Все вышеизложенное позволяет рассматривать предложенный метод медиаторного электрохимического синтеза как эффективный, экономически и экологически привлекательный способ получения НЧ-М и их нанокомпозитов в растворе, потенциально реализуемый для масштабного производства металлосодержащих наноструктур.

Кроме этого, медиаторный электросинтез предоставляет возможность получить нанокомпозиты НЧ-М, образование которых с использованием других методов затруднительно или невозможно. В частности, при создании нанокомпозитов, в качестве стабилизатора или носителя НЧ-М, в которых предполагается использование самого медиатора. Максимальная близость медиатора к атомам металла в момент их возникновения приводит к эффективному взаимодействию медиатора с НЧ-М. Это позволило, например, получить нанокомпозиты, в которых НЧ-М стабилизированы в нанокапсулах полимерной НЧ  $p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$ , в то время как при использовании химического восстановителя металл стабилизируется в основном на ее поверхности, или получить органо-неорганические нанокомпозиты псевдоротаганового строения, в которых частицы металла связаны внутри полости макроциклического соединения (СВРQT<sup>4+</sup>).

НЧ-М и их композиты с различными носителями, полученные медиаторным электрохимическим синтезом, могут быть использованы в качестве высокоэффективных катализаторов в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, проводимых в водных средах и при комнатной температуре.

### ***Методология и методы исследования***

Диссертационная работа посвящена созданию нового метода получения НЧ-М, поэтому методологию исследования разрабатывали самостоятельно и совершенствовали по мере продвижения работ. Постепенно увеличивалось количество используемых методов, или методы заменялись другими более информативными инструментами исследования. В конечном итоге была выработана следующая стратегия проведения работ: 1) Исследование возможности осуществления медиаторного электросинтеза. Для этого проводились исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) растворов компонентов по отдельности и при их совместном присутствии. В зависимости от природы системы и их электрохимических свойств для каждой отдельной системы подбирались специальные режимы записи ЦВА, позволяющие доказать осуществление медиаторного восстановления ионов металлов. Была разработана методика оценки количества адсорбированных на электроде продуктов восстановления, основанная на анализе ЦВА-кривых, записанных в режиме микроэлектролиза. На основе анализа полученных данных осуществлялся выбор способа проведения и условия электросинтеза; 2)



Электросинтез наноструктур осуществлялся в двух вариантах. Первый вариант – диафрагменный электролиз с использованием солей и комплексов металлов в качестве прекурсоров НЧ-М, второй – бездиафрагменный электросинтез с *in situ* генерированием ионов металлов за счет анодного растворения металла; 3) Выделение и очистка полученных НЧ; 4) Для определения химического состава и структуры продуктов на разных этапах выполнения работ по теме диссертации применялись методы спектроскопии УФ и видимой области (УФ-Вид), динамического светорассеяния (ДСР), порошковой рентгеновской дифракция (ПРД), различные виды микроскопии, в числе которых атомно-силовая (АСМ) и различные варианты электронной микроскопии (сканирующая (СЭМ), сканирующая трансмиссионная (СТЭМ) и просвечивающая (ПЭМ)), методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для прогнозирования структуры полученных комплексов обращались к теоретическим расчетам; 5) Полученные частицы тестировали в качестве катализаторов в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Контроль над кинетикой реакции восстановления *n*-нитрофенола осуществляли с помощью УФ-Вид, для определения степени конверсии реагентов в реакции кросс сочетания использовали метод  $^1\text{H}$  ЯМР.

### **Положения выносимые на защиту**

-Разработка научных основ нового эффективного и экологически привлекательного способа получения НЧ-М в растворе, заключающегося в медиаторном электрохимическом восстановлении ионов и комплексов металла.

- Получение методом медиаторного электрохимического синтеза в объеме раствора стабилизированных НЧ Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu, биметаллических (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, а также нанокompозитов монометаллических и биметаллических НЧ с алкиламино-модифицированными силикатными НЧ, с тетравиологеновыми каликс[4]резорцинами, циклобис(паракват-*n*-фениленом), полимерной НЧ – сополимером тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом, наноцеллюлозой, фуллеренами, оксидами Cu и оксидо-гидроксидами Fe, Zn, Ti, Co, Al.

- Исследование соединений, способных к обратимому одно- и многоэлектронному переносу: метилвиологена ( $\text{MV}^{2+}$ ), тетравиологенового каликсрезорцина ( $\text{MVCA-C}_n^{8+}$ ), полимерной НЧ, представляющей собой сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ , циклобис(паракват-*n*-фенилена) ( $\text{CBPQT}^{4+}$ ), молекулярного кислорода, антрацена, фуллеренов ( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ , 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерена (MF), N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- $\text{C}_{60}$ -[1,2-с]пирролидина (FP)), металлокомплексов ( $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})_3]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ) и бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалина в качестве медиатора электрохимического восстановления ионов металлов в электросинтезе НЧ-М.

- Разработка безотходной технологии получения НЧ Pd, Ag, Co, Cu и их нанокompозитов, основанной на медиаторном восстановлении ионов соответствующих металлов, генерированных *in situ* в результате анодного растворения массивного металла в условиях бездиафрагменного электролиза.

- Разработка двухстадийного электросинтеза нанокompозитов НЧ-М с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов.

- Разработка 2 вариантов медиаторного электросинтезов НЧ-Ag в двухфазных системах жидкость-жидкость. В первом из вариантов медиаторный электросинтез осуществляется в воде, полученные НЧ-М стабилизируются и переходят в органическую среду. Во втором варианте – медиаторное электровосстановление происходит на границе раздела фаз вода/ органический растворитель.

- Исследование характеристик и каталитических свойств НЧ-М и их нанокompозитов, полученных методом медиаторного электрохимического синтеза, в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

### ***Личное участие соискателя***

Первые экспериментальные результаты, которые привели к появлению материала диссертационной работы, были получены при участии автора в 2013 г. во время учебы в аспирантуре под руководством д.х.н. Янилкина В.В. В дальнейшем автор принимал участие в разработке методологии исследования, постановке задач, планировании экспериментальных работ и их выполнении, интерпретации и обсуждении полученных результатов и их оформлении, написании и публикации статей. Все представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

### ***Степень достоверности и апробация результатов***

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом проведенных исследований с применением современных экспериментальных методов, воспроизводимостью и согласованностью данных, широкой апробацией. По теме диссертации опубликовано 43 статьи в профильных и междисциплинарных рецензируемых журналах, рекомендованных для публикации ВАК. Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных докладов на конференциях различного уровня, среди которых X Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии (Москва, 2015), XX Всероссийское Собрание «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022 (Новочеркасск, 2022), I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2023), XV Плесская Международная научная конференция «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии» (Плес, 2024). Работы, выполненные по теме диссертационной работы, были поддержаны грантами Российского

фонда фундаментальных исследований (№ 16-33-00420, 17-03-00280, 20-03-00007) и Российского научного фонда (№ 22-23-00122).

### ***Объем и структура работы***

Диссертационная работа изложена на 336 страницах, содержит 23 таблицы, 165 рисунков, 11 схем и 642 библиографических ссылки. Работа состоит из введения, литературного обзора, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка условных сокращений, списка литературы и приложения. В литературном обзоре представлены основные методы получения НЧ-М с уделением наибольшего внимания существующим на сегодняшний день электрохимическим способам получения; рассмотрены современные методы характеристики НЧ-М, позволяющие получать наиболее достоверную информацию о составе и структуре таких частиц; а также проанализирована возможность использования каталитических свойств НЧ-М в различных реакциях с акцентом на реакции восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Вторая глава является центральной частью работы, содержащей всю информацию по медиаторному электрохимическому синтезу. Глава начинается с обсуждения общих принципов и особенностей медиаторного электросинтеза. В следующих разделах представлены результаты выполненных на сегодняшний день экспериментальных работ, демонстрирующие возможности разработанного метода. Во втором разделе рассмотрены все соединения, использованные в качестве медиаторов электрохимического восстановления прекурсоров НЧ-М, и описаны эксперименты по ЦВА–исследованию медиаторного процесса и электросинтезу монометаллических НЧ. В ходе выполнения исследований было проведено множество исследований электрохимических свойств различных солей и комплексов металлов в разнообразных условиях. Эти результаты, а также характеристики полученных монометаллических частиц представлены для каждого металла по отдельности в разделе 3. Отдельно рассмотрены возможности медиаторного электросинтеза в получении биметаллических НЧ, нанокompозитов НЧ-М с различными наноразмерными носителями, а также в получении НЧ-М в двухфазных системах двух несмешивающихся жидкостей. Результаты исследования каталитических свойств, полученные в реакции восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры полученных металлосодержащих наноструктур представлены в отдельной Главе 3.

### ***Благодарность***

Автор выражает безмерную благодарность и признательность д.х.н. Янилкину Виталию Васильевичу за переданные опыт и знания. Автор искренне признателен к.х.н. Фазлеевой Резеде Ринатовне и к.х.н. Настаповой Наталье Владимировне за неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы. Особую благодарность автор выражает д.х.н. Губайдуллину А.Р. и к.х.н. Самигуллиной А.И. за исследование образцов

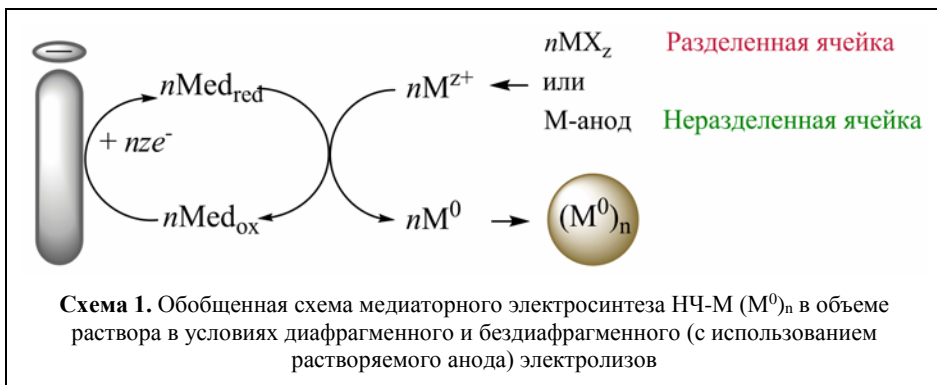
методами рентгеновской дифракции и глубокий анализ полученных результатов. Автор благодарен нынешним и бывшим сотрудникам лабораторий химии каликсаренов д.х.н. Зиганшиной А.Ю. к.х.н. Султановой Э.Д., Мухитовой Р.К., Мансуровой Э.Э., физико-химии супрамолекулярных систем д.х.н. Мустафиной А.Р. и к.х.н. Федоренко С.В., функциональных материалов к.х.н. Фазлеевой Г.М. и к.х.н. Исламовой Л.Н., химии гетероциклических соединений д.х.н. Мамедову В.А. и д.х.н. Жуковой Н.А. за синтез соединений, необходимых для выполнения диссертационной работы. Автор признателен Осину Ю.Н., к.б.н. Евтюгину В.Г. и другим сотрудникам Междисциплинарного центра «Аналитическая микроскопия» К(П)ФУ, а также д.х.н. Кадинову М.К., к.х.н. Низамееву И.Р. и д.б.н. Сальникову В.В. за исследование образцов на атомно-силовом и электронных микроскопах. Также автор благодарен к.ф.-м.н. Янилкину А.В. за выполнение теоретических расчетов и к.т.н. Янилкину И.В. за проведение исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Общие принципы и особенности медиаторного электросинтеза наночастиц металлов

Анализ имеющейся на сегодняшний день литературы по электрохимическим способам получения НЧ-М в растворе показал, что эти методы имеют некоторые недостатки, среди которых можно выделить низкую эффективность; необходимость применения УЗ-воздействия; отсутствие контроля за процессами, происходящими на противоеlectроде; высокую энергозатратность вследствие необходимости использования высоких токов или потенциалов. Все эти минусы делают электрохимические методы неконкурентоспособными перед более востребованными химическими методами. В связи с этим нами была предпринята попытка по созданию нового эффективного электрохимического способа получения НЧ-М и их нанокомпозитов в растворе.

В основе данного метода лежит использование медиаторов. Медиатор – это соединение, являющееся посредником в передаче электронов от электрода на субстрат (процессы восстановления) или, наоборот, от субстрата на электрод (процессы окисления). В нашем случае задачей медиатора является перевод процесса восстановления иона металла с поверхности электрода в объем раствора для предотвращения адсорбции металла на электроде. Электрохимический синтез осуществляется при потенциалах восстановления медиатора ( $Med_{ox}$ ), восстановленная форма медиатора ( $Med_{red}$ ) диффундирует в раствор, где и вступает в окислительно-восстановительную реакцию с ионом металла (Схема 1). В результате НЧ-М образуются в растворе, а медиатор возвращается в исходное состояние ( $Med_{ox}$ ) и может снова участвовать в электрохимическом цикле превращений.



Из задач медиатора вытекают два основных требования, предъявляемых к ним:

1. Химическая обратимость восстановления медиатора. Электрохимическая обратимость, квазиобратимость или необратимость этого процесса не имеет значения. Медиатор не должен расходоваться в ходе процесса вследствие необратимых химических превращений.

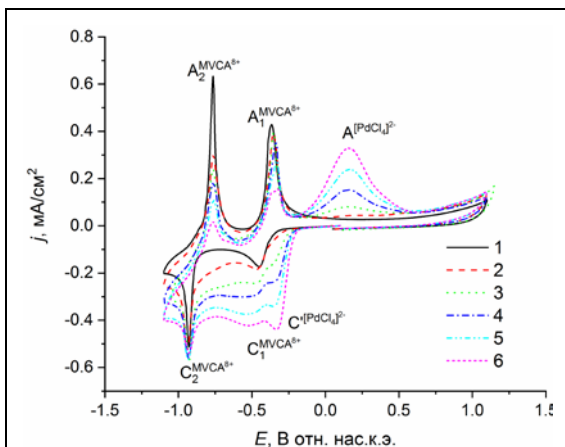
2. Термодинамическим условием реализации медиаторного электросинтеза НЧ-М является более отрицательное значение равновесного потенциала редокс-пары  $Med_{ox}/Med_{red}$  ( $E_p^{Med}$ ) относительно равновесного потенциала редокс-системы  $M^{z+}/(M^0)_n$  ( $E_p^M$ ):

$$\Delta E_p = (E_p^{Med} - E_p^M) < 0 \quad (1)$$

Независимо от этого, восстановление медиатора может происходить труднее или легче иона металла.

