

УДК 541.138:544.653.2/3:544.653.1:546

БЕНЗИМИДАЗО[1',2':1,2]ХИНОЛИНО[4,3-*b*][1,2,5]ОКСОДИАЗОЛО[3,4-*f*]ХИНОКСАЛИН – НОВЫЙ МЕДИАТОР ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. В. В. Янилкин^{а, *}, Р. Р. Фазлеева^а, Г. Р. Насретдинова^а, Ю. Н. Осин^б,
Н. А. Жукова^а, В. А. Мамедов^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр “Аналитическая микроскопия”
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420018 Россия

*e-mail: yanilkin@iopc.ru

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 16.10.2019 г.

Принята к публикации 12.12.2019 г.

Выполнен электросинтез сферических наночастиц серебра (НЧ-Ag), стабилизированных в оболочке поли(N-винилпирролидона) (ПВП), бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодазоло[3,4-*f*]хиноксалин (ВІОQО) медиаторным восстановлением ионов Ag⁺ в присутствии ПВП и целлюлозных нановолокон (НЦ) при контролируемом потенциале генерирования ВІОQО^{•-} в среде ДМФА/0.1 М Bu₄NBF₄ при комнатной температуре. Медиатор в ходе процесса не расходуется, генерируемый металл на катоде не осаждается и количественно образуется в объеме раствора при пропускании теоретического количества электричества. Результатом синтеза являются целлюлозные нановолокна, предельно плотно декорированные наночастицами серебра в оболочке ПВП (Ag@ПВП/НЦ). Размер НЧ-Ag в нанокompозите Ag@ПВП/НЦ (11 ± 3 нм) существенно ниже, чем в нанокompозите Ag@ПВП, синтезированном метилвиологен-медиаторным восстановлением ионов Ag⁺ в аналогичных условиях в отсутствие НЦ (20 ± 7 нм). Полученный нанокompозит проявляет каталитическую активность в реакциях восстановления нитроароматических соединений боргидридом натрия в водных средах.

Ключевые слова: электросинтез, наночастицы, серебро, медиатор, бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодазоло[3,4-*f*]хиноксалин, поливинилпирролидон

DOI: 10.31857/S042485702008006X

ВВЕДЕНИЕ

В электрохимических реакциях медиатор это соединение, являющееся посредником в передаче электронов от электрода на субстрат (процессы восстановления) или, наоборот, от субстрата на электрод (процессы окисления) [1]. Требования к медиаторам общеизвестны: хорошая растворимость, химическая обратимость стадий электронного переноса, сохранение медиатора и высокая эффективность (высокая скорость, селективность и полная конверсия субстрата при теоретическом количестве электричества) медиаторного процесса. Медиаторы и в особенности катализаторы широко применяются в электрохимических реакциях как окисления, так и восстановления органических и элементоорганических субстратов [1–3]. Они востребованы и при электрохимическом восстановлении ионов металлов [4, 5]. Восстановление ионов металлов непосредственно на

электроре приводит к осаждению генерируемого металла на электроре, а медиаторное восстановление позволяет генерировать в объеме раствора ионы металлов низкой степени окисления, атомы и кластеры металлов, проявляющие высокие каталитические свойства, в частности при электровосстановлении галогенорганических соединений.

Метод медиаторного восстановления ионов металлов оказался эффективным и при электросинтезе наночастиц ряда металлов и их сплавов в объеме раствора [5, 6].

В качестве нового потенциального медиатора для процессов электровосстановления наше внимание привлекла недавно синтезированная нами [7] из 3-(2-фторфенил)хиноксалин-2(1*H*)-она и 4,5-диамино-2,1,3-бензоксадиазол по перегруппировке Мамедова [8–12] новая гетероциклическая система – бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-

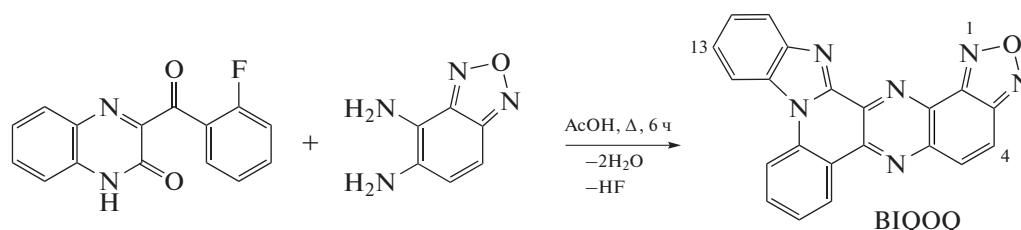


Рис. 1. Схема синтеза BIQQO.

b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалин (**BIQQO**) (рис. 1).

Восстановление BIQQO в ДМФА по первой ступени протекает химически и электрохимически обратимо (рис. 2) с переносом одного электрона и образованием стабильных анион-радикалов [7]. Это делает принципиально возможным использования данного соединения в качестве медиатора при потенциалах генерирования его анион-радикалов в процессах электрохимического восстановления различных субстратов, а особенно при электросинтезе НЧ-М.

Ранее в качестве медиатора при электросинтезе НЧ-М использовали метилвиологен, свободный [6, 13–27] или ковалентно связанный на различных платформах [13, 16, 28–30], кислород [31, 32], антрацен [33], фуллерены и их производные [34–37], металлокомплексы [38]. В большинстве своем они удовлетворяют общим требованиям к медиаторам и позволяют осуществить эффективный медиаторный электросинтез НЧ-М. При этом природа медиатора, его восстановительная способность, связанная с потенциалом восстановления, является одним из ключевых факторов, позволяющих управлять размером и формой НЧ-М [5].

Теоретически в отсутствие осложняющих факторов выполнение соединением функций медиатора определяется прежде всего соотношением потенциалов восстановления медиатора и субстрата [5]. Более отрицательное значение потенциала восстановления BIQQO ($E_p = -0.99$ В отн. нас. к. э.) по сравнению с потенциалом восстановления метилвиологена ($E_p = -0.47$ В) – эффективного медиатора электросинтеза наночастиц ряда металлов (Ag [14, 15, 17, 21, 22, 26], Au [19, 24], Pd [13, 16, 18, 20], Pt [23], Rh [6], Cu [25]) и их сплавов (Pd–Rh [6], Pd–Ag [27]) – делает потенциально возможным использования BIQQO в качестве нового универсального медиатора в электросинтезе наночастиц не только названных, но и других металлов, ионы которых восстанавливаются несколько труднее. Исходя из потенциалов восстановления, можно ожидать более высокую скорость медиаторного восстановления ионов металлов по сравнению с метилвиологен-медиаторным восстановлением и как следствие

образование более мелких НЧ-М, представляющих большой интерес для гетерогенного катализа вследствие высокой развитости поверхности.

Среди металлических нанокатализаторов особое внимание привлекают так называемые псевдогомогенные нанокатализаторы – наночастицы металлов, связанные на поверхности диспергированных или растворенных во всем объеме раствора носителей. В качестве носителей НЧ-М могут быть использованы НЧ разной природы, в частности полимеры [39, 40], пористый углерод [41, 42], модифицированные углеродные нанотрубки [43, 44], окисленный графен [45, 46], силикатные НЧ (SiO_2) [15, 18, 47, 48], оксиды металлов [48–52], целлюлоза [53–73]. В таких нанокомпозитах большая часть поверхности НЧ-М остается свободной и сохраняет каталитическую активность, а неподвижность НЧ-М обеспечивает их агрегативную устойчивость. При равномерном распределении нанокомпозитов в растворе зоной каталитической реакции является весь объем раствора, вследствие этого в большой сте-

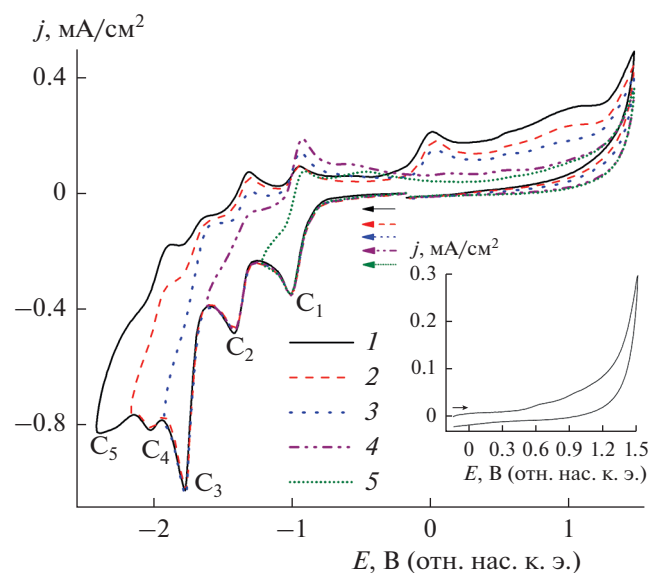


Рис. 2. ЦВА системы (1.3 мМ BIQQO + 0.25 г/л НЦ) в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 в катодной (1–5) и анодной (врезка) областях. $\nu = 100$ мВ/с.

пени снимаются диффузионные ограничения, характерные для гетерогенных реакций.

В данном сообщении представлены результаты исследования ВІQOQ в качестве медиатора при электросинтезе наночастиц Ag в ДМФА при использовании целлюлозных нановолокон в качестве носителя НЧ-М. Наноцеллюлоза (НЦ) может быть получена из целлюлозы, самого распространенного возобновляемого биополимера на земле. Этот наноматериал нетоксичен, устойчив, и его уже получают в промышленном масштабе. В отличие от других типичных наноматериалов, наноцеллюлоза обладает рядом привлекательных свойств, таких как биоразлагаемость, замечательная коллоидная стабильность в воде, высокое соотношение сторон, высокая развитость поверхности. В силу названных причин композиты НЧ-М с наноцеллюлозой (НЧ-М/НЦ) очень привлекательны и могут представить интерес в разных областях, в частности в катализе в “зеленой” химии [53–61], сенсорных устройствах [61–66], медицине [67, 68]. Такие композиты получают химическим восстановлением ионов металлов в присутствии наноцеллюлозы. Имеющиеся данные по синтезу и каталитической активности обобщены в обзоре [58]. Для эффективного связывания НЧ-М на поверхности волокон НЦ НЧ-М иногда предварительно стабилизируют в оболочке катионного поверхностно-активного вещества (цетилтриметиламмоний бромид) [69], а наноцеллюлозу окисляют с использованием ТЕМПО, превращая поверхностные ОН-группы в карбоксильные [61, 62, 67]. Электрохимических способов получения композитов НЧ-М/НЦ мы не обнаружили. Мы использовали немодифицированные волокна НЦ, полученные ультразвуковым диспергированием фильтровальной бумаги (зольная, ТУ 6-09-1706–82, ОАО “Завод Химреактивкомплект”) в ДМФА. Хотя размер волокон (длина $l = 5946 \pm 4819$ нм, ширина $b = 147 \pm 38$ нм) несколько превышает принятый для нановолокон размер ($l = 50–3000$ нм, $b = 5–50$ нм), они все же ближе к нановолокнам, чем к микроволокнам, ширина которых обычно составляет несколько микрон. Поэтому мы их условно называем НЦ. Каталитические свойства полученных нанокompозитов тестировали в реакции гидрирования нитроароматических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза, препаративного электролиза, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), спектроскопии УФ-видимой области (UV-VIS) и динамического светорассеяния (ДСР).

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата Р-30S (без IR-компенсации) (Elins, Россия) в атмосфере аргона. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод ($d = 2$ мм), впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод – Pt-проволока. Потенциалы измерены относительно водного насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.), связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал -0.41 В относительно формального потенциала, E'_0 , редокс-пары (Fc⁺/Fc). Температура 295 К.

Препаративный электролиз проводили в диафрагменной трехэлектродной стеклянной ячейке в потенциостатическом режиме в атмосфере инертного газа (аргон) при комнатной температуре ($T = 295$ К) с помощью потенциостата Р-30S (Elins, Россия). В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Рабочий электрод – СУ-пластина ($S = 3.2$ см²), электрод сравнения – нас. к. э., соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом, вспомогательный электрод – Pt-проволока. После окончания электролиза полученный раствор исследовали методом ЦВА на индикаторном СУ-электроде ($d = 2$ мм) непосредственно в электролизере.

Для электролиза готовили раствор ДМФА объемом 15 мл. Раствор содержал 7.1 мг ВІQOQ (1.3 мМ), 3.8 мг AgNO₃ (1.5 мМ), 3.8 мг НЦ, 124.9 мг поли(N-винилпирролидона) (ПВП) (75 мМ), 493.5 мг Bu₄NBF₄ (0.1 М).

Для исследования полученных в ходе электролиза наночастиц серебра методами СЭМ, ПЭМ и спектроскопии УФ-видимой области их осаждали центрифугированием (14500 об/мин, 3 ч), 2 раза промыли ДМФА и этанолом. Промывка заключалась в диспергировании соникацией в растворитель и последующем осаждении центрифугированием (14500 об/мин, 3 ч (ДМФА) и 1 ч (этанол)). Полученный осадок методом соникации диспергировали в этанол.

В случае СЭМ полученный раствор наносили на поверхность титановой фольги, предварительно очищенной ультразвуковой обработкой в воде и этаноле. Затем образец высушивали при комнатной температуре. Для ПЭМ 10 микролитров раствора помещали на 3 мм медную сеточку, покрытую подложкой формвар/углерод (Formvar/Carbon, Lasey Formvar) и высушивали при комнатной температуре. После полного высухания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа.

Электронно-микроскопический анализ. Исследования методом СЭМ проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия). Съемку морфологии поверхности проводили в режиме вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Для выявления фазового контраста ускоряющее напряжение первичных электронов составляло 20 кВ, а зондовый ток 1 нА. Съемку проводили в режиме обратно-рассеянных электронов (AsB). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания). Разрешение спектрометра 127 эВ. Точность измерения составляет 0.01–1%. Элементный анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9.6 мм, что позволяет минимизировать погрешности. Глубина зондирования составляет менее 1 микрона. Для проведения количественного анализа использовали набор эталонов, установленных в программу Aztec (reference standart for X-RAY microanalysis “Registered Standart No. 8842”).

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии осуществляли в HR-ТЕМ режиме на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT 7700 Exalens (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кэВ с разрешением 0.144 нм. Элементный анализ проводили при помощи приставки Oxford Instruments X-Maxⁿ 80T (Великобритания) с применением специального держателя.

Спектры УФ-видимой области регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 25 (США).

Коммерческие соли AgNO_3 , Bu_4NBF_4 (“Aldrich”), ПВП (40000 D) (“Alfa Aesar”), цетилтриметиламмоний хлорид (ЦТАХ) (“Acros Organics”), использовали без дополнительной очистки. ВІQOQ синтезировали по методике [7]. Все соли в использованных средах достаточно хорошо диссоциируют, поэтому оперируем в основном ионами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты циклической вольтамперометрии

Для выбора условий препаративного электролиза НЧ-М и доказательства протекания медиаторного электровосстановления ионов металлов использовали обычно применяемую для этих целей процедуру регистрации ЦВА [5] при различных режимах.

ЦВА системы (1.3 мМ ВІQOQ + 1.5 мМ Ag^+ + 0.25 г/л НЦ) представляет собой аддитивную кривую отдельно взятых ВІQOQ и Ag^+ (рис. 3). На

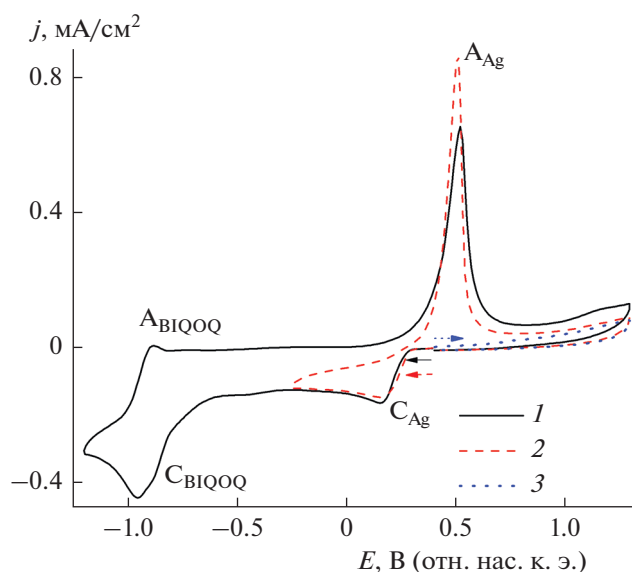


Рис. 3. ЦВА (1.3 мМ ВІQOQ + 1.5 мМ Ag^+ + 0.25 г/л НЦ) в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную области (3). $\nu = 100$ мВ/с.

ней присутствуют пик восстановления ионов Ag^+ (C_{Ag}) и сопряженный с ним пик реокисления генерированного и осажденного на электроде металлического серебра (A_{Ag}). При более катодных потенциалах (табл. 1) фиксируется первый обратимый пик восстановления ВІQOQ ($C_{\text{ВІQOQ}}$).