При выборе медиатора необходимо учитывать возможную адсорбцию  $Med_{ox}$  и/или  $Med_{red}$  на электроде, а также вероятное взаимодействие медиатора с прекурсором или с самой НЧ-М. Доминирующую роль в выборе медиатора также играет среда проведения электросинтеза, поскольку обратимость восстановления многих соединений изменяется при переходе из апротонных в протонодонорные среды.

В случае высокой скорости медиаторного восстановления в зависимости от соотношения потенциалов восстановления медиатора и иона металла ЦВА – детектирование медиаторного процесса будет отличаться. Когда ион металла восстанавливается труднее медиатора (к этому же случаю можно отнести ситуацию, когда субстрат не восстанавливается на электроде), как правило, вольт-амперным критерием протекания медиаторного процесса будет каталитический прирост тока восстановления медиатора и уменьшение тока окисления  $Med_{red}$  в присутствии иона металла. При очень высокой скорости медиаторного восстановления процесс может проявиться в виде предпика перед пиком восстановления  $Med_{ox}$  (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** ЦВА-кривые системы MVCA- $C_5S_8^+$  (0.5 мМ) (медиатор) -  $PdCl_2$  при разных концентрациях  $PdCl_2$ , мМ: 1) 0, 2) 0.5, 3) 1.0, 4) 1.5, 5) 2.0, 6) 2.5. Среда: ДМФА- $H_2O$  (3:2)/ 0.1 М NaCl. Введение  $PdCl_2$  приводит к появлению предпика  $C'$  перед первым пиком восстановления медиатора  $C_1$ . При увеличении концентрации  $PdCl_2$  ток данного предпика возрастает, а токи пиков  $A_1$  и  $A_2$  снижаются

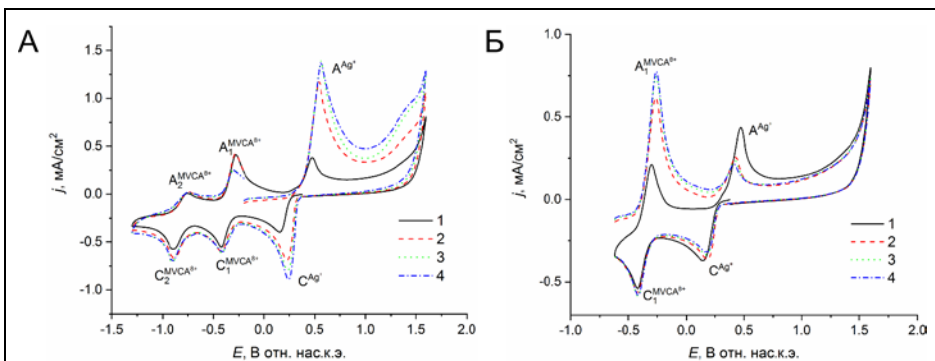
Скорость развертки потенциала для всех представленных ЦВА кривых составляла 100мВ/с

наоборот, приводит к понижению пика реокисления металла (Рисунок 2). Трансформация полученных в условиях микроэлектролиза ЦВА-кривых в зависимость тока от времени позволяет определить количество осажденного на поверхности электрода металла. Сравнение результатов, полученных для электродного и медиаторного восстановления ионов металла, позволяет в некоторой степени провести оценку эффективности медиатора.

На основе анализа ЦВА-кривых определяются оптимальные условия проведения электросинтезов: потенциал электролиза, количество электричества, состав растворителя и фонового электролита, соотношение компонентов системы и др.

В качестве прекурсоров НЧ-М могут быть использованы соли или комплексы этих металлов. Альтернативным вариантом поставки ионов металла в раствор является их *in situ* генерирование в ходе электролиза в результате анодного окисления массивного металла. В первом случае электросинтез проводится в условиях диафрагменного электролиза (в разделенной ячейке), во втором – процесс осуществляется в условиях бездиафрагменного электролиза (в неразделенной ячейке) (Схема 1).

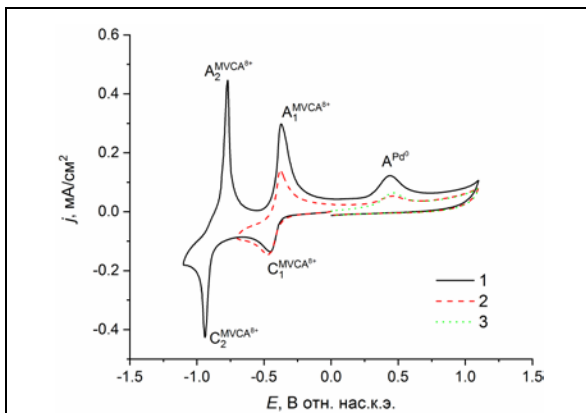
Когда медиатор восстанавливается труднее иона металла, видимые признаки реализации медиаторного восстановления на ЦВА-кривых отсутствуют. В таких случаях доказать осуществление медиаторного процесса можно, проведя так называемый микроэлектролиз. Перед записью ЦВА-кривых выдерживается потенциал восстановления иона металла и потенциал восстановления медиатора в течение различного времени, при этом контролируется пик реокисления осажденного на поверхности электрода металла. В первом случае происходит закономерный рост пика реокисления с увеличением времени выдерживания. Выдерживание более катодного потенциала восстановления медиатора,



**Рисунок 2.** ЦВА-кривые системы MVCA-C<sub>5</sub><sup>8+</sup> (0.5 mM) (медиатор) – Ag<sup>+</sup> (1.5 mM), записанные после выдерживания электрода при (А)  $E = -0.20$  В и (Б)  $E = -0.62$  В в течение 1) 0, 2) 1, 3) 2 и 4) 3 мин. Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Выдерживание потенциала восстановления Ag<sup>+</sup> ( $-0.20$  В) приводит к адсорбции металла на поверхности электрода и, соответственно, к возрастанию пика окисления A<sup>Ag+</sup>, при выдерживании потенциала восстановления медиатора MVCA-C<sub>5</sub><sup>8+</sup> ( $-0.62$  В) происходит снижение высоты данного пика

Медиаторный электросинтез НЧ-М в условиях бездиафрагменного электролиза с использованием растворяющегося «жертвенного» анода – является безотходным способом получения НЧ-М и соответствует принципам «зеленой химии». На аноде происходит окисление металла с образованием ионов металла, в то время как на катоде генерируется эквивалентное количество восстановителя. Взаимодействие продуктов катодного и анодного процессов приводит к образованию НЧ-М и регенерации исходной формы медиатора Med<sub>ox</sub>. В идеале, единственным результатом такого электролиза является переход металла из анода в раствор в виде НЧ.

ЦВА-контроль системы при выполнении электросинтезов позволяет получать количественную информацию о расходе медиатора и иона металла. В идеале, на ЦВА-



**Рисунок 3.** ЦВА-кривые системы MVCA-C<sub>5</sub><sup>8+</sup> (0.5 mM) (медиатор) - PdCl<sub>2</sub> (1.5 mM) после электролиза при  $E = -0.6$  В ( $Q = 2F$  на моль PdCl<sub>2</sub>) с начальной разверткой потенциала в 1), 2) катодную и 3) анодную сторону. Среда: ДМФА-Н<sub>2</sub>O (3:2)/ 0.1 М NaCl

ЦВА исходной системы представлена на рис. 1, кривая 4

кривой системы, полученной после электросинтеза, должны регистрироваться сигналы медиатора, соответствующие его исходному состоянию, и не должно быть пиков восстановления ионов металла. В некоторых случаях методом ЦВА удается зарегистрировать пики окисления полученных в растворе НЧ-М (Рисунок 3). Данные пики имеют адсорбционную природу, поскольку их высота зависит от времени выдерживания индикаторного электрода в растворе без перемешивания и без наложения потенциала. Также электросинтез сопровождается контролем массы электродов. Неизменность массы катода в ходе электросинтеза свидетельствует об эффективности процесса и о количественном восстановлении ионов металла в объеме раствора. При генерировании ионов металлов в условиях бездиафрагменного электролиза осуществляется измерение массы анода. По величине уменьшения веса анода определяется ВТ, являющийся одним из критериев эффективности процессов. В выполненных электросинтезах ВТ, как правило, превышал 100%, поскольку наряду с растворением материала анода происходит и его диспергирование.

## 2. Медиаторы

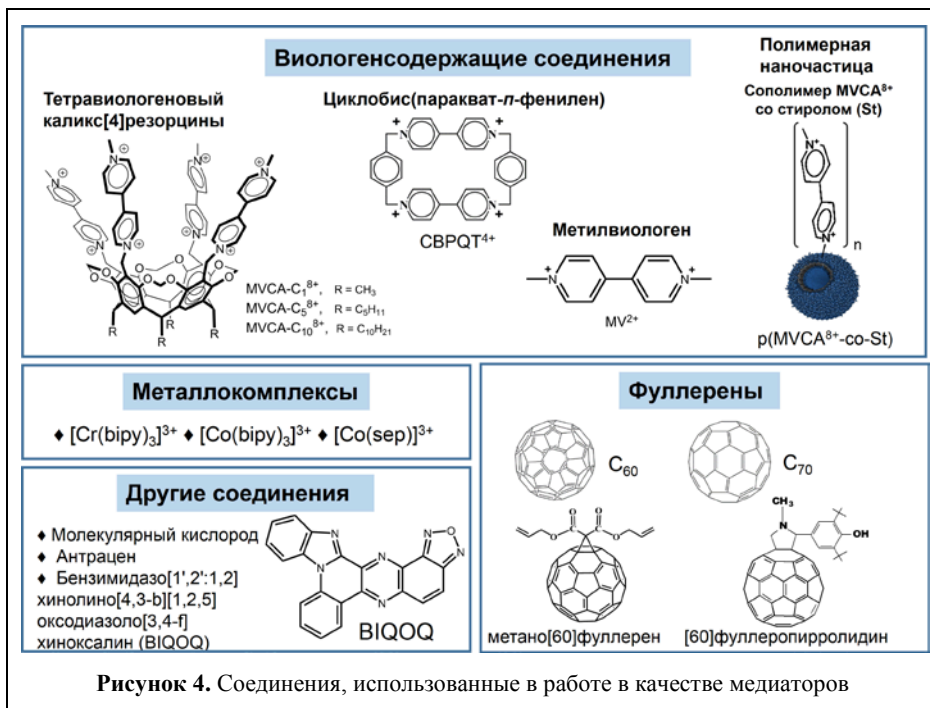
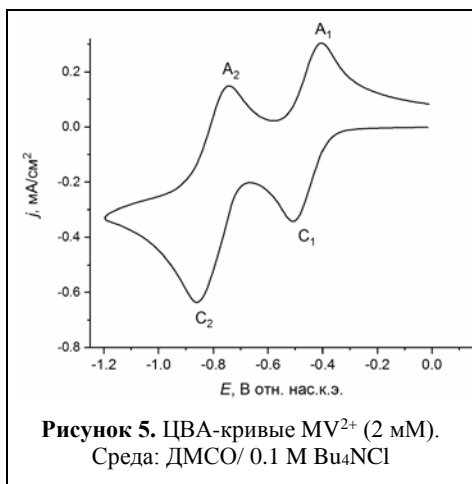


Рисунок 4. Соединения, использованные в работе в качестве медиаторов

Одна из основных задач работы состояла в поиске соединений, способных выполнять функцию медиатора. В качестве таких соединений нами были исследованы представители различных классов соединений, способных к обратимому одно- и многоэлектронному переносу: метилвиологен (MV<sup>2+</sup>),

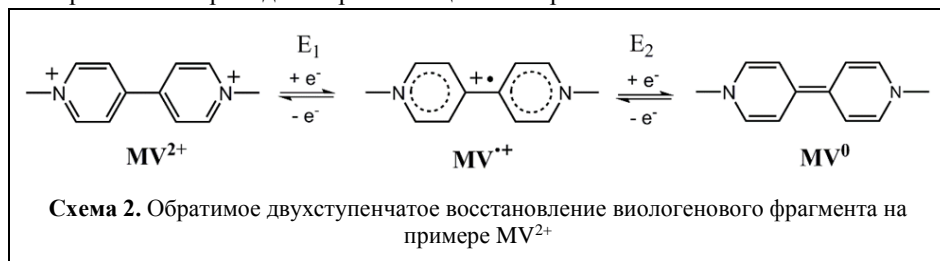


тетравиологеновые каликсрезорцины ( $MVCA-C_n^{8+}$ ), полимерная НЧ, представляющая собой сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом  $p(MVCA^{8+}-co-St)$ , циклобис(параquat-*n*-фенилен) ( $СВРQТ^{4+}$ ), молекулярный кислород, антрацен, фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерен (MF), N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- $C_{60}$ -[1,2-с]пирролидин (FP)), металлокомплексы ( $[Co(bipy)_3]^{3+}$ ,  $[Co(sep)_3]^{3+}$  и  $[Cr(bipy)_3]^{3+}$ ) и бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалин (Рисунок 4).



Первая группа медиаторов - *виологенсодержащие соединения*, к которой относятся  $MV^{2+}$ ,  $MVCA-C_n^{8+}$ ,  $СВРQТ^{4+}$  и  $p(MVCA^{8+}-co-St)$ . Электрохимическое восстановление всех виологенсодержащих соединений в водных, водно-органических и органических средах протекает двухступенчато в области сравнительно невысоких потенциалов (Рисунок 5). На каждой ступени переносится равное по количеству виологеновых групп число электронов. На первой ступени происходит восстановление виологеновых единиц до катион-

радикального состояния, на второй ступени их дальнейшее восстановление до дигидробипиридилов (Схема 2). Оба продукта восстановления стабильны и потенциально могут выполнять функцию медиатора. Восстанавливающей способности виологеновых единиц в катион-радикальном состоянии оказалось достаточно для восстановления многих прекурсоров НЧ-М, поэтому электросинтезы проводили при потенциалах первого пика восстановления.



Одним из преимуществ использования виологеновых соединений в качестве медиатора является легкость детектирования окончания процесса в условиях диафрагменного электролиза. Дело в том, что виологеновые соединения в катион-радикальных состояниях имеют интенсивную синюю окраску. Поэтому при исчерпывающем восстановлении ионов металлов появление в растворе

избыточного количества  $\text{Med}_{\text{red}}$  приводит к незамедлительному окрашиванию раствора в оттенок синего цвета (Рисунок 6).



**Рисунок 6.** Типичный цвет раствора виологеновых соединений в катион-радикальном состоянии

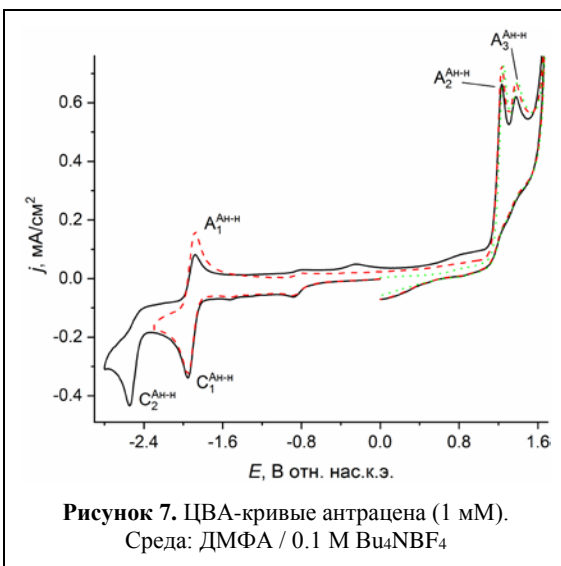
$\text{M}^{2+}/(\text{M}^0)_n$  (Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Cu.). В попытках получить НЧ более активных металлов, например Co, в исследование в качестве медиатора был вовлечен *антрацен*. Антрацен восстанавливается практически на 1.5 В труднее  $\text{MV}^{2+}$  (Рисунок 7), соответственно восстанавливающая способность анион-радикала антрацена значительно превосходит катион-радикал  $\text{MV}^{+•}$ .

Способность принимать до шести электронов на молекулу с образованием стабильных моно- и мультианионов делает фуллерены и их производные

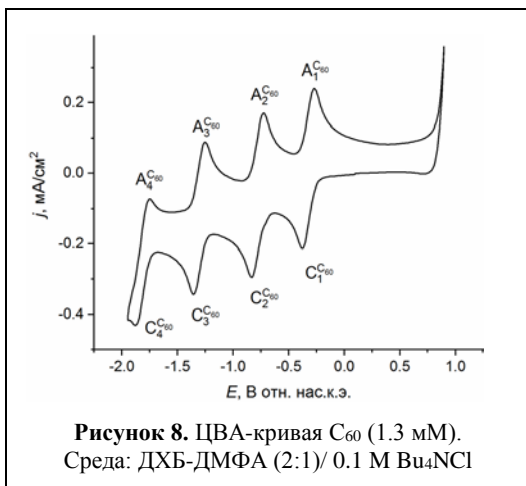
привлекательными для использования в качестве медиаторов в электросинтезе НЧ-М (Рисунок 8). Анион-радикалы и дианионы фуллеренов и их производных не протонируются такими донорами протонов как вода и фенол. Следовательно, фуллерены и их производные могут выполнять функцию медиаторов при потенциалах генерирования этих анионных частиц не только в апротонных, но и в умеренно протондонорных средах. Фуллерены  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  и их производные, бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерен и N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- $\text{C}_{60}$ -[1,2-с]пирролидин, показали свою эффективность в качестве медиаторов в электросинтезе НЧ Au и Ag в средах ДХБ-ДМФА и толуол-ДМФА.

Среди указанных виологеновых соединений наиболее универсальным медиатором является  $\text{MV}^{2+}$ . Это обусловлено хорошей растворимостью исходной и восстановленной форм  $\text{MV}^{2+}$  как в органических, так и водных средах; более отрицательным значением равновесного потенциала редокс-пары  $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{+•}$ , другими словами более высокой восстанавливающей способностью  $\text{MV}^{+•}$ ; а также коммерческой доступностью соединения.

Виологеновые соединения показали свою эффективность в качестве медиаторов для получения металлов с относительно невысоким значением равновесного потенциала редок-пары



**Рисунок 7.** ЦВА-кривые антрацена (1 мМ).  
Среда: ДМФА / 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$

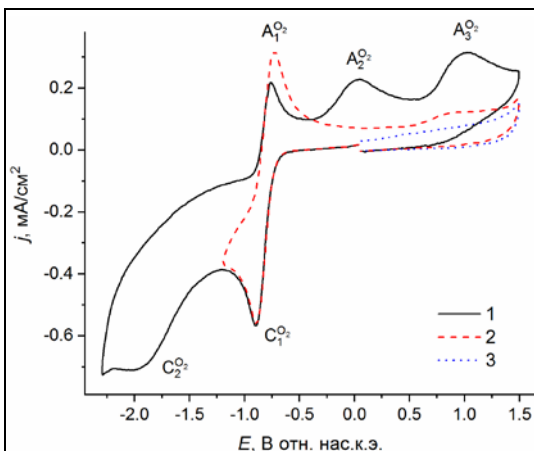


**Рисунок 8.** ЦВА-кривая  $S_{60}$  (1.3 мМ).  
Среда: ДХБ-ДМФА (2:1)/ 0.1 М  $Bu_4NCl$

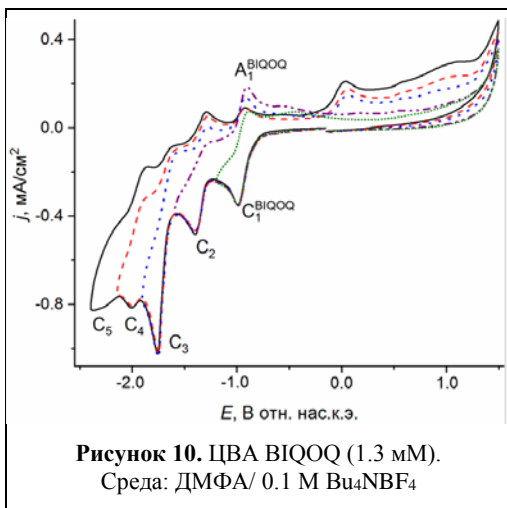
обусловлен внутрисферным переносом одного электрона на центральный ион  $M(III) \rightarrow M(II)$ . Комплексы были использованы в синтезе НЧ-Аг. Как оказалось,  $[Cr(bipy)_3]^{3+}$  не может быть рекомендован к использованию в качестве медиатора, поскольку его восстановленная форма  $[Cr(bipy)_3]^{2+}$  неустойчива в условиях длительного электролиза и продукты ее деструкции осаждаются на электроде и пассивируют электрод. В случае остальных металлокомплексов процесс происходит гладко и приводит к количественному получению НЧ-Аг.

**Использование молекулярного кислорода** в качестве медиатора восстановления ранее еще не было описано. Обычно кислород воспринимается как типичный окислитель, и возможность его использования для восстановления ионов металлов является оригинальным решением. Применение кислорода в качестве реагента является экологически привлекательным, исключает необходимость в очистке НЧ-М от него и в работе в инертной атмосфере. Обратимое восстановление кислорода возможно только в апротонных средах (Рисунок 9), поэтому для

В качестве медиаторов для водной среды были использованы *трехзарядные комплексы  $Cr(III)$  и  $Co(III)$*   $[Cr(bipy)_3]^{3+}$ ,  $[Co(bipy)_3]^{3+}$  и  $[Co(sep)]^{3+}$ . Восстановление этих металлокомплексов по первой ступени происходит электрохимически обратимо в близкой области потенциалов (при  $E = -0.52, 0.02, -0.60$  В соответственно, здесь и далее значение потенциалов представлены относительно насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.)) и



**Рисунок 9.** ЦВА-кривые  $O_2$  (~3.2 мМ) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную области (3).  
Среда: ДМФА/ 0.1 М  $Bu_4NPF_6$



**Рисунок 10.** ЦВА VIQOO (1.3 мМ).  
Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>

Восстановление VIQOO в ДМФА по первой ступени протекает химически и электрохимически обратимо (Рисунок 10) с переносом одного электрона и образованием стабильных анион-радикалов. Данное соединение было протестировано в качестве медиатора в электросинтезе НЧ Ag, Pd, Au, Pt, Rh, Ir в ДМФА. Только в случае Ag и Au, процесс проходит эффективно, в случае остальных металлов в ходе электросинтеза происходит необратимая трансформация медиатора, приводящая к низким выходам НЧ-М.

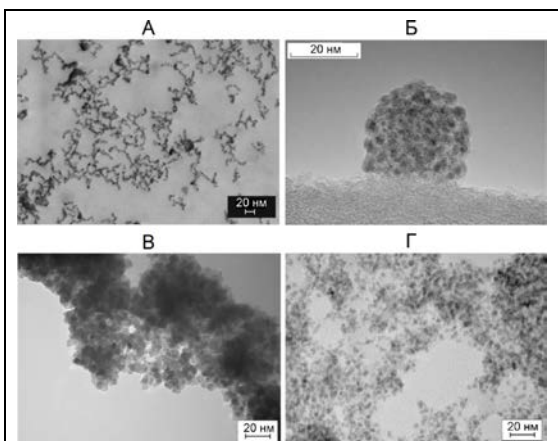
### 3. Характеристики монометаллических наночастиц, полученных методом медиаторного электросинтеза

#### *Палладий*

Образующиеся в результате медиаторных электросинтезов стабилизированные НЧ-Pd окрашивают раствор в темно-коричневый цвет. НЧ-Pd, независимо от условий получения, имеют относительно небольшие размеры и высокую однородность. Средний размер частиц, определенный из ПЭМ-снимков, находится в диапазоне 1-8 нм. Примерно в том же диапазоне находится и размер кристаллитов металла. Частицы

проведения электросинтезов приходится ограничиваться только такими растворителями. Использование кислорода в качестве медиатора привело к синтезу ультрамалых НЧ Au и Pd (менее 2 нм) и НЧ-Ag малого размера (средний размер  $5 \pm 2$  нм) в ДМФА.

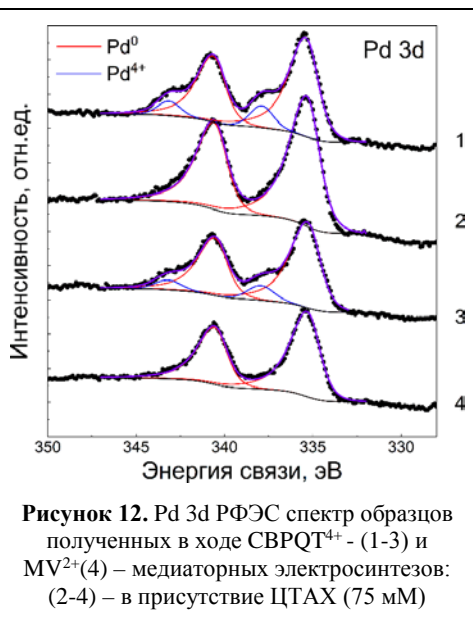
В качестве потенциального медиатора для процессов электровосстановления наше внимание привлекла новая гетероциклическая система – бензимидазо[1',2';1.2]хинолино[4.3-b][1.2.5]оксодиазоло[3.4-f]хиноксалин (VIQOO).



**Рисунок 11.** (А-Г) НЧ-Pd, полученные медиаторным электросинтезом в разных условиях

имеют форму, близкую к сферической (Рисунок 11). Полученные НЧ-Pd в некоторых условиях адсорбируются на поверхности индикаторного электрода, это приводит к появлению на ЦВА-кривых пика окисления, потенциал которого находится в диапазоне 0.35 ÷ 0.46 В. В некоторых случаях НЧ-Pd с поли(N-винилпирролидоном (ПВП<sub>40</sub>) образуют единую глобулу, напоминающую ягоду малины, как например, при O<sub>2</sub>-медиаторном электросинтезе в ДМФА (Рисунок 11Б).

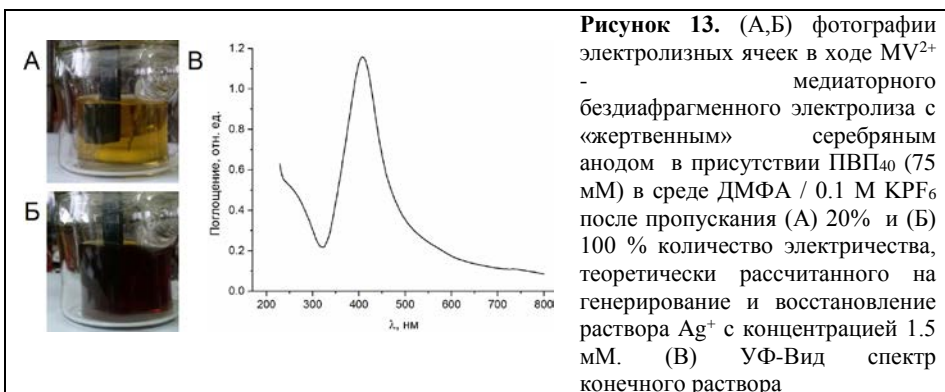
Результаты исследования методом РФЭС образцов НЧ-Pd, полученных в результате СВРQT<sup>4+</sup> и MV<sup>2+</sup>- медиаторных электросинтезов, показали, что Pd в частицах находится в основном в виде Pd<sup>0</sup>. В двух из четырех исследованных системах было найдено до 14% Pd, находящегося в окисленном состоянии, предположительно в виде PdO<sub>2</sub> (Рисунок 12).