С увеличением времени предварительного микроэлектролиза при потенциале восстановления только иона металла (-0.25 В) возрастает количество осажденного металла (рис. 4а), как и в отсутствие НЦ в аналогичных условиях [14, 17, 21, 22, 26]. При тех же временах микроэлектролиза при потенциале генерирования ВІQOQ^{•-} (-1.20 В) пики окисления металлического серебра A_{Ag} имеют меньшую интенсивность (рис. 4б). Из сравнения площадей пиков A_{Ag} , полученных при микроэлектролизе при разных потенциалах, следует, что при микроэлектролизе при потенциале восстановления ВІQOQ в течение 1 и 3 мин на поверхности катода осаждается 30 и 51% генерированного металла соответственно. По всей видимости, в этом случае реализуется ВІQOQ-медиаторное электровосстановление ионов Ag^+ , однако значительная часть генерированного металла осаждается на электроде. Независимо от связывающей и стабилизирующей роли НЦ в этом процессе, большая доля осажденного на электроде металла делает неприемлемым получение НЧ-Ag в объеме раствора в этих условиях и необходимым введение в раствор стабилизаторов НЧ-М.

Таблица 1. Потенциалы (В отн. нас. к. э.) пиков восстановления (E_C) и реокисления (E_A) исследованных субстратов на СУ-электроде в среде ДМФА/0.1 М $\text{Bu}_4\text{NBF}_4^*$

Субстрат	$E_C^{\text{Ag}^+}$	i_{1C} , мкА	$E_A^{\text{Ag}^+}$	E_C^{AgCl}	E_A^{AgCl}	E_{1C}^{BIQOQ}	E_{1A}^{BIQOQ}
Ag^+	0.07	22	+0.55				
AgCl		1.3		-0.84	0.23		
BIQOQ		9.4				-0.99	-0.89
$\text{AgCl} + \text{ЦТАХ}$		8.7		-1.60	-0.27		
$\text{BIQOQ} + \text{Ag}^+$	0.11	6.0	0.56			-0.94	-0.87
$\text{BIQOQ} + \text{Ag}^+ + \text{ПВП}$	0.12	5.2	0.52			-0.95	-0.87
$\text{BIQOQ} + \text{AgCl} + \text{ЦТАХ}$		15			-0.24	-1.00	-0.90

* $c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{AgCl}} = 1.5 \text{ мМ}$, $c_{\text{BIQOQ}} = 1.3 \text{ мМ}$, $c_{\text{ПВП}} = c_{\text{ЦТАХ}} = 75 \text{ мМ}$.

В качестве стабилизаторов НЧ-М использовались широко применяемые для этих целей ПВП и ЦТАХ.

Введение ПВП (75 мМ) в раствор системы (1.3 мМ $\text{BIQOQ} + 1.5 \text{ мМ } \text{Ag}^+ + 0.25 \text{ г/л НЦ}$) практически не отражается на морфологии ЦВА этой системы и на выходе по току осажденного на электроде серебра при восстановлении ионов Ag^+ непосредственно на электроде при $E = -0.25 \text{ В}$ (рис. 5а). Однако ПВП оказывает сильное влияние на количество осажденного металла при микроэлектролизе при потенциале генерирования $\text{BIQOQ}^{\cdot-}$ в течение 1 и 3 мин. На поверхности катода осаждается только 11 и 5% генерированного металла, соответственно, основное же количе-

ство металла (89 и 95%) получается в растворе (рис. 5б). На основании ранее [14, 17, 21, 22, 26] полученных результатов медиаторного электро-синтеза НЧ-М полагаем, что как в отсутствие, так и в присутствии ПВП при микроэлектролизе при потенциалах восстановления BIQOQ лишь в начале процесса происходит восстановление ионов Ag^+ непосредственно на электроде с осаждением генерируемого металла на нем. В дальнейшем же реализуется медиаторное восстановление (рис. 6) с образованием кластеров и НЧ- Ag в объеме раствора. В отсутствие ПВП они частично осаждаются на электроде, в присутствии же стабилизатора они инкапсулируются в оболочке ПВП и уже не осаждаются на электроде.

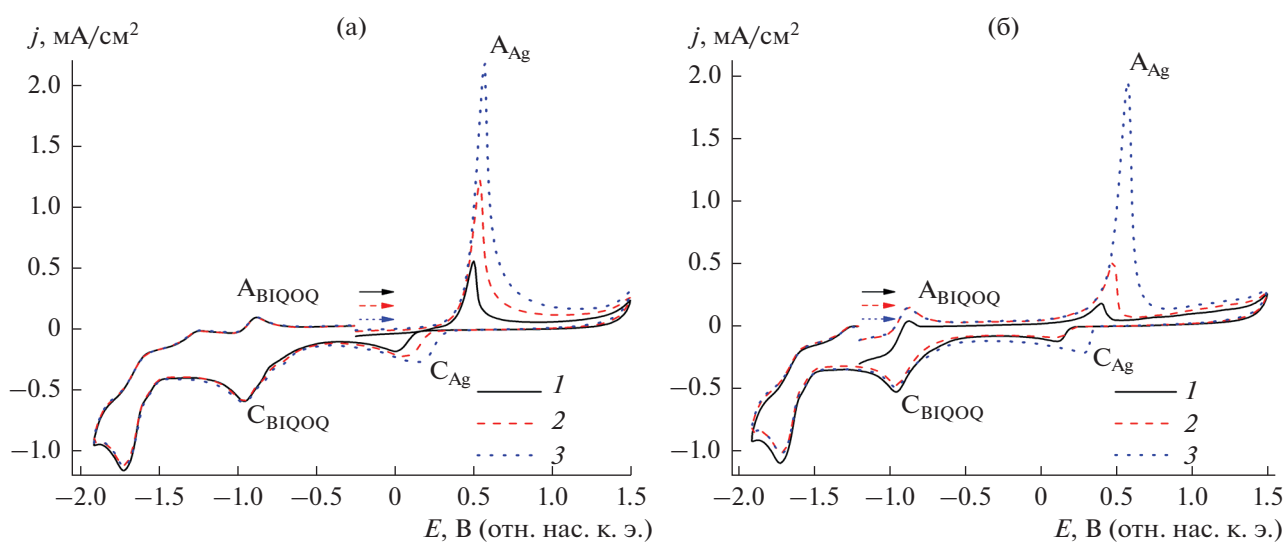


Рис. 4. ЦВА системы (1.3 мМ $\text{BIQOQ} + 1.5 \text{ мМ } \text{Ag}^+ + 0.25 \text{ г/л НЦ}$) в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NPF_6 после выдержки электрода при $E = -0.25 \text{ В}$ (а) и $E = -1.20 \text{ В}$ (б) в течение, с: 5 (1), 120 (2), 180 (3). $v = 100 \text{ мВ/с}$.

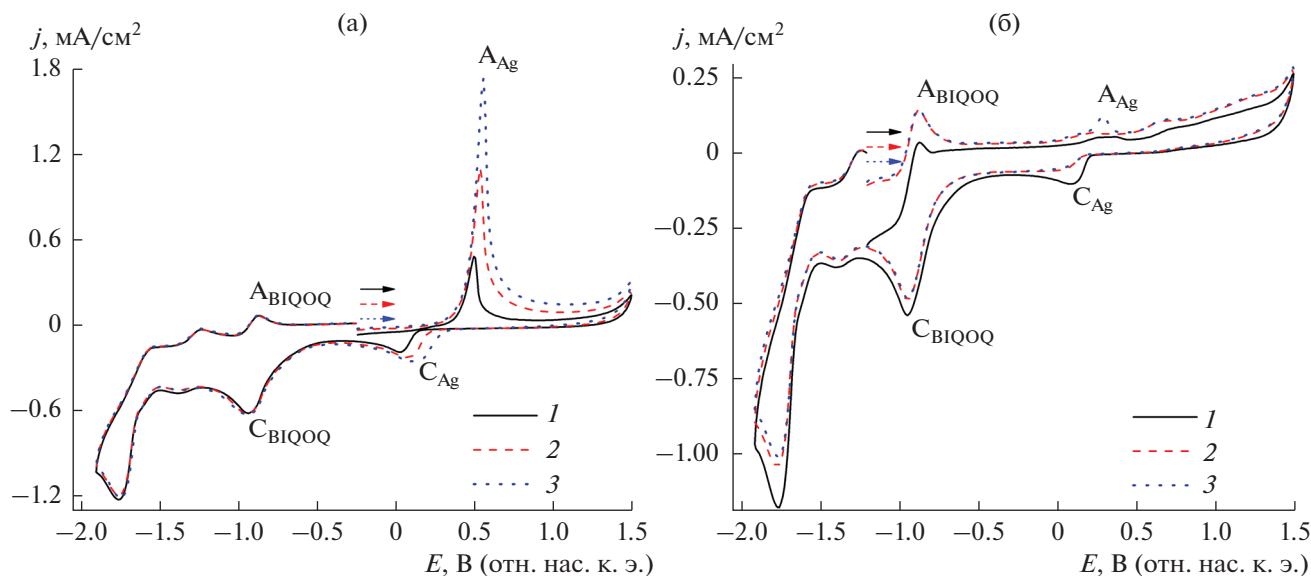


Рис. 5. ЦВА системы (1.3 мМ ВІQOQ + 1.5 мМ Ag⁺ + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) в среде ДМФА/0.1 М Bu₄NPF₆ после выдержки электрода при E = -0.25 В (а), E = -1.20 В (б) в течение, с: 5 (1), 120 (2), 180 (3). v = 100 мВ/с.