**Рисунок 12.** Pd 3d РФЭС спектр образцов полученных в ходе СВРQT<sup>4+</sup> - (1-3) и MV<sup>2+</sup>(4) – медиаторных электросинтезов: (2-4) – в присутствии ЦТАХ (75 мМ)

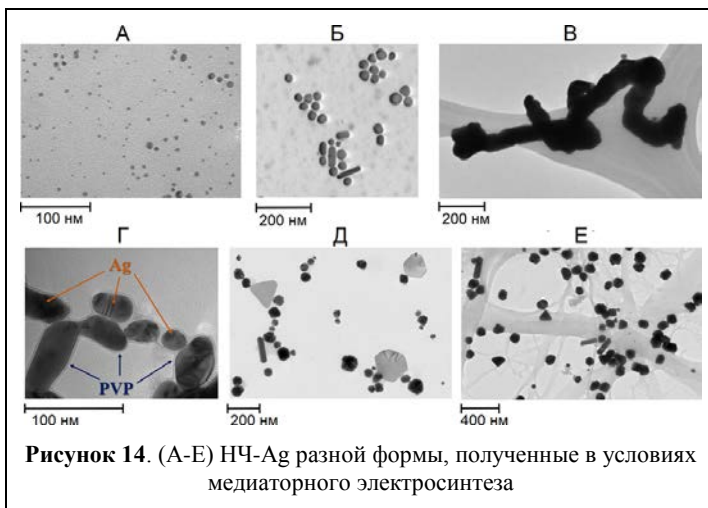
### Серебро

Полученные НЧ-Ag, как правило, окрашивают раствор в желтый цвет, при увеличении их концентрации цвет переходит в коричнево-оранжевый. Полоса поглощения на спектрах УФ и видимой области растворов полученных частиц находится в диапазоне 400-460 нм (Рисунок 13). Пик окисления адсорбированных на электроде НЧ-Ag регистрировался в диапазоне от 0.10 до 0.66 В. Размеры НЧ-Ag, полученных в ходе медиаторных электросинтезов,



**Рисунок 13.** (А,Б) фотографии электролизных ячеек в ходе MV<sup>2+</sup> - медиаторного бездиафрагменного электролиза с «жертвенным» серебряным анодом в присутствии ПВП<sub>40</sub> (75 мМ) в среде ДМФА / 0.1 М KPF<sub>6</sub> после пропускания (А) 20% и (Б) 100 % количество электричества, теоретически рассчитанного на генерирование и восстановление раствора Ag<sup>+</sup> с концентрацией 1.5 мМ. (В) УФ-Вид спектр конечного раствора

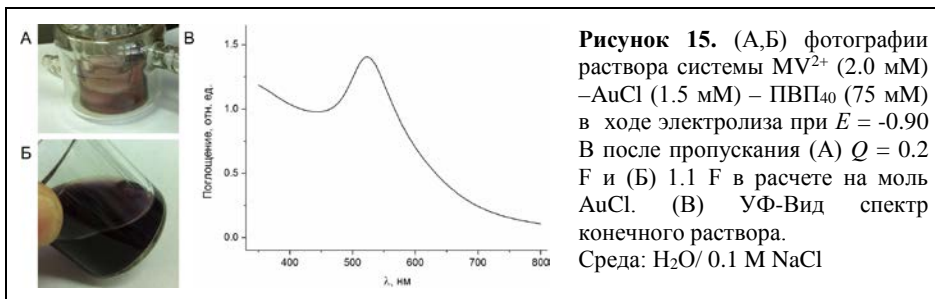
широко варьируются. Частицы наименьшим значением среднего размера (около 5 нм) были получены в органических растворителях, ДМФА или АН, в результате кислород-медиаторных электросинтезов в присутствии ПВП<sub>40</sub> (75 или 20 мМ) в качестве стабилизатора, в присутствии или отсутствие в качестве носителя СоО-хСо(ОН)<sub>2</sub> (3 мМ). Серебру свойственна большая вариативность форм образуемых НЧ. Наиболее распространенная форма частиц – сферическая. Нами были получены также наностержни, нанонити, эллипсоиды, пластинки в виде шестиугольников и треугольников, кубы, тетраэдры (Рисунок 14). Селективное образование одной определенной формы не происходит, всегда образуется смесь частиц различной формы, среди которых всегда преобладают квази-сферические частицы.



**Рисунок 14.** (А-Е) НЧ-Ag разной формы, полученные в условиях медиаторного электросинтеза

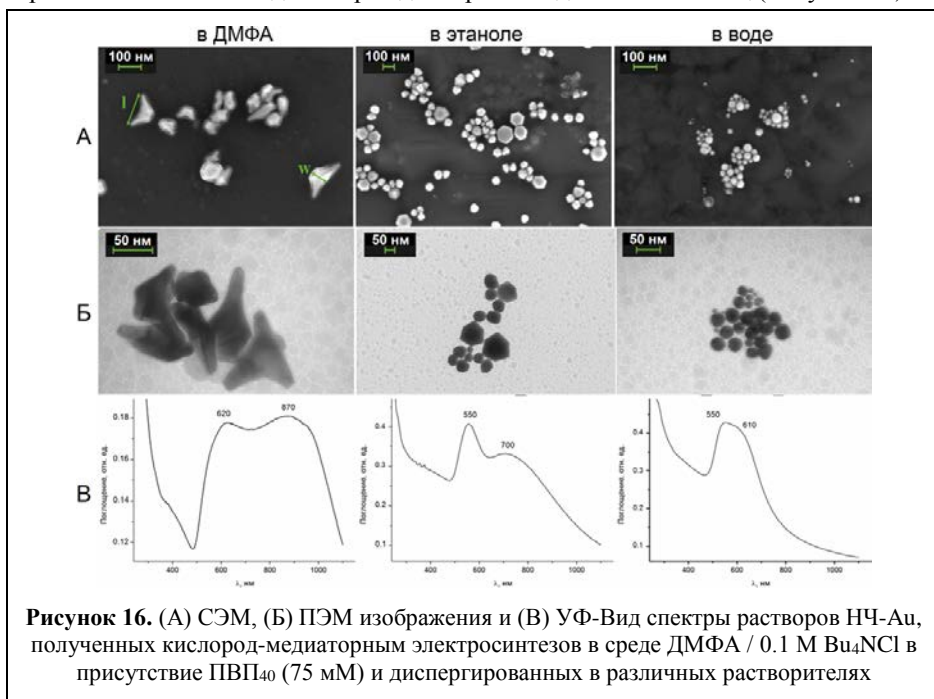
### Золото

Для золота в основном характерно формирование частиц квазисферической формы со средним размером порядка 10-30 нм. Полученные растворы НЧ-Au чаще всего окрашиваются в розовый, малиновый или фиолетовый цвет. На УФ-Вид спектрах этих растворов регистрируется полоса поглощения в области 520-680 нм (Рисунок 15). Пик окисления НЧ-Au в зависимости от среды может регистрировать в области 0.30÷0.38 В (толуол-ДМФА) или в области 0.84÷1.10 В (вода).



**Рисунок 15.** (А,Б) фотографии раствора системы MV<sup>2+</sup> (2.0 мМ) –AuCl (1.5 мМ) – ПВП<sub>40</sub> (75 мМ) в ходе электролиза при E = -0.90 В после пропускания (А) Q = 0.2 F и (Б) 1.1 F в расчете на моль AuCl. (В) УФ-Вид спектр конечного раствора. Среда: H<sub>2</sub>O/0.1 М NaCl

Частицы Au наименьшего размера были получены в результате  $O_2$  – медиаторного электросинтеза в ДМФА в присутствии ПВП<sub>40</sub> (75 мМ). Частицы были настолько маленькими, что их раствор был прозрачным и неокрашенным. Такое характерно для частиц золота, размер которых не превышает 2 нм. Для выделения частиц из части раствора в вакууме водоструйного насоса отогнали ДМФА и сухой остаток соникацией диспергировали в этанол и в воду. Растворы приобрели характерный фиолетовый цвет в течение 15 дней в ДМФА, через 48 и 8 часов в этаноле и воде соответственно. Методом ПЭМ и СЭМ было показано, что НЧ-Au в каждом из трех образцов отличаются своими размерами и формами. В ДМФА образуется смесь V-образных ( $l = 135 \pm 61$  нм,  $d = 48 \pm 17$  нм по СЭМ и  $112 \pm 53$  нм и  $58 \pm 22$  нм по ПЭМ) и многогранные НЧ со средним размером ( $d = 70 \pm 46$  нм по СЭМ и  $46 \pm 14$  нм по ПЭМ), в спирте образуются в большей степени НЧ неправильной многоугольной формы ( $56 \pm 25$  нм), и в меньшей степени НЧ гексагональной формы ( $105 \pm 29$  нм). В воде же сформировались частицы сферической формы  $13 \pm 8$  нм. Различие в морфологии частиц отразилось и на УФ-Вид спектрах дисперсий выделенных частиц (Рисунок 16).

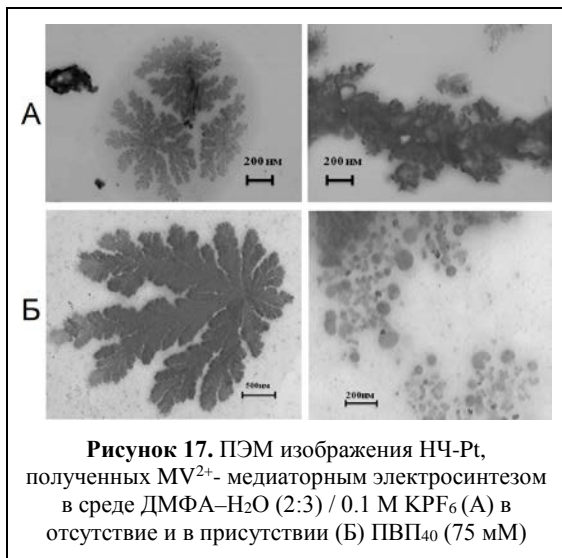


**Рисунок 16.** (А) СЭМ, (Б) ПЭМ изображения и (В) УФ-Вид спектры растворов НЧ-Au, полученных кислород-медиаторным электросинтезом в среде ДМФА / 0.1 М  $Vu_4NCl$  в присутствии ПВП<sub>40</sub> (75 мМ) и диспергированных в различных растворителях

На примере данной работы было показано влияние микроокружения на характеристики получаемых НЧ-Au. Микроокружение, в первую очередь, определяет скорость роста зародыша металла. В ДМФА эта скорость наименьшая, в воде – наибольшая, а в этаноле – занимает промежуточное значение. Соответственно, в этих трех растворителях и формируются частицы различной формы и размера.



## Платина

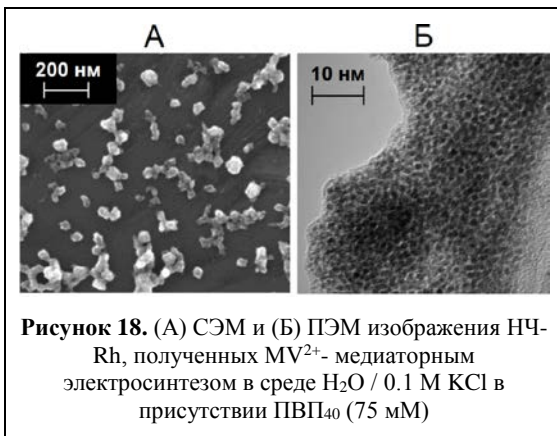


НЧ-Pt были эффективно получены в результате  $MV^{2+}$ -медиаторного электросинтеза в среде ДМФА– $H_2O$  (2:3)/ 0.1 М  $KPF_6$ . В отсутствие стабилизатора НЧ-Pt образуют крупные агрегаты, состоящие из частиц разного размера и формы. ПВП<sub>40</sub> стабилизирует НЧ-Pt ( $\sim 18 \pm 9$  нм), образуется единая органическая масса с вкраплениями металла. Независимо от присутствия стабилизатора для НЧ-Pt характерно формирование дендримерных структур типа «снежинок» при высыхании на твердой подложке (Рисунок 17).

**Рисунок 17.** ПЭМ изображения НЧ-Pt, полученных  $MV^{2+}$ -медиаторным электросинтезом в среде ДМФА– $H_2O$  (2:3) / 0.1 М  $KPF_6$  (А) в отсутствие и в присутствии (Б) ПВП<sub>40</sub> (75 мМ)

## Родий

В ходе проведенных электросинтезов в присутствии ПВП<sub>40</sub> или цетилтриметиламмония хлорида (ЦТАХ) были получены монодисперсные НЧ-Rh с размерами 1-2 нм (Рисунок 18). Размер частиц металла не зависит от природы стабилизатора. На микроскопических снимках НЧ-Rh регистрируются в виде мелких вкраплений в матрице стабилизатора. В некоторых случаях измерить отдельное зерно Rh не удается. Такой малый размер частиц не позволяет оценить методом ПРД размеры кристаллитов металлов.



**Рисунок 18.** (А) СЭМ и (Б) ПЭМ изображения НЧ-Rh, полученных  $MV^{2+}$ -медиаторным электросинтезом в среде  $H_2O$  / 0.1 М  $KCl$  в присутствии ПВП<sub>40</sub> (75 мМ)

## Кобальт

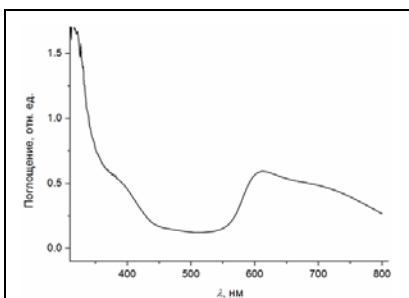
В ходе антрацен-медиаторного электросинтеза был получен коллоидный раствор НЧ-Co в ДМФА темно-коричневого цвета. Однако при контакте с воздухом происходит быстрое окисление частиц, и цвет раствора становится зеленоватым. Об окислении НЧ металла свидетельствует также сдвиг потенциала анодного пика окисления полученных наночастиц. Данный пик сразу после



электролиза в инертной атмосфере регистрировался при  $E = -0.11$  В, но после контакта с воздухом пик сдвинулся в область анодных потенциалов ( $E = 0.21$  В). Выделить частицы металлического кобальта в атмосферных условиях не удается.

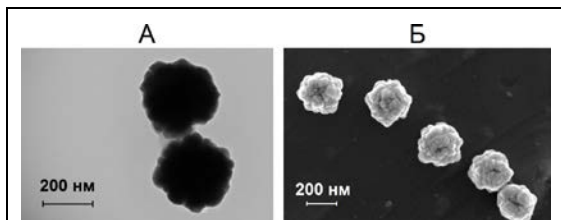
### Медь

НЧ-Cu, полученные в результате  $MV^{2+}$ -медиаторных электросинтезов в ДМФА или в воде, также окисляются кислородом воздуха, о чем свидетельствует изменение цвета раствора после контакта с воздухом и снижение пика на УФ-Вид спектрах при длине волны, соответствующей полосе плазмонного резонанса НЧ-Cu ( $\lambda \sim 610$  нм) (Рисунок 19). Методом ПРД в образце регистрируется присутствие кристаллитов, соответствующих как  $Cu^0$ , так и  $Cu_2O$ . В результате образуются частицы, которые на ПЭМ и СЭМ, визуализируются в виде агломератов, форма которых напоминает цветок (Рисунок 20). Поэтому они были



**Рисунок 19.** УФ-Вид спектры растворов НЧ-Cu, полученных в результате  $MV^{2+}$ -медиаторного электросинтеза в присутствии ПВП<sub>40</sub> (75 мМ) (А). Среда: H<sub>2</sub>O/ 0.1 М NaCl

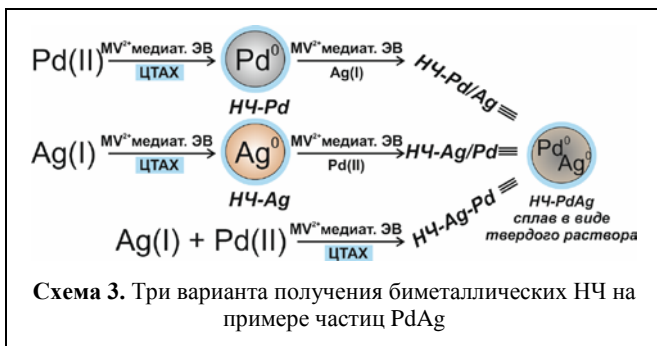
названы "нанорозами". Размеры таких частиц составляют  $348 \pm 26$  нм по СЭМ и  $340 \pm 29$  нм по ПЭМ, средний размер лепестков по СЭМ –  $56 \pm 16$  нм. Формированию такой структуры вероятно способствует неполное окисление полученных НЧ-Cu. Такие структуры стабильны и существует в индивидуальном виде как в растворе, так и на твердой подложке.



**Рисунок 20.** (А) ПЭМ и (Б) СЭМ изображения НЧ  $Cu_2O@PVP_{40}$ , полученных в результате  $MV^{2+}$ -медиаторного электросинтеза в среде ДМФА/ 0.1 М  $Na_4NBF_4$  в присутствии ПВП<sub>40</sub> (75 мМ) и последующего окисления кислородом воздуха

## 4. Электросинтез биметаллических наночастиц

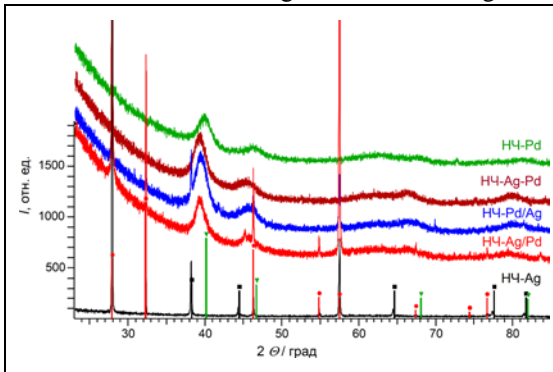
Медиаторный электросинтез может быть использован для получения как монометаллических, так и биметаллических частиц. Электросинтезы биметаллических частиц были осуществлены тремя способами: (i) предварительным синтезом НЧ- $M^1$  с последующим восстановлением  $M^2X$ , (ii) предварительным синтезом НЧ- $M^2$  и последующим восстановлением  $M^1X$  (iii) совместным восстановлением  $M^1X$  и  $M^2X$  (Схема 3).



Были осуществлены электросинтезы с целью получить биметаллические НЧ Pd с Ag, Rh, Au или Cu в водной и водно-органических (DMCO-H<sub>2</sub>O (1:1)) средах с использованием MV<sup>2+</sup> в качестве медиатора

в условиях диафрагменного электролиза. Предварительно были выполнены MV<sup>2+</sup>-медиаторные электросинтезы монометаллических НЧ названных металлов по отдельности в тех же условиях.

Основным источником доказательств образования биметаллических НЧ, а не индивидуальных монометаллических НЧ, был метод ПРД. В случае PdAg и PdAu на диффрактограммах полученных образцов положение дифракционных пиков не соответствует кристаллитам индивидуальных металлов, их положение оказывается промежуточным между таковыми для чистых компонентов (Рисунок 21). Анализ параметров элементарных ячеек наночастиц твердых растворов PdAg привел к следующим значениям содержания серебра в трех вариантах биметаллических НЧ: Ag/Pd - 50%, Pd/Ag - 24%, Pd-Ag - 32%.



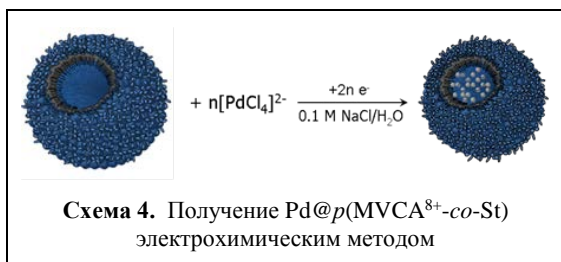
**Рисунок 21.** ПРД-диффрактограммы образцов моно- и биметаллических НЧ. Черными вертикальными штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра (код № 01-087-0720), красными – AgCl (код № 01-085-1355), зелеными – палладия (код № 00-005-0681).

В случае же PdRh сдвиг максимумов диффузионных пиков на диффрактограммах соответствует увеличению параметров элементарной ячейки относительно соответствующих величин для чистого палладия. Данный факт может быть интерпретирован возникновением разупорядоченных систем - твердых растворов компонентов Pd и Rh с несколькими изоморфными структурами и с различной концентрацией фаз, обогащенных или обедненных атомами Pd. Образование такой структуры приводит к уменьшению коэффициента упаковки и соответственному увеличению среднего объема, приходящегося на один атом.

Получить биметаллические НЧ PdCu не удастся, поскольку в результате всех проведенных электросинтезов Cu количественно окисляется до куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

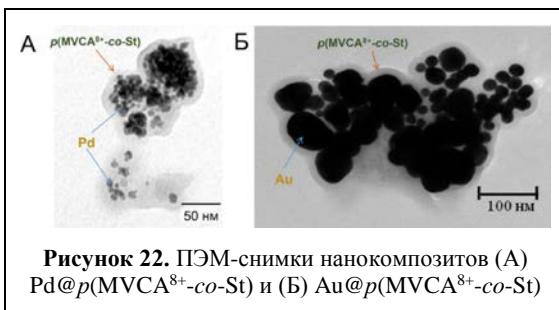
## 5. Электросинтез нанокompозитов наночастиц металлов

### Нанокompозиты с медиаторами



Некоторые соединения, использованные нами в качестве медиатора, участвовали в стабилизации НЧ-М. Это были прежде всего гидрофобные соединения, такие как фуллерены, или же амфифильные соединения - тетравиологеновые

каликс[4]резорцины, виологеновая полимерная наночастица  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  (Схема 4). Восстановление ионов металлов находящимися на поверхности  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  виологеновыми единицами способствуют связыванию и стабилизации НЧ-М внутри нанокapсул полимерной частицы (Схема 4, Рисунок 22).



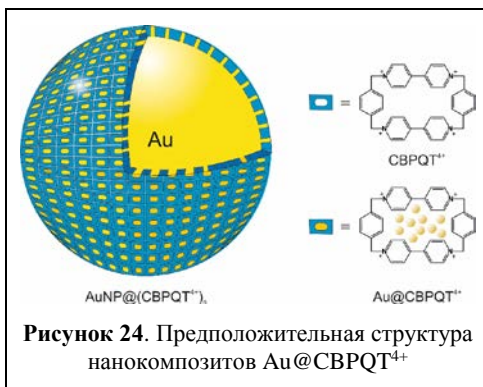
Взаимодействие таких медиаторов с НЧ-М приводит к образованию нанокompозитов НЧ-М.



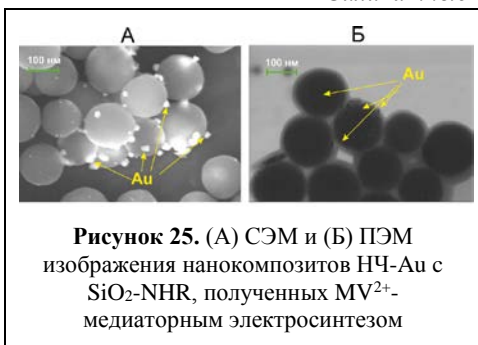
С целью получить новый тип гибридных (органo-неорганических) нанокompозитов в качестве медиатора нами было использовано электроноакцепторное макроциклическое соединение  $\text{СВРQT}^{4+}$ . Теоретическими расчетами было показано, что макроцикл может связывать в своей полости до 10-12 атомов металлов с образованием псевдоротаксановых нанокompозитов (Рисунок 23). Энергия взаимодействия между акцепторным

макроциклом и донорной частицей с 10 атомами металла в случае Pd составляет  $\sim 500$  кДж/моль, для Ag и Au это значение примерно в 2 раза ниже. Медиатор связывает НЧ-М, что в случае НЧ-Pd проявляется на ЦВА-кривых в виде появления пиков, соответствующих комплексу, и снижения токов пиков

СВРQТ<sup>4+</sup>; и для всех металлов происходит существенное снижение каталитической активности частиц по сравнению с частицами, полученным в MV<sup>2+</sup>-медиаторных электросинтезах в аналогичных условиях (в 25 раз в случае Au, при том, что размер частиц Au в нанокompозите в 2 раза меньше). Поэтому в случае Au и Ag было сделано предположение, что образующиеся НЧ-М полностью покрываются мономолекулярным слоем макроциклов, полость которых также заполнена атомами металла (Рисунок 24).

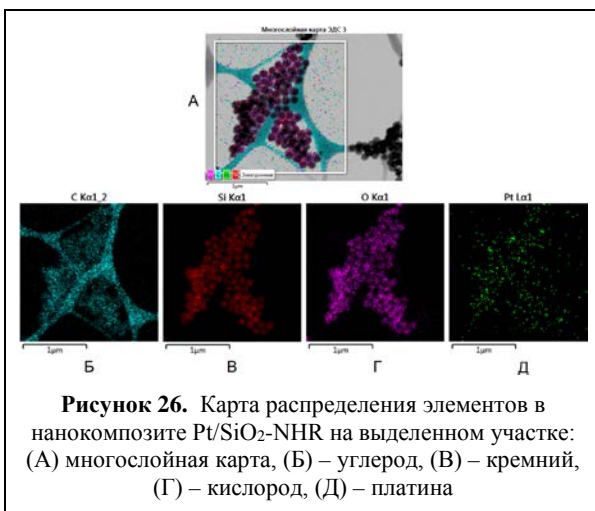


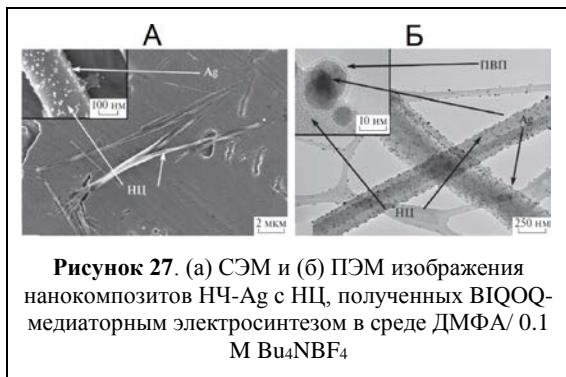
### Силикатные наночастицы



С точки зрения получения псевдогомогенных нанокаталиторов интерес представляют нанокompозиты НЧ-М с наноразмерными носителями иной природы. В качестве возможных носителей НЧ-М нами были выбраны сферические силикатные НЧ немодифицированные SiO<sub>2</sub> (70-90 нм) и модифицированные алкиламиногруппами SiO<sub>2</sub>-NHR (200-290 нм). Благодаря наличию

функциональных групп SiO<sub>2</sub>-NHR в большей степени связывали на своей поверхности НЧ-М. Были получены нанокompозиты с НЧ Pd, Ag, Au (Рисунок 25) и Pt. Для доказательства присутствия ультрамалых НЧ-Pt (3 ± 2 нм) на поверхности НЧ-SiO<sub>2</sub>-NHR (157 ± 40 нм) с использованием метода СТЭМ были составлены карты элементов (Рисунок 26).





**Рисунок 27.** (а) СЭМ и (б) ПЭМ изображения нанокомпозитов НЧ-Аg с НЦ, полученных ВІQOQ-медиаторным электросинтезом в среде ДМФА/ 0.1 М Вu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>

Данный наноматериал получают в промышленных масштабах из самого распространенного биополимера, он нетоксичен и биоразлагаем, что позволяет использовать наноцеллюлозу (НЦ) в рамках концепции «зеленой химии». НЦ образует устойчивые коллоиды в воде и за счет развитой поверхности способна связывать на своей поверхности большое

количество НЧ-М. Для стабилизации частиц был использован ПВП<sub>40</sub>. Наличие стабилизирующей оболочки обычно благоприятствует связыванию металла на поверхности НЦ.