Хлорид серебра AgCl слабо растворим в ДМФА, поэтому на ЦВА отсутствует четко выраженный пик восстановления этой соли. ЦТАХ связывает AgCl и тем самым увеличивает его растворимость. На ЦВА в этом случае регистрируется отчетливый пик восстановления AgCl при потенциале (E_p = -1.60 В), более отрицательном пика восстановления BIQOQ. На обратной ветви наблюдается пик реокисления осажденного металла (рис. 7а), количество которого возрастает с увеличением времени восстановления (рис. 7б).

На ЦВА системы (1.3 мМ ВІQOQ + 1.5 мМ AgCl + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ЦТАХ) пик восстановления AgCl отсутствует, однако высота пика восстановления BIQOQ соответствует суммарной высоте пиков восстановления отдельно взятых BIQOQ и AgCl, а на обратной ветви фиксируется пик A_{Ag} (рис. 8). Очевидно, что при потенциале восстановления BIQOQ происходит и количественное восстановление AgCl. ЦТАХ эффективно стабилизирует НЧ-М, и при медиаторном электросинтезе генерируемый металл обычно в заметной степени не осаждается на электроде [6, 15, 20, 22, 27]. В данном же случае при микроэлектролизе при потенциале восстановления BIQOQ (-1.20 В) значительное количество генерируемого металла осаждается на электроде (рис. 8б). В качестве гипотезы предлагаем следующее объяснение. AgCl восстанавливается труднее BIQOQ, значительно труднее ионов Ag⁺ (табл. 1) и, как следствие, BIQOQ-медиаторное восстановление AgCl происходит медленно. Скорость медиаторного про-

цесса ниже скорости подвода AgCl к поверхности электрода. Какое-то количество образующегося металлического серебра осаждается на электроде, на котором восстановление AgCl происходит при значительно менее катодных потенциалах, чем на СУ-электроде вследствие выигрыша энергии за счет нуклеации образующихся атомов серебра. Таким образом, при потенциалах восстановления медиатора BIQOQ (-1.20 В) наряду с медиаторным восстановлением происходит заметное восстановление AgCl непосредственно на электроде.

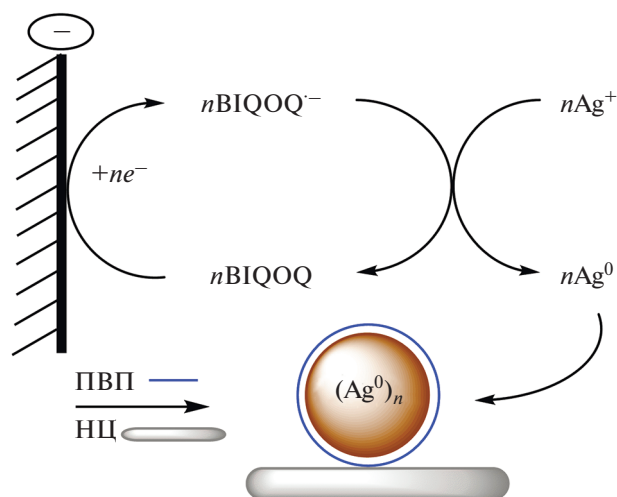


Рис. 6. ВІQOQ-медиаторный электросинтез НЧ-Аg в присутствии ПВП и НЦ.

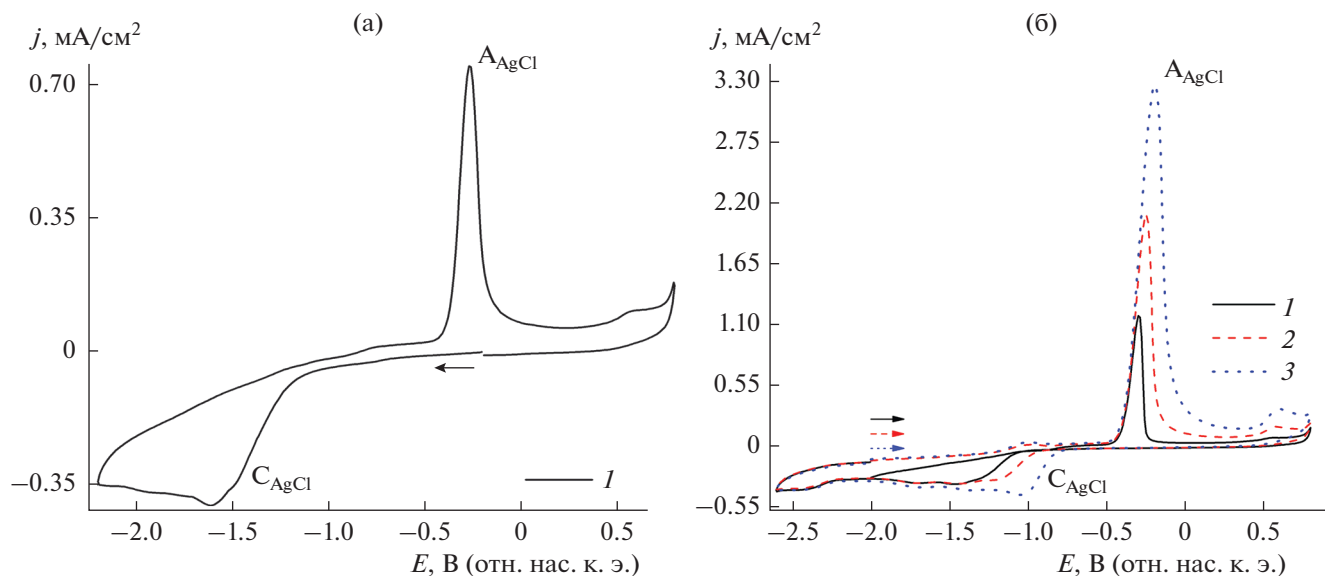


Рис. 7. ЦВА системы (1.5 мМ AgCl + 75 мМ ЦТАХ) в среде ДМФА/0.1 М Bu₄NPF₆ (а) и после выдержки электрода при $E = -2.00$ В (б) в течение, с: 5 (1), 120 (2), 180 (3). $\nu = 100$ мВ/с.

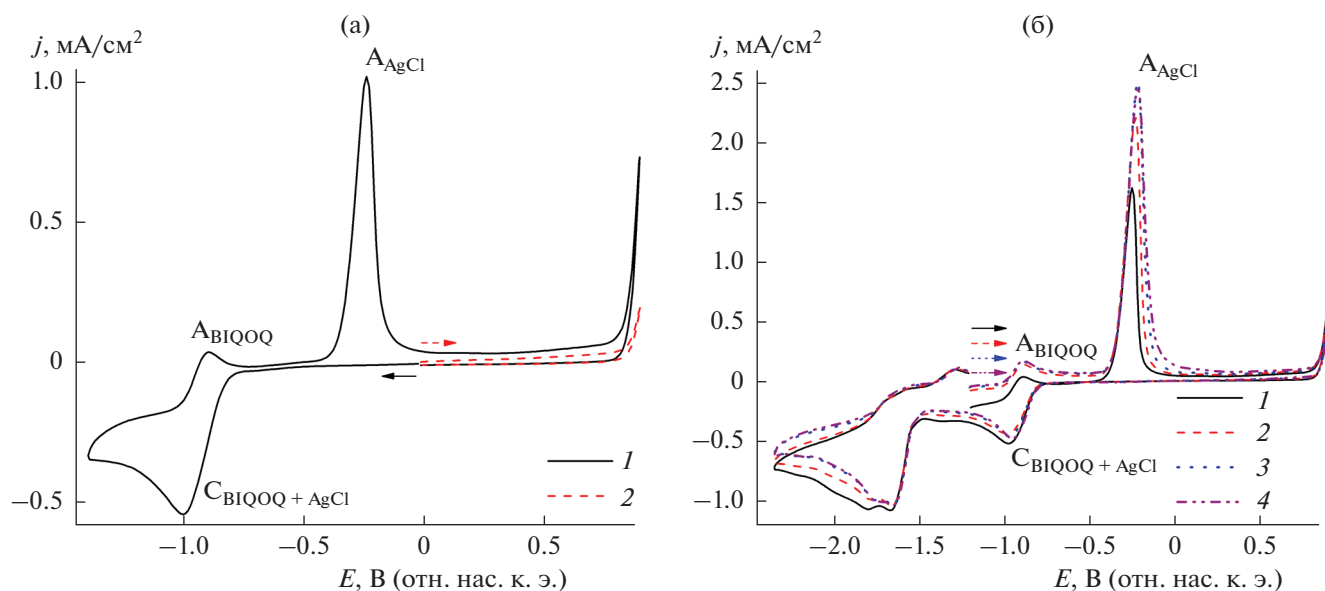


Рис. 8. ЦВА системы (1.3 мМ VIQOQ + 1.5 мМ AgCl + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ЦТАХ) без выдержки (а) и после выдержки электрода при $E = -1.20$ В (б) в течение, с: 5 (1), 120 (2), 180 (3), 300 (4). Среда ДМФА/0.1 М Bu₄NPF₆, $\nu = 100$ мВ/с.

Последний процесс и приводит к осаждению генерированного металла на электроде.

Результаты, полученные методом ЦВА, показывают принципиальную возможность использования VIQOQ в качестве медиатора при электрохимическом синтезе НЧ-Аг в объеме раствора восстановлением ионов Ag⁺ в среде ДМФА/0.1 М Bu₄NPF₆ в присутствии НЦ и стабилизаторов НЧ-Аг. Меньшее осаждение на электроде и больший выход

НЧ-Аг в объеме раствора можно ожидать в присутствии ПВП, поэтому препаративное электровосстановление было выполнено с использованием этого стабилизатора НЧ-М.

Препаративный медиаторный электросинтез нанокompозита Ag@PVP/НЦ

Препаративный диафрагменный электролиз системы (1.3 мМ VIQOQ + 1.5 мМ Ag⁺ + 0.25 г/л НЦ +

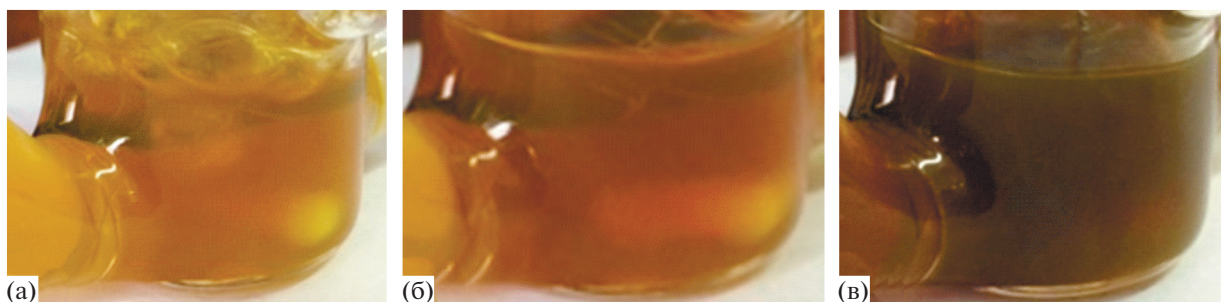


Рис. 9. Фотографии электролизной ячейки во время электролиза системы (1.3 мМ ВІQOQ + 1.5 мМ Ag^+ + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) при $E = -1.10$ В в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 при различных количествах пропущенного электричества (F в расчете на Ag^+): 0 (а), 0.2 (б), 1.0 (в).

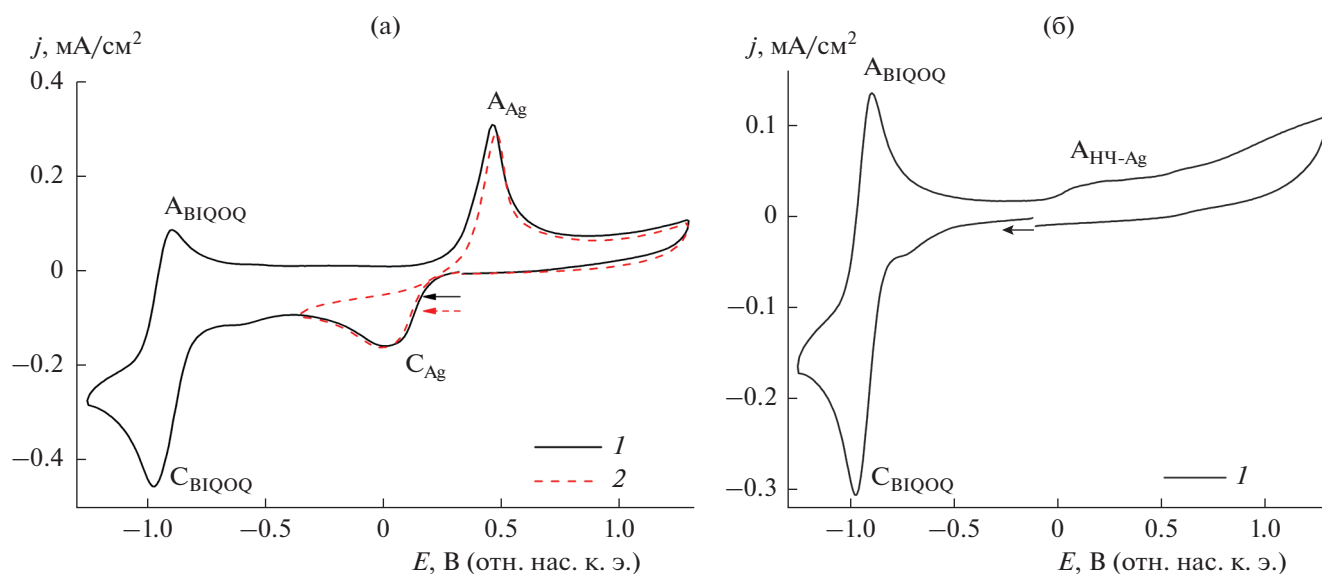


Рис. 10. ЦВА системы (1.3 мМ ВІQOQ + 1.5 мМ Ag^+ + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 до (а) и после (б) препаративного электролиза при $E = -1.10$ В ($Q = 1$ F в расчете на 1.5 мМ Ag^+). $v = 100$ мВ/с.

+ 75 мМ ПВП) проводили на СУ-электроде при комнатной температуре в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 при контролируемом потенциале восстановления ВІQOQ до ВІQOQ $^{\cdot-}$ ($E = -1.10$ В). В ходе электролиза (13 мин), протекающего гладко без пассивации электрода, пропустили количество электричества, теоретически необходимое для восстановления ионов Ag^+ до Ag^0 (1 F в расчете на Ag^+). Во время электролиза исходный желтый мутноватый раствор темнел, становился более мутным и к концу электролиза приобрел коричневый цвет (рис. 9), характерный для НЧ-Ag в ДМФА [21]. Во время электролиза ни генерируемый металл, ни какие-либо иные продукты реакции не осаждались на катоде, о чем свидетельствовало равенство веса электрода до и после электролиза.

На ЦВА системы после электролиза наблюдаются пики медиатора, соответствующие исходным, что свидетельствует о сохранении ВІQOQ в ходе электролиза, пик же восстановления ионов Ag^+ на ЦВА отсутствует (рис. 10). При этом в анодной области наблюдается пик окисления адсорбированных на электроде НЧ-Ag при потенциале $E = 0.28$ В, высота которого возрастает с увеличением времени выдержки электрода без перемешивания раствора (рис. 11).

Полученные результаты свидетельствуют о количественном ВІQOQ-медиаторном восстановлении ионов Ag^+ с образованием НЧ-Ag в объеме раствора.