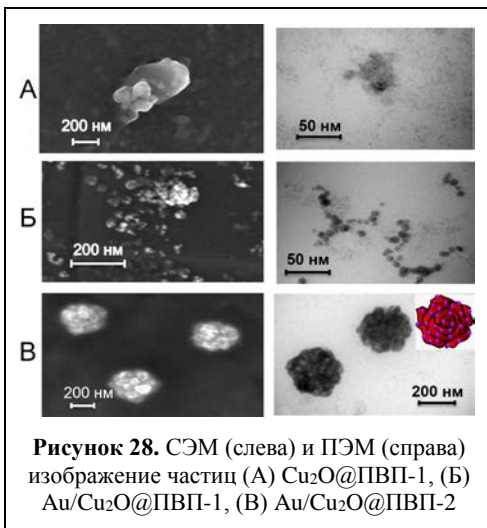
В присутствии НЦ и ПВП<sub>40</sub> были осуществлены MV<sup>2+</sup> - и ВІQOQ – медиаторные электросинтезы НЧ Ag (Рисунок 27), Au, Ir, Pd, Pt, Rh, а также MV<sup>2+</sup> - медиаторные электросинтезы, нацеленные на получение биметаллических частиц Pd-Cu и Pd-Au.

В результате анализа полученных частиц был сделан вывод, что наиболее эффективно на поверхности НЦ связываются НЧ-М, чей размер не превышает 50 нм. Эффективность связывания НЧ-М на поверхности НЦ в воде выше, чем в органических растворителях, таких как ДМФА и MeCN.

### Оксиды и оксидо-гидроксиды металлов

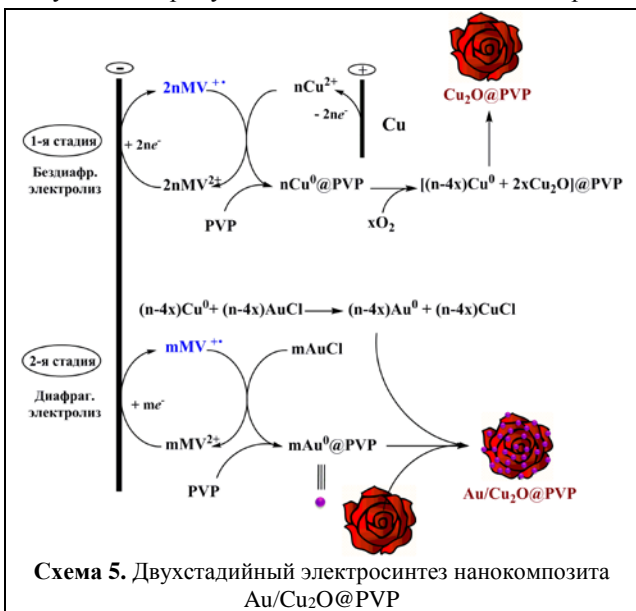
С точки зрения практического применения, в частности в качестве катализаторов химических реакций, большой интерес представляют нанокомпозиты НЧ-М с оксидами металлов M<sup>I</sup>/M<sup>2</sup>O<sub>x</sub>. Нами был разработан новый двухстадийный электрохимический метод получения таких частиц. На первой стадии электрохимически получают НЧ окисленного металла в качестве будущего носителя, вторая стадия заключается в медиаторном электросинтезе НЧ другого металла в присутствии полученного носителя.

Нами были проведены работы по получению оксидов таких металлов как Cu, Co, Fe, Al, Zn и Ti.



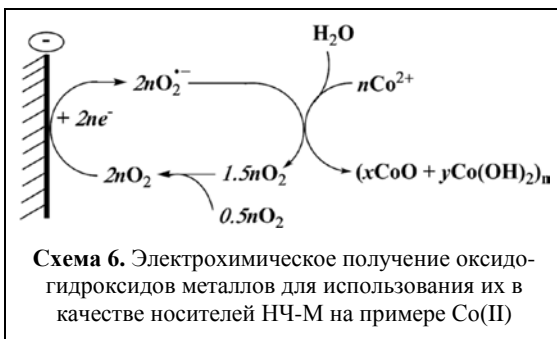
**Рисунок 28.** СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображение частиц (А) Cu<sub>2</sub>O@ПВП-1, (Б) Au/Cu<sub>2</sub>O@ПВП-1, (В) Au/Cu<sub>2</sub>O@ПВП-2

Полученные продукты в дальнейшем выполняли роль носителей НЧ Pd, Ag, Au.



Оксид меди был получен двумя способами. В обоих случаях выполнялось  $MV^{2+}$  - медиаторное восстановление ионов  $Cu^{2+}$ , генерированных *in situ* растворением медного анода в среде ДМФА/ 0.1 М  $Bu_4NBF_4$  в присутствии ПВП<sub>40</sub>. В первом случае электросинтез осуществлялся в присутствии кислорода; в другом – в инертной атмосфере, после чего полученные частицы подвергались воздействию кислорода воздуха (Схема 5). Различие в условиях получения кардинально повлияло на соотношение содержания  $Cu_2O$  и  $Cu^0$  в частицах, и, соответственно, на форму этих частиц. В первом случае частицы  $Cu_2O@PVP$ -1 формируют единую бесформенную матрицу (Рисунок 28), в другом варианте высокое содержание  $Cu^0$  способствует формированию частиц  $Cu_2O@PVP$ -2 в виде «нанороз» (Рисунок 20). Дальнейшее  $MV^{2+}$ -медиаторное электровосстановление  $Au^+$  приводит к образованию нанокompозитов (Схема 5). В случае  $Cu_2O@PVP$ -2 лепестки «нанороз» декорируются НЧ-Au со средним размером  $2.7 \pm 0.5$  нм (Рисунок 28).

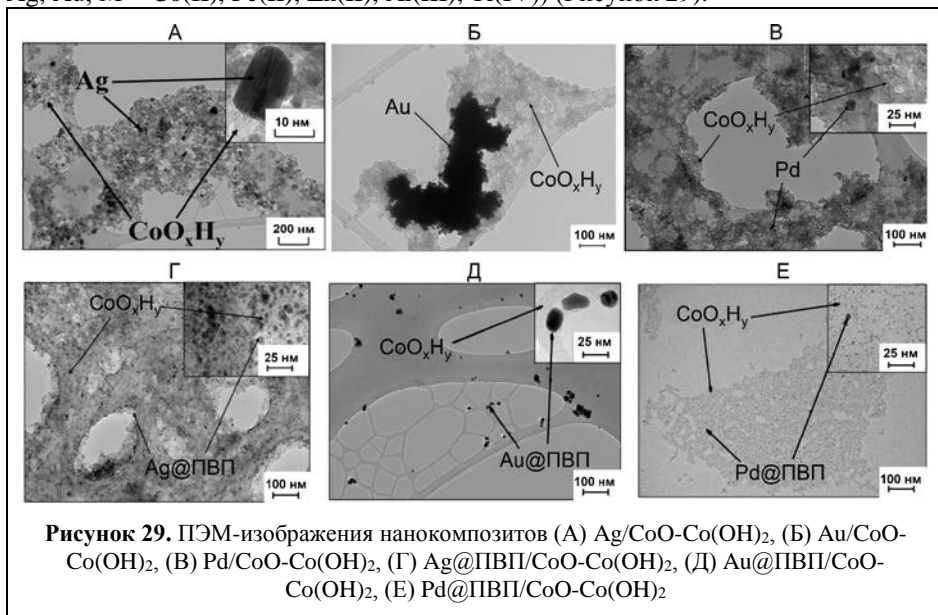
Оксиды других металлов были получены в результате взаимодействия электрохимически генерированного супероксид-иона  $O_2^{\cdot-}$  с ионами  $Co(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Al(III)$ ,  $Zn(II)$  и  $Ti(II)$ . Как показывают результаты исследований методами УФ-Вид и ИК-спектроскопии, продуктом такого электросинтеза является смесь оксида металла с его гидратированной формой  $M_yO_z \cdot xM(OH)_m$  (Схема 6).



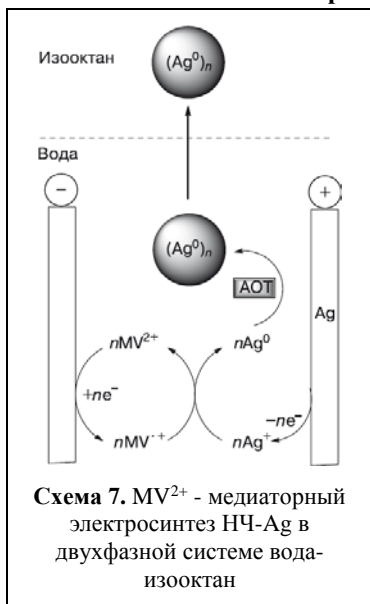
После дальнейшего  $O_2$  - или  $MV^{2+}$  - медиаторного электровосстановления ионов  $Pd^{2+}$ ,  $Ag^+$  или  $Au^+$  в отсутствие или в присутствии ПВП или ЦТАХ в



качестве стабилизаторов образуется наноккомпозит  $M^0/M_yO_z-xM(OH)_m$  ( $M' = Pd, Ag, Au$ ;  $M = Co(II), Fe(II), Zn(II), Al(III), Ti(IV)$ ) (Рисунок 29).



## 6. Электросинтез в двухфазных системах



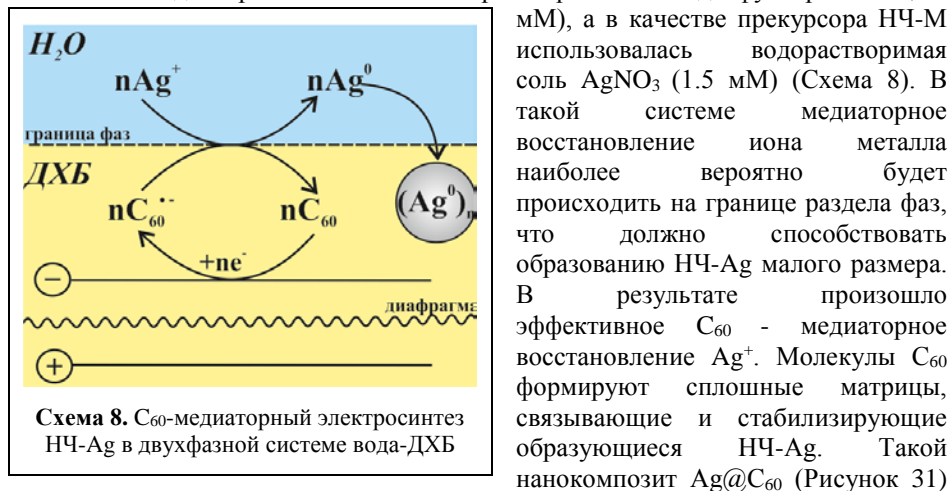
Электросинтезы, как правило, проводятся в однофазных жидких средах. Но использование медиаторов позволяет выйти за рамки и увеличить количество возможных вариантов проведения электросинтезов. Нами было проведено два варианта медиаторного электросинтеза НЧ – Ag в двухфазных системах вода-изооктан и вода-ДХБ.

Первый вариант электросинтеза (Схема 7) проводился в условиях бездиафрагменного электролиза. В водной среде осуществлялось  $MV^{2+}$  - медиаторное восстановление ионов  $Ag^+$ , генерированных в результате окисления металлического анода. Для стабилизации образующихся НЧ-Ag использовали диоктилсульфосукцинат натрия (АОТ), который будет способствовать переходу НЧ-Ag из воды в изооктан. Органической фазе отводилась роль «хранилища» НЧ-М. Использование растворимого анода в качестве

источника металла и постоянное обновление органического растворителя потенциально могут позволить получать НЧ-М в непрерывном режиме вплоть до полного растворения металлического анода. Электросинтез проходит эффективно, но количественный переход НЧ-М при данной схеме получения происходит только по прошествии 48 часов (Рисунок 30).

В другом варианте электросинтеза в двухфазной системе

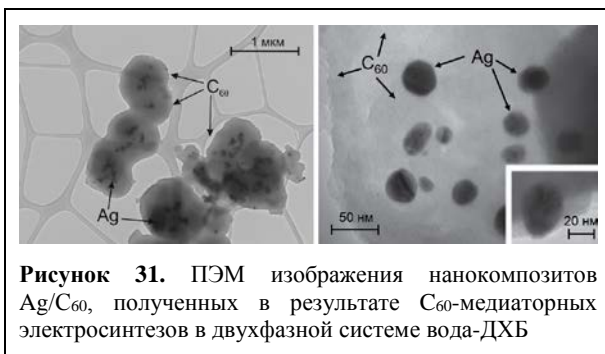
в качестве медиатора использовался нерастворимый в воде фуллерен  $C_{60}$  (2.0



полностью стабилизируется в органической фазе.



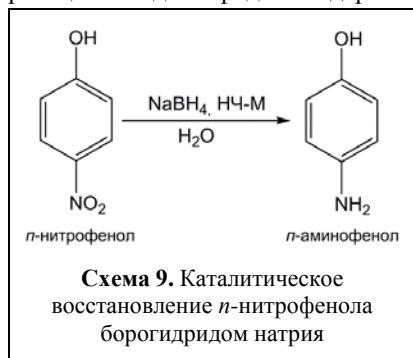
мМ), а в качестве прекурсора НЧ-М использовалась водорастворимая соль  $AgNO_3$  (1.5 мМ) (Схема 8). В такой системе медиаторное восстановление иона металла наиболее вероятно будет происходить на границе раздела фаз, что должно способствовать образованию НЧ-Ag малого размера. В результате произошло эффективное  $C_{60}$  - медиаторное восстановление  $Ag^+$ . Молекулы  $C_{60}$  формируют сплошные матрицы, связывающие и стабилизирующие образующиеся НЧ-Ag. Такой наноккомпозит  $Ag@C_{60}$  (Рисунок 31)





## 7. Каталитические свойства полученных наночастиц

Каталитическая активность полученных частиц тестировалась в двух практически важных реакциях: 1) восстановление *p*-нитрофенола (НФ) борогидридом натрия (схема 9) (анализировались более 130 образцов); 2) кросс-сочетания фенилбороновой кислоты с йодбензолом (схема 10). Обе реакции осуществлялись в водной среде при комнатной температуре, без катализаторов реакция не идет. Среднее содержание катализатора составляло 2% от реагентов.