Полученные растворы, а также выделенные и диспергированные в этанол НЧ исследовали комплексометодом. По данным ДСР средний раз-

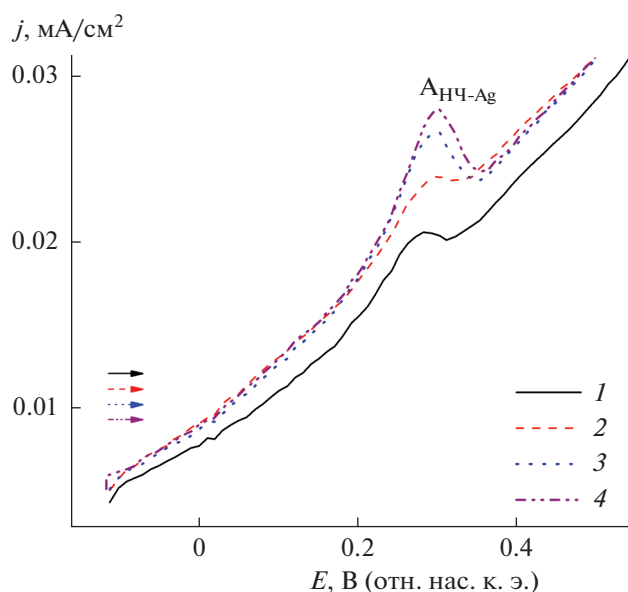


Рис. 11. ЦВА системы (1.3 мМ VIQOQ + 1.5 мМ Ag⁺ + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) в среде ДМФА/0.1 М Bu₄NBF₄ после препаративного электролиза при $E = -1.10$ В ($Q = 1$ F в расчете на 1.5 мМ Ag⁺) в анодной области после выдерживания электрода в растворе в течение, с: 5 (1), 120 (2), 180 (3), 300 (4). $v = 100$ мВ/с.

мер НЧ в растворе после электролиза составляет 3020 и 4812 нм, а размер наибольшего числа частиц – 2916 нм ($PdI = 0.304 \pm 0.085$ нм) (рис. 12а). Наблюдаемый размер НЧ соответствует размеру НЦ, а НЧ меньшего размера (11–103 нм), характерные для агрегированных НЧ-Ag в оболочке

ПВП (Ag@ПВП) [21], не регистрируются. Это означает, что образующиеся НЧ Ag@ПВП практически количественно связываются на поверхности волокон НЦ. На UV-VIS-спектрах присутствуют три полосы поглощения в области 294–407 нм (рис. 12б). Полосы в области 294–345 нм относятся к медиатору, а полоса при 399–407 нм обусловлена поглощением как медиатором, так и поверхностным плазмонным резонансом НЧ-Ag [74, 75]. На спектре выделенных НЧ полосы поглощения медиатора отсутствуют и присутствует только полоса поглощения НЧ-Ag (рис. 12б). Из ПЭМ-изображения (рис. 13б) видно, что НЧ-Ag имеют сферическую форму и они инкапсулированы в оболочке ПВП (Ag@ПВП). Часть частиц Ag@ПВП осаждаются на поверхность подложки в индивидуальном виде, а большая часть связана на поверхности волокон НЦ. Средний размер НЧ-Ag в нанокompозите Ag@ПВП/НЦ составляет 11 ± 3 нм, а в отдельных частицах Ag@ПВП несколько выше (13 ± 3 нм). СЭМ-изображения (рис. 13а) позволили определить средний размер НЧ-Ag совместно с оболочкой ПВП, который составил для Ag@ПВП – 25 ± 5 нм, а для нанокompозита Ag@ПВП/НЦ – 19 ± 4 нм. Наличие серебра в наночастицах доказывается микроспектральным анализом (энергo-дисперсионные спектры) (рис. 13в, 13г). Методом ДСР в исходном растворе индивидуальные частицы Ag@ПВП или их агрегаты не обнаруживались. Перед нанесением на подложку для исследования методами СЭМ и ПЭМ НЧ в растворах диспергировали в ультразвуковой ванне. По-видимому, более крупные НЧ Ag@ПВП частично стряхиваются с по-

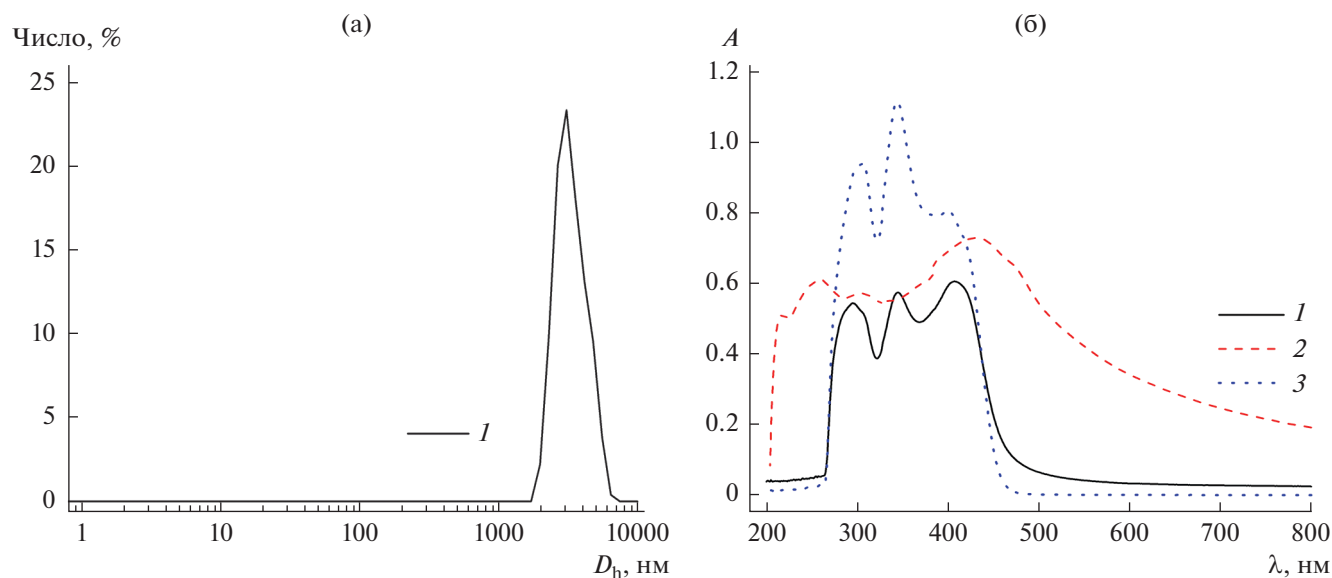


Рис. 12. Диаграмма распределения по размеру (ДСР) (а) и спектры поглощения (б) нанокompозита Ag@ПВП/НЦ в исходном растворе ДМФА (1), после выделения и диспергирования в этанол (2) и раствора VIQOQ в ДМФА (3).

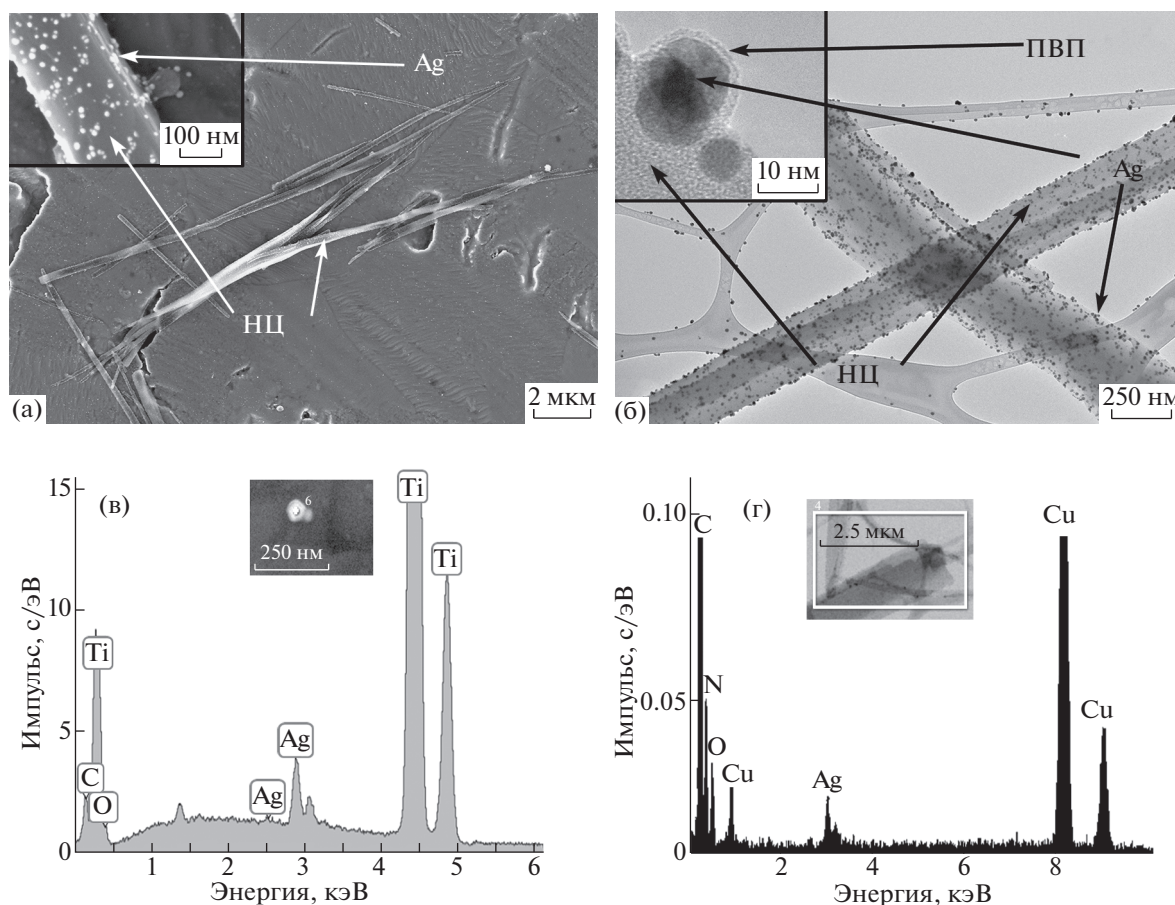


Рис. 13. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в, г) нанокompозита Ag@ПВП/НЦ. (Cu, Ti – от подложки).

верхности НЦ в ходе такой обработки и осаждаются на подложку в индивидуальном виде.

Таким образом, с использованием ВІQOQ в качестве нового медиатора в ДМФА осуществили эффективный электросинтез НЧ-Ag, инкапсулированных в оболочке ПВП. Полученные частицы Ag@ПВП связываются НЦ и практически полностью заполняют всю поверхность волокон НЦ. Использование ВІQOQ в качестве медиатора вместо метилвиологена в аналогичных условиях в отсутствие НЦ [21] привело к уменьшению размера НЧ-Ag от 20 ± 7 до 11 ± 3 нм.

Каталитическая активность нанокompозита Ag@ПВП/НЦ

Каталитическую активность полученного нанокompозита Ag@ПВП/НЦ тестировали в реакциях восстановления *n*-нитрофенола (НФ) и 5-(4-метилпиперазин-1-ил)-2-нитроанилина (МПНА) боргидридом натрия. В каталитической реакции использовали аликвоту растворов нанокompозитов,

полученных при электролизе. Реакцию проводили в водной среде в присутствии 50-кратного избытка боргидрида натрия (NaBH_4 , 5 мМ). Исходная концентрация НФ и МПНА составляла 0.1 мМ. Контроль над прохождением реакции осуществляли с помощью УФ-видимой спектроскопии. Реакция восстановления не идет в отсутствие катализатора: в УФ-видимом спектре реакционной смеси не наблюдаются какие-либо изменения в течение длительного времени (60 и более минут). При добавлении полученных нанокompозитов (2 мол. % Ag по отношению к НФ и МПНА) полосы поглощения *n*-нитрофенолят иона в области 400 нм и МПНА в области 408 нм падают и возрастают полосы поглощения продуктов восстановления: при 300 нм *n*-аминофенола и при 306 нм 4-(4-метилпиперазин-1-ил)-1,2-диаминобензола соответственно (рис. 14а, 14б). Индукционный период реакции, в течение которого скорость реакции мала и, согласно [76, 77], происходит диффузия реагентов к поверхности металла или реструктуризация поверхности катали-

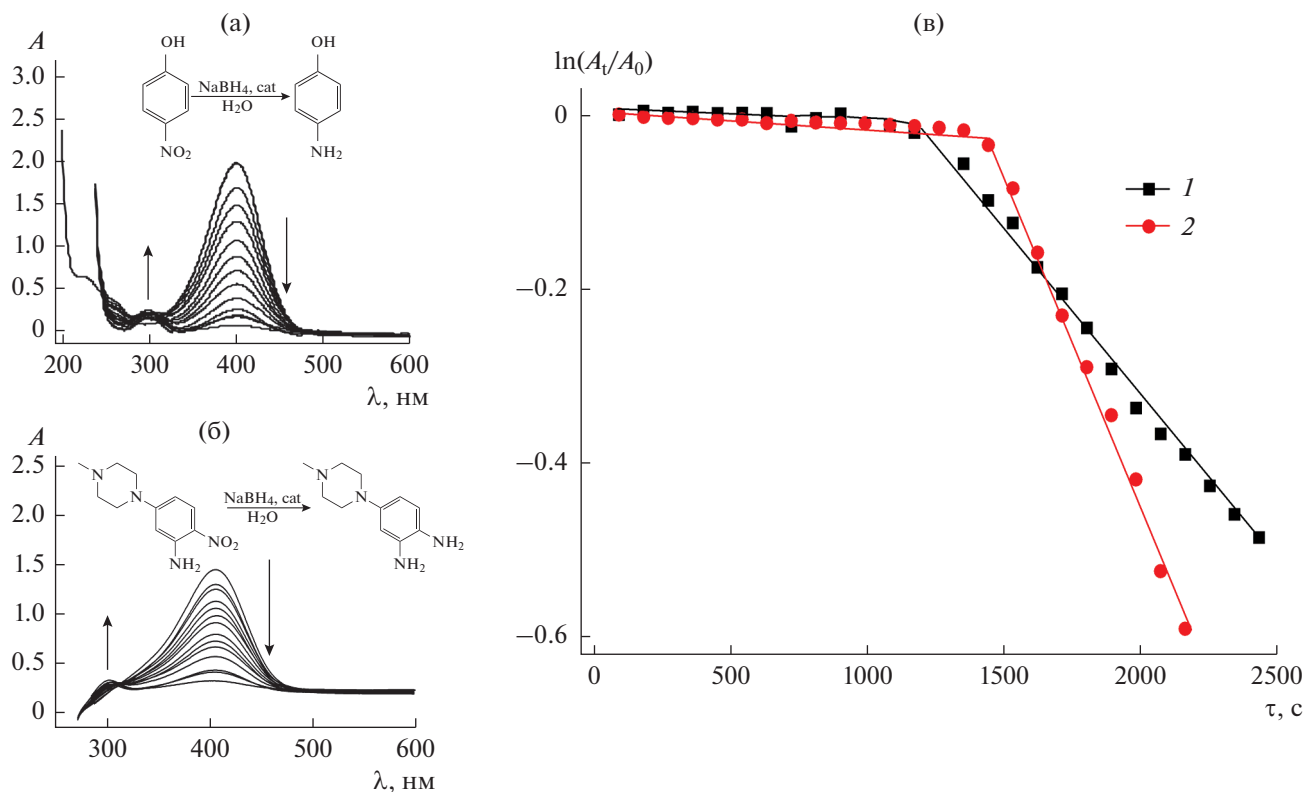


Рис. 14. Восстановление НФ и МПНА (0.1 мМ) боргидридом натрия (5 мМ) в водной среде, катализируемое Ag@ПВП/НЦ ($c(\text{НЧ-Ag}) = 2 \times 10^{-6}$ М): изменения в УФ-видимом спектре реакционной смеси после добавления катализатора для НФ (а) и МПНА (б); полулогарифмическая кинетическая кривая (в) восстановления НФ (1) и МПНА (2).

затора для адсорбции реагентов, составляет в случае реакции восстановления НФ 1170 с, а в случае восстановления МПНА 1400 с. После индукционного периода скорости реакций резко возрастают. Каталитические реакции характеризуются псевдопервым порядком. Константы скорости псевдопервого порядка (k_1) и каталитическая активность наноконкомпозитов (k_2), вычисленная как отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-Ag, обобщены в табл. 2. Как видно, в обеих реакциях наноконкомпозит каталитически активен, однако в

реакции восстановления МПНА он в 2 раза активнее.

Необходимо также отметить, что в реакции восстановления НФ каталитическая активность композита в 2 раза ниже активности стабилизированных ПВП НЧ-Ag на носителе из оксидгидроксида кобальта (Ag@ПВП/CoO_xH_y), полученных кислород-медиаторным электровосстановлением Ag⁺ также в среде ДМФА/0.1 М Вu₄NBF₄ в сопоставимых условиях [78]. Отличия в сравниваемых наноконкомпозитах существенные.

Таблица 2. Каталитическая активность наноконкомпозита Ag@ПВП/НЦ в реакции восстановления нитроароматических соединений боргидридом натрия в водной среде*

№	Субстрат	Наночастица	Каталитическая активность наночастиц	
			k_1, c^{-1}	$k_2, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
1	НФ	Ag@ПВП/НЦ	3.9×10^{-4}	2.0×10^2
2	МПНА	Ag@ПВП/НЦ	9.0×10^{-4}	4.5×10^2

* $c(\text{НФ}) = c(\text{МПНА}) = 0.1$ мМ, $c(\text{NaBH}_4) = 5$ мМ, $c(\text{НЧ-Ag}) = 2 \times 10^{-6}$ М, H₂O, 295 К.