Кинетика реакции восстановления НФ легко контролируется методом УФ-спектроскопии по снижению хорошо выраженной полосы поглощения НФ в области 400 нм и росту полосы поглощения продукта реакции *p*-аминофенола в области 300 нм. Восстановление НФ осуществляют многократно превышающим количеством  $\text{NaBH}_4$  (обычно пятидесятикратным избытком). В этих условиях каталитическая реакция становится реакцией псевдо-первого порядка, и кинетическое уравнение

для него может быть записано в виде:

$$\ln(A_t/A_0) = -k_1 \cdot t \quad (2)$$

Оценку каталитической активности НЧ проводят на основе константы скорости псевдо-первого порядка  $k_1$ , вычисленную для катализатора в наиболее активном состоянии. Отношение  $k_1$  к молярной концентрации НЧ-М, к их массе ( $k_2$ ) принимают за величину каталитической активности и используют для сравнения катализаторов между собой.

В Таблице 1 представлены значения  $k_1$  и  $k_2$  для каталитически наиболее активных представителей монометаллических и биметаллических НЧ для каждого из исследованных в данной реакции металлов и биметаллов.

**Таблица 1.** Каталитическая активность моно- и биметаллических НЧ, полученных медиаторным электросинтезом, в реакции восстановления *p*-нитрофенола борогидридом натрия. Температура 295 К.

Металл	Раств-ль, Медиатор	Носитель	Стабилизатор	Размер НЧ, нм (ПЭМ)	$k_1$ , $\text{мс}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-3}$ , $\text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$
Rh <sub>(max)</sub>	H <sub>2</sub> O, MV <sup>2+</sup>	-	ПВП <sub>40</sub> (10мМ)	1.7 ± 0.3	11.6	5.8
Pd <sub>(max)</sub>	ДМСО-Н <sub>2</sub> O (1:1), MV <sup>2+</sup>	FeO-xFe(OH) <sub>2</sub>	+ ЦТАХ (75мМ)	7 ± 1	16.0	5.7

Pd	DMCO- H <sub>2</sub> O (1:1), MV <sup>2+</sup>	FeO- xFe(OH) <sub>2</sub>	+ ЦТАХ (42.5мМ)	7 ± 1	13.0	4.6
Pd	DMCO- H <sub>2</sub> O (1:1), MV <sup>2+</sup>	FeO- xFe(OH) <sub>2</sub>	ЦТАХ (10мМ)	7 ± 1	5.8	2.1
Ag <sub>(max)</sub>	АН, O <sub>2</sub>	CoO- xCo(OH) <sub>2</sub>	-	25 ± 9	3.3	1.7
-	АН, O <sub>2</sub>	CoO- xCo(OH) <sub>2</sub>	-	-	0.7	-
Au <sub>(max)</sub>	DMФА, MV <sup>2+</sup>	Cu <sub>2</sub> O	ПВП <sub>40</sub> (75мМ) + ЦТАХ (1.3мМ)	2.7 ± 0.5	25	1.24
-	DMФА, MV <sup>2+</sup>	Cu <sub>2</sub> O	ПВП <sub>40</sub> (75мМ) + ЦТАХ (1.3мМ)	-	2.5	-
-	DMФА, MV <sup>2+</sup>	Cu <sub>2</sub> O	ПВП <sub>40</sub> (75мМ)	-	0	-
Pt	DMФА, BIQOQ	НЦ	ПВП <sub>40</sub> (75мМ)	34 ± 14	0.22	0.06
PdAg <sub>(max)</sub> (50% Pd)	H <sub>2</sub> O, MV <sup>2+</sup>	-	ЦТАХ (75мМ)	6 ± 1	4.60	1.20
PdRh <sub>(max)</sub>	H <sub>2</sub> O, MV <sup>2+</sup>	-	ЦТАХ (10мМ)	3.1 ± 0.5	2.10	0.53
PdAu <sub>(max)</sub>	DMCO- H <sub>2</sub> O (1:1), MV <sup>2+</sup>	FeO- xFe(OH) <sub>2</sub>	ЦТАХ (10мМ)	10 ± 6	4.70	1.20

Каталитическая активность образцов в реакции восстановления НФ прежде всего определяется природой металла. Наибольшую каталитическую активность проявили НЧ-Rh и Pd. На втором месте по значимости располагаются размер и микроокружение частиц. НЧ, для стабилизации которых был использован ЦТАХ или в раствор которых даже после синтеза был внесен этот ПАВ, проявляют повышенную активность по сравнению с частицами, стабилизированными другим способом. Причиной усиления каталитических свойств, по-видимому, является мицеллярный катализ, заключающийся в концентрировании реагентов около поверхностного слоя НЧ. Некоторые оксиды и оксидо-гидроксиды металлов в определенных условиях сами проявляют каталитическую активность.

Поэтому каталитическая активность таких наноконпозитов, как правило, выше, чем для индивидуальных НЧ соответствующих металлов.



В реакции кросс-сочетания каталитическую активность проявили НЧ-Pd и биметаллические НЧ PdAg (Таблица 2). Так же как и в реакции восстановления *n*-нитрофенола большое значение имеет природа металла, размер частиц, природа и концентрация стабилизатора. В

ходе проведения исследований был обнаружен примечательный факт: присутствие небольшого количества серебра (24%) в биметаллических частицах приводит к усилению каталитических свойств НЧ-Pd.

**Таблица 2.** Каталитическая активность моно- и биметаллических НЧ, полученных медиаторным электросинтезом, в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Температура 295 К.

Металл	Медиатор	Стабилизаторы	Размер НЧ-М, нм (ПЭМ)	Выход бифенила через 24 ч
Pd	O <sub>2</sub>	ПВП <sub>40</sub> (75 мМ)	3 - 8	100
Pd	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (10 мМ)	4.6 ± 0.9	0
		+ ЦТАХ (75 мМ)		90
Pd	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (75 мМ)	5 ± 1	91
Ag	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (75 мМ)	18 ± 5	4
Rh	MV <sup>2+</sup>	ПВП <sub>40</sub> (10 мМ)	1.7 ± 0.3	0
Rh	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (10 мМ)	1.7 ± 0.3	0
PdAg (76 % Pd)	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (75 мМ)	8 ± 2	100
PdAg (50 % Pd)	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (75 мМ)	6 ± 1	50
PdAg (68 % Pd)	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (75 мМ)	6 ± 1	72
PdRh	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (10 мМ)	4.9 ± 1.0	0
			1.2 ± 0.4	
PdRh	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (10 мМ)	2.2 ± 0.7	0
			6.4 ± 0.8	
PdRh	MV <sup>2+</sup>	ЦТАХ (10 мМ)	3.1 ± 0.5	0

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом выполнения диссертационной работы стало создание нового метода синтеза НЧ-М. Оригинальность данного метода заключается в использовании соединений-медиаторов, способных переносить реакцию электрохимического восстановления ионов металлов с поверхности электрода в объем раствора. Если в ранних работах для электрохимического получения НЧ-М в объеме раствора исследователи разрабатывали подходы, в которых решалась задача переноса уже сформировавшихся на электроде частиц металла в раствор, то в методе медиаторного электрохимического синтеза контакт прекурсора НЧ-М с поверхностью электрода исключается или минимизируется, и образование НЧ происходит непосредственно в растворе. Это делает процесс более эффективным и простым в исполнении.

Особенность разработанного метода заключается также в том, что органические соединения (медиаторы) принимают участие в синтезе НЧ-М и их нанокompозитов подобно тому, как металлы и металлокомплексы выполняют роль катализаторов в синтезе органических соединений. Другими словами, в методе медиаторного электросинтеза произошла кардинальная смена привычных ролей.

Методу медиаторного электрохимического синтеза НЧ-М присущи все преимущества электросинтеза перед другими методами синтеза: 1) разделение реакций восстановления и окисления в пространстве исключает загрязнение НЧ-М побочными продуктами реакции; 2) на противоэлектроде образуется эквивалентное количество побочного продукта, в то время как при химическом восстановлении использование избыточного количества восстановителя приводит к образованию большего количества отходов; 3) электрохимическая система может быть подобрана таким образом, чтобы на противоэлектроде проходил процесс, приводящий к образованию полезного продукта (парный электросинтез); 4) возможность регулирования скорости реакции по любой разумно заданной программе в ходе электролиза путем автоматического управления током электролиза, а также возможность запуска и остановки реакции в любой момент времени за счет включения и выключения электролиза. Кроме этого, осуществление медиаторного электросинтеза в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием ионов металла в результате анодного растворения массивного металла является полностью безотходным способом получения НЧ-М и поэтому соответствует принципам «зеленой химии».

На сегодняшний день метод показал свою универсальность в получении стабилизированных НЧ таких металлов, как Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu в воде, органических и водно-органических средах. Наибольшее число исследований было выполнено по получению НЧ Pd, Ag и Au, поскольку НЧ этих металлов устойчивы на воздухе и поэтому есть возможность максимально подробно охарактеризовать полученные частицы. Тем не менее, были получены и

обнадеживающие результаты, подтверждающие возможности метода в получении и НЧ более активных металлов. При условии использования стабилизаторов, способных препятствовать взаимодействию поверхностных атомов металла, или вывода частиц из электролизера без контакта с внешней атмосферой, могут быть эффективно получены, выделены и охарактеризованы также и НЧ таких металлов как Cu, Co, Ni и др.

Метод медиаторного электросинтеза функционален и может быть использован для получения НЧ биметаллов, нанокompозитов НЧ-М, а также для выполнения электросинтезов в двухфазных системах жидкость-жидкость.

К настоящему моменту выделяется несколько перспективных направлений развития исследований в рамках темы диссертации, каждое из которых открывает новые возможности для углубления научного понимания и практического применения полученных результатов. Одним из таких направлений является продолжение исследования влияний условий синтеза на характеристики частиц, поиск новых более экологичных и перспективных редокс медиаторов. В дальнейшем планируется использовать метод для получения нанокompозитов с различным сочетанием НЧ-М с другими наноматериалами. Прежде всего представляют интерес нанокompозиты с углеродными материалами (графен, оксид графена), имеющими ключевую значимость для улучшения характеристик топливных элементов. Синтез различного типа нанокompозитов НЧ-М и полиметаллических наночастиц позволит улучшить свойства получаемых частиц и расширить области их применения. Одними из наиболее перспективных направлений применения предполагаемых к получению металлических наноструктур будут катализ, медицина, энергетика и электроника.

### **Основные выводы и результаты работы:**

1. Разработаны научные основы нового эффективного и экологически привлекательного метода получения НЧ металлов и их нанокompозитов в растворе, заключающийся в медиаторном электровосстановлении ионов и комплексов металлов. Выработаны и предложены процедуры доказательства медиаторного электровосстановления ионов и комплексов металлов методом циклической вольтамперометрии, протоколы проведения препаративного электросинтеза в различных режимах (бездиафрагменный, диафрагменный) и условиях. Определены следующие критерии выбора соединения в качестве медиатора для электрохимического синтеза НЧ-М: 1) восстанавливается химически обратимо в доступной области потенциалов; 2) обладает более отрицательным значением равновесного потенциала редокс пары  $Med_{ox}/Med_{red}$  относительно равновесного потенциала редокс пары  $M^{z+}/(M^0)_n$ ; 3) соединение и его восстановленная форма не адсорбируются на поверхности электрода.
2. Впервые реализовано медиаторное электровосстановление ионов и комплексов металлов для синтеза НЧ металлов с использованием в качестве медиаторов различного класса соединений, способных к обратимому одно- и многоэлектронному переносу: метилвиологена ( $MV^{2+}$ ), тетравиологеновых

каликсрезорцинов ( $MVCA-C_n^{8+}$ ), полимерной НЧ, представляющей собой сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом  $p(MVCA^{8+}-co-St)$ , циклобис(паракват-*п*-фенилена) ( $CBPQT^{4+}$ ), молекулярного кислорода, антрацена, фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерена (MF), N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- $C_{60}$ -[1,2-с]пирролидина (FP)), металлокомплексов ( $[Co(bipy)_3]^{3+}$ ,  $[Co(sep)_3]^{3+}$  и  $[Cr(bipy)_3]^{3+}$ ) и бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалина. Выявлено, что такие соединения, как  $MVCA-C_n^{8+}$ ,  $p(MVCA^{8+}-co-St)$ , фуллерены, использованные в качестве медиатора, участвуют в стабилизации НЧ металлов.

3. Универсальность метода медиаторного электрохимического синтеза продемонстрирована получением в объеме раствора стабилизированных НЧ широкого ряда металлов (Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu), биметаллических (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, а также нанокомпозитов монометаллических и биметаллических НЧ с алкиламино-модифицированными силикатными наночастицами, с тетравиологеновыми каликс[4]резорцинами, циклобис(паракват-*п*-фениленом), полимерной наночастицей – сополимером тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом, наноцеллюлозой, фуллеренами, оксидами Cu и оксидо-гидроксидами Fe(II), Zn(II), Co(II), Al (III), Ti(IV) в различных средах - в воде, водно-органических и органических. Установлено, что на характеристики частиц совместно влияют природа металла, природа медиатора, природа стабилизатора, концентрация стабилизатора, среда, режим проведения электросинтеза.
4. Разработан новый безотходный способ получения НЧ-М (Pd, Ag, Co, Cu) и их нанокомпозитов, основанный на медиаторном восстановлении ионов соответствующих металлов, генерированных *in situ* в результате анодного растворения массивного металла в условиях бездиафрагменного электролиза. Такой способ соответствует принципам «зеленой химии».
5. Разработан новый двухстадийный электрохимический синтез нанокомпозитов НЧ-М с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов. Первая стадия заключается в генерировании в растворе частиц окисленного металла в результате окисления полученных медиаторным электросинтезом НЧ-М кислородом воздуха ( $Cu_2O$ ), либо в результате взаимодействия электрохимически генерированного супероксид иона с ионами металлов (Fe(II), Zn(II), Co(II), Al (III), Ti(IV)). На второй стадии осуществляется медиаторный электросинтез НЧ металлов, устойчивых к окислению кислородом воздуха, в присутствии полученного в растворе частиц окисленного металла.
6. Впервые разработаны схемы медиаторных электрохимических синтезов НЧ металлов (Ag) в двухфазных системах двух несмешивающихся жидкостей. В одном варианте, медиаторный электросинтез НЧ протекает в водной фазе, а в органической фазе осуществляется стабилизация и аккумуляция НЧ металлов. В другом варианте, НЧ металлов образуются на границе раздела

фаз из ионов металлов в водной фазе, под действием электрохимически генерированной активной формы медиатора в органической фазе.