В композите Ag@ПВП/CoO_xH_y: (i) заметно выше размер НЧ-Ag (26 ± 9 нм); (ii) в ~13 раз ниже каталитически активная удельная поверхность НЧ-Ag; (iii) примерно во столько же раз выше толщина оболочки ПВП; (iv) в ~3 раза меньше индукционный период (360 ± 96 с); (v) в ~4 раза ниже размер частиц нанокompозита в растворах после электролиза. При проведении каталитической реакции растворы нанокompозитов разбавляются в 750 раз. При этом размер композита Ag@ПВП/CoO_xH_y может существенно уменьшиться, в то время как размер Ag@ПВП/НЦ сохранится. Предполагаем, что меньшая каталитическая активность композита Ag@ПВП/НЦ обусловлена заметно большим его размером, что приводит к уменьшению зоны каталитической реакции поверхностью НЦ, т.е. псевдогомогенный катализатор Ag@ПВП/НЦ в определенном смысле является более гетерогенным, чем Ag@ПВП/CoO_xH_y.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электросинтез сферических НЧ-Ag, стабилизированных в оболочке ПВП, протекает эффективно при VIQQ-медиаторном восстановлении ионов Ag⁺ в присутствии ПВП и НЦ при контролируемом потенциале генерирования VIQQ⁻ в среде ДМФА/0.1 М Вu₄NBF₄ при комнатной температуре. Весьма примечательно, что в результате целлюлозные нановолокна предельно плотно декорируются наночастицами серебра в оболочке ПВП (Ag@ПВП/НЦ). Это первый пример использования VIQQ в качестве медиатора и первый пример электросинтеза наночастиц металлов на носителях из НЦ. НЧ-Ag в нанокompозите Ag@ПВП/НЦ имеют существенно меньший размер (11 ± 3 нм), чем в нанокompозите Ag@ПВП, полученном метилвиологен-медиаторным восстановлением ионов Ag⁺ в аналогичных условиях в отсутствие НЦ (20 ± 7 нм). Полученный нанокompозит проявляет каталитическую активность в реакциях восстановления нитроароматических соединений боргидридом натрия в водных средах того же порядка, что и стабилизированные ПВП НЧ-Ag на носителе из оксида-гидроксида кобальта(II).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00280).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байзер, М.М. *Электрохимия органических соединений*, М: Мир. 1976. С. 731. [Baizer, M.M., *Organic electrochemistry: an introduction and a guide* (in Russian), New York: M. Dekker, 1973, p. 1072.]
2. Ефимов, О.Н., Стрелец, В.В. Металлокомплексный катализ электродных процессов. *Успехи химии*. 1988. Т. 57. С. 228 [Efimov, O.N. and Strelets, V.V., *Metal Complex Catalysis of Electrode Processes*, *Russ. Chem. Rev.* (in Russian), 1988, vol. 57, p. 129.]
3. Francke, R. and Little, R.D., Redox catalysis in organic electrosynthesis: basic principles and recent developments, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 2492.
4. Янилкин, В.В., Максимум, Н.И., Струнская, Е.И. Двойная медиаторная система “органический переносчик электронов—ионы металла” в реакциях электрохимического восстановления бром- и хлорорганических соединений. *Электрохимия*. 1996. Т.32. С. 130. [Yanilkin, V.V., Maksimuk, N.I., and Strunskaya, E.I., The double mediated system “the organic transmission vector of electrons—metal ions” in reactions of electrochemical reduction of organobromine and organochlorine compounds, *Russ. J. Electrochem.* (in Russian), 1996, vol. 32, p. 130.]
5. Янилкин, В.В., Насретдинова, Г.Р., Кокорекин, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов. *Успехи химии*. 2018. Т. 87. С. 1080. [Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., and Kokorekin, V.A., Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol. 87, p. 1080.
6. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Evtugyn, V.G., Ziganshina, A.Y., and Gubaidullin, A.T., Structure and catalytic activity of ultrasmall Rh, Pd and (Rh + Pd) nanoparticles obtained by mediated electrosynthesis, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 3931.
7. Mamedov, V.A., Zhukova, N.A., Kadyrova, M.S., Fazleeva, R.R., Bazanova, O.B., Beschastnova, T.N., Gubaidullin A.T., Rizvanov, I.K., Yanilkin, V.V., Latypov, S.K., and Sinyashin, O.G., “Environmentally friendly and efficient method for the synthesis of the new α, α' -diimine ligands with benzimidazole moiety”, *J. Heterocycl. Chem.*, 2019, in press.
8. Hassner, A., *Namboothiri, I. Organic Syntheses Based on Name Reactions*, 3th ed., Amsterdam: Elsevier, 2012, p. 299.
9. Mamedov, V.A., *Quinoxalines. Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure*, Switzerland: Springer, 2016.
10. Mamedov, V.A. and Zhukova, N.A., *Progress in Quinoxaline Synthesis (Part 2)*, In *Progress in Heterocyclic Chemistry*, Gribble, G.W., Joule, J.A., Eds., Amsterdam: Elsevier, 2013, vol. 25, p. 1.
11. Mamedov, V.A., Recent advances in the synthesis of benzimidazol(on)es via rearrangements of quinoxalin(on)es, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 42132.
12. Mamedov, V.A. and Murtazina, A.M., Recyclization reactions leading to benzimidazoles. *Russ. Chem. Rev.*, 2011, vol. 80, p. 397.
13. Янилкин, В.В., Насыбуллина, Г.Р., Султанова, Э.Д., Зиганшина, А.Ю., Коновалов, А.И. Метилвиоло-

- ген и тетравиологеновый каликс[4]резорцин – медиаторы электрохимического восстановления $[PdCl_4]^{2-}$ с образованием мелкодисперсного Pd(0). *Изв. АН, сер. хим.* 2014. № 6. С. 1409. [Yanilkin, V.V., Nasybullina, G.R., Sultanova, E.D., Ziganshina, A.Yu., and Konovalov, A.I., Methyl viologen and tetra viologen calix[4]resorcinol as mediators of the electrochemical reduction of $[PdCl_4]^{2-}$ with formation of finely dispersed Pd⁰, *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, 2014, vol. 63, 1409.]
14. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Mukhitova, R.K., Nizameev, I.R., Kadirov, M.K., Ziganshina, A.Y., and Yanilkin, V.V., Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 50, p. 69.
 15. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Toropchina, A.V., and Osin Y.N., Methylviologen mediated electrochemical reduction of AgCl—a new route to produce a silica core/Ag shell nanocomposite material in solution, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 59, p. 60.
 16. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Насретдинова, Г.Р., Мухитова, Р.К., Зиганшина, А.Ю., Низамеев, И.Р., Кадилов, М.К. Электрохимический синтез наночастиц Pd⁰ в растворе. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1077. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Mukhitova, R.K., Ziganshina, A.Yu., Nizameev, I.R., and Kadirov, M.K., Mediated Electrochemical Synthesis of Pd⁰ Nanoparticles in Solution, *Russ J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 951.]
 17. Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Мухитова, Р.К., Низамеев, И.Р., Кадилов, М.К., Зиганшина, А.Ю., Янилкин, В.В. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра в объеме раствора. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1164. [Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Mukhitova, R.K., Nizameev, I.R., Kadirov, M.K., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Electrochemical Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles in Solution, *Russ J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1029.]
 18. Fedorenko, S., Jilkin, M., Nastapova, N., Yanilkin, V., Bochkova, O., Buriliov, V., Nizameev, I., Nasretdinova, G., Kadirov, M., Mustafina, A., and Budnikova, Y., Surface decoration of silica nanoparticles by Pd(0) deposition for catalytic application in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2015, vol. 486, p. 185.
 19. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fedorenko, S.V., Jilkin, M.E., Mustafina, A.R., Gubaidullin A.T., and Osin, Y.N., Methylviologen mediated electrosynthesis of gold nanoparticles in the solution bulk. *RSC Advances.*, 2016, vol. 6. p. 1851.
 20. Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V. Methylviologen mediated electrosynthesis of palladium nanoparticles stabilized with СТАС, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. G99.
 21. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Nastapova, N.V., and Osin, Yu.N., The role of solvent in methylviologen mediated electrosynthesis of silver nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone, *Butlerov Commun.*, 2016, vol. 46, p. 128.
 22. Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных хлоридом цетилтриметиламмония. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 31. [Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Y.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reduction of AgCl nanospheres stabilized with cetyltrimethylammonium chloride