7. Впервые установлены каталитические свойства металлосодержащих наноструктур, полученных методом медиаторного электрохимического синтеза, в реакции восстановления *l*-нитрофенола борогидридом натрия (более 130 реакций) и кросс-сочетания фенолбороновой кислоты с йодбензолом в водной среде при комнатной температуре. На каталитическую активность НЧ (средняя концентрация металла составляет 2% от концентрации реагентов) оказывают влияние природа металла, носителя НЧ металлов, природа и концентрация стабилизатора, размер и степень агрегированности полученных НЧ. Определены стратегии повышения каталитической активности наноструктур различных металлов, получаемых методом медиаторного электрохимического синтеза.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Yanilkin, V.V. Tetraviologen calix[4]resorcine as a mediator of the electrochemical reduction of  $[PdCl_4]^{2-}$  for the production of  $Pd^0$  nanoparticles / V.V. Yanilkin, **G.R. Nasybullina**<sup>1</sup>, A.Yu. Ziganshina, I.R. Nizamiev, M.K. Kadirov, D.E. Korshin, A.I. Konovalov // *Mendeleev Commun.* – 2014. – Vol. 24. – P. 108–110.
2. Янилкин, В.В. Метилвиологен и тетравиологеновый каликс[4]резорцин — медиаторы электрохимического восстановления  $[PdCl_4]^{2-}$  с образованием мелкодисперсного  $Pd^0$  / В.В. Янилкин, **Г.Р. Насыбуллина**, Э.Д. Султанова, А.Ю. Зиганшина, А.И. Коновалов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2014. – № 6. – С. 1409–1415.
3. **Nasretdinova, G.R.** Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution / **G.R. Nasretdinova**, R.R. Fazleeva, R.K. Mukhitova, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, A.Yu. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *Electrochem. Commun.* – 2015. – Vol. 50. – P. 69–72.
4. Yanilkin, V.V. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution / V.V. Yanilkin, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin, V.V. Salnikov // *Electrochim. Acta* – 2015. – Vol. 168. – P. 82–88.
5. Yanilkin, V.V. Methylviologen mediated electrochemical reduction of  $AgCl$  – A new route to produce a silica core/Ag shell nanocomposite material in solution / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, R.R. Fazleeva, A.V. Toropchina, Y.N. Osin // *Electrochem. Commun.* – 2015. – Vol. 59. – P. 60–63.
6. Fedorenko, S. Surface decoration of silica nanoparticles by  $Pd(0)$  deposition for catalytic application in aqueous solutions / S. Fedorenko, M. Jilkin, N. Nastapova, V. Yanilkin, O. Bochkova, V. Buriliov, I. Nizameev, **G. Nasretdinova**, M.

---

<sup>1</sup> Фамилия была изменена 11.10.2014 с Насыбуллиной на Насретдинову.

- Kadirov, A. Mustafina, Yu. Budnikova // *Colloids Surf., A.* – 2015. – Vol. 486. – P. 185–191.
7. Янилкин, В.В. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц палладия в растворе / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, **Г.Р. Насретдинова**, Р.К. Мухитова, А.Ю. Зиганшина, И.П. Низамеев, М.К. Кадилов // *Электрохимия* – 2015. – Т. 51. – С. 1077–1089.
  8. **Насретдинова, Г.Р.** Медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра в объеме раствора / **Г.Р. Насретдинова**, Р.Р. Фазлеева, Р.К. Мухитова, И.П. Низамеев, М.К. Кадилов, А.Ю. Зиганшина, В.В. Янилкин // *Электрохимия* – 2015. – Т. 51. – С. 1164–1176.
  9. Yanilkin, V.V. Methylviologen mediated electrosynthesis of gold nanoparticles in the solution bulk / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, S.V. Fedorenko, M.E. Jilkin, A.R. Mustafina, A.T. Gubaidullin, Y.N. Osin // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 1851–1859.
  10. **Nasretdinova, G.R.** Methylviologen mediated electrosynthesis of palladium nanoparticles stabilized with CTAC / G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol. 163. – P. G99–G106.
  11. Yanilkin, V.V. The role of solvent in methylviologen mediated electrosynthesis of silver nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, N.V. Nastapova, Y.N. Osin // *Butlerov Commun.* – 2016. – Vol. 46. – P. 128–144.
  12. Янилкин, В.В. Электрохимический синтез нанокompозита наночастиц палладия с полимерной виологенсодержащей нанокапсулой / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Э.Д. Султанова, **Г.Р. Насретдинова**, Р.К. Мухитова, А.Ю. Зиганшина, И.П. Низамеев, М.К. Кадилов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2016. – № 1. – С. 125–132.
  13. Yanilkin, V.V. Molecular oxygen as a mediator in the electrosynthesis of gold nanoparticles in DMF / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, R.R. Fazleeva, Y.N. Osin // *Electrochem. Commun.* – 2016. – Vol. 69. – P. 36–40.
  14. **Насретдинова, Г.Р.** Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных хлоридом цетилтриметиламмония / **Г.Р. Насретдинова**, Р.Р. Фазлеева, Ю.Н. Осин, А.Т. Губайдуллин, В.В. Янилкин // *Электрохимия* – 2017. – Т. 53. – С. 31–45.
  15. Yanilkin, V.V. Fullerene mediated electrosynthesis of Au/C<sub>60</sub> nanocomposite / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 6. – P. M19–M23.
  16. Янилкин, В.В. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц платины в объеме раствора / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, **Г.Р. Насретдинова**, Р.Р. Фазлеева, С.В. Федоренко, А.Р. Мустафина, Ю.Н. Осин // *Электрохимия* – 2017. – Т. 53. – С. 578–591.
  17. Yanilkin, V.V. Electrosynthesis of gold nanoparticles mediated by methylviologen using a gold anode in single compartment cell / V.V. Yanilkin,



- N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – P. 274-277.
18. Yanilkin, V.V. Fullerene-mediated electrosynthesis of Ag–C<sub>60</sub> nanocomposite in a water-organic two-phase system / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, R.R. Fazleeva, A.I. Samidullina, A.T. Gubaidullin, Y.V. Ivshin, V.G. Evtugin, Y.N. Osin // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – P. 577-579.
  19. Yanilkin, V.V. Mediated electrosynthesis of nanocomposites: Au nanoparticles in matrix of C<sub>70</sub> and some derivatives of C<sub>60</sub> fullerene / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, G.M. Fazleeva, L.N. Islamova, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 6. – P. M143-M151.
  20. Yanilkin, V.V. Fullerene mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in toluene-DMF / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, N.V. Nastapova, Y.N. Osin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 7. – P. M55-M62.
  21. Янилкин, В.В. Молекулярный кислород в роли медиатора при электросинтезе наночастиц металлов в *N,N*-диметилформамиде / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, Э.Д. Султанова, А.Ю. Зиганшина, А.Т. Губайдуллин, А.И. Самигуллина, В.Г. Евтюгин, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин // *Электрохимия* – 2018. – Т. 54. – С. 307-326.
  22. Янилкин, В.В. Электрохимический синтез наночастиц металлов с использованием полимерного медиатора, восстановленная форма которого адсорбируется (осаждается) на электроде / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, Э.Д. Султанова, А.Ю. Зиганшина, А.Т. Губайдуллин, А.И. Самигуллина, В.Г. Евтюгин, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2018. – № 2. – С. 215-229.
  23. Янилкин, В.В. Исследование комплексов кобальта(III) и хрома(III) в качестве медиатора при электросинтезе наночастиц серебра в водной среде / В.В. Янилкин, Р.Р. Фазлеева, Н.В. Настапова, **Г.Р. Насретдинова**, А.Т. Губайдуллин, Ю.Н. Осин // *Электрохимия* – 2018. – Т. 54. – С. 747-762.
  24. **Nasretdinova, G.R.** Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC / **G.R. Nasretdinova**, R.R. Fazleeva, Y.N. Osin, V.G. Evtugin, A.T. Gubaidullin, A.Yu. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *Electrochim. Acta.* – 2018. – Vol. 285. – P. 149-163.
  25. Янилкин, В.В. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов / В.В. Янилкин, **Г.Р. Насретдинова**, В.А. Кокорекин // *Успехи химии* – 2018. – Т. 87. – P. 1080-1110.
  26. Yanilkin, V.V. Methylviologen mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in a water medium. Effect of chain length and concentration of poly(*N*-vinylpyrrolidone) on particle size / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, N.V. Nastapova, Y.N. Osin // *New Mat., Compd. and Appl.* – 2018. – Vol. 2. – P. 28-41.

27. Yanilkin, V.V. Structure and catalytic activity of ultrasmall Rh, Pd and (Rh + Pd) nanoparticles obtained by mediated electrosynthesis / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin, V.G. Evtjugin, A.Yu. Ziganshina, A.T. Gubaidullin // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43. – P. 3931-3945.
28. Фазлеева, Р.Р. Медиаторный электросинтез наночастиц серебра в двухфазной системе вода — изооктан / Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, Ю.Н. Осин, В.В. Янилкин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2019. – № 8. – С. 1525–1531.
29. Фазлеева, Р.Р. Двухстадийный электросинтез и каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pd на носителе из  $\text{CoO}-\text{CoO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  / Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, Ю.Н. Осин, А.Ю. Зиганшина, В.В. Янилкин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2020. – № 2. – С. 241-254.
30. Янилкин, В.В. Бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалин – новый медиатор для электросинтеза наночастиц металлов / В.В. Янилкин, Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, Ю.Н. Осин, Н.А. Жукова, В.А. Мамедов // *Электрохимия* – 2020. – Т. 56. – С. 710–725.
31. Nastapova, N.V. Two-step mediated electrosynthesis and catalytic activity of  $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}@\text{poly}(\text{N-vinylpyrrolidone})$  nanocomposite / N.V. Nastapova, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *ECS Journal of Solid State Science and Technology* – 2020. – Vol. 9. – Art. ID. 061007.
32. Fazleeva, R.R.  $\text{CoO}-x\text{Co}(\text{OH})_2$  supported silver nanoparticles: electrosynthesis in acetonitrile and catalytic activity / R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *Mendeleev Commun.* – 2020. – Vol. 30. – P. 456–458.
33. Yanilkin, V.V. Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of  $x\text{CoO}-y\text{Co}(\text{OH})_2$ -supported silver nanoparticles / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin, A.Yu. Ziganshina // *J. Solid State Electrochem.* – 2020. – Vol. 24. – P. 829–842.
34. Fazleeva, R.R. An effective producing method of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with poly(N-vinylpyrrolidone) and nanocellulose / R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, Y.N. Osin, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *Electrocatalysis* – 2021. – Vol. 12. – P. 225-237.
35. Янилкин, В.В. Медиаторный электросинтез и каталитическая активность нанокомпозитов наночастиц металлов с поли(N-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой / В.В. Янилкин, Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, Ю.Н. Осин, Н.А. Жукова, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, В.А. Мамедов // *Электрохимия* – 2021. – Т. 57. – С. 34-46.
36. Фазлеева, Р.Р. Электрохимический способ получения глобул ультрамалых наночастиц родия с поли(N-винилпирролидоном) на поверхности волокон наноцеллюлозы / Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, Ю.Н. Осин, А.Т. Губайдуллин, В.В. Янилкин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2021. – № 10. – С. 1908-1916.
37. Fazleeva, R.R. The two-step electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with iron(II) oxide-hydroxide / R.R. Fazleeva, **G.R.**

- Nasretdinova**, A.T. Gubaidullin, V.G. Evtyugin, V.V. Yanilkin // *New J. Chem.* – 2022. – Vol. 46. – P. 2380-2392.
38. Fazleeva, R.R. Electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, Pd nanoparticles with aluminum(III), zinc(II), and titanium(IV) oxide-hydroxides / R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, V.G. Evtyugin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *J. Solid State Electrochem.* – 2022. – Vol. 26. – P. 2271–2285.
39. **Nasretdinova, G.R.** Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) – mediated electrosynthesis of new-type nanocomposite of palladium nanoparticles with designated macrocyclic organic compound / **G.R. Nasretdinova**, R.R. Fazleeva, A.V. Yanilkin, I.V. Yanilkin, A.T. Gubaidullin, V.G. Evtyugin, E.E. Mansurova, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *Electrochim. Acta* – 2022. – Vol. 434. – Art. ID. 141271.
40. **Насретдинова, Г.Р.** Циклобис(паракват-*n*-фенилен)-медиаторный, электросинтез наночастиц серебра / **Г.Р. Насретдинова**, Р.Р. Фазлеева, А.В. Янилкин, А.Т. Губайдуллин, Э.Т. Сираева, Э.Э. Мансурова, А.Ю. Зиганшина, В.В. Янилкин // *Электрохимия* – 2023. – Т. 59. – С. 559–578.
41. Фазлеева, Р.Р. Электросинтез каталитически активных нанокomпозитов Pd-Cu и Pd-Au биметаллических наночастиц с поли(*N*-винилпирролидоном и наноцеллюлозой // Р.Р. Фазлеева, **Г.Р. Насретдинова**, В.Г. Евтюгин, А.Т. Губайдуллин, В.В. Янилкин // *Электрохимия* – 2023. – Т. 59. – С. 686-706.
42. **Nasretdinova, G.R.** Mediated electrosynthesis of nanocomposites of gold nanoparticles with cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) / **G.R. Nasretdinova**, R.R. Fazleeva, A.V. Yanilkin, A.T. Gubaidullin, E.E. Mansurova, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.*– 2024. – Vol. 13. – Art. ID. 041006.
43. Fazleeva, R.R. Electrosynthesis of catalytically active nanocomposites of bimetallic PdCu and PdAu nanoparticles with Fe(II), Al(III), Zn(II), Cu(I), and Ti(IV) oxide–hydroxides / R.R. Fazleeva, **G.R. Nasretdinova**, V.G. Evtyugin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *Catal. Lett.* – 2024. – Vol. 154. – P. 2670-2686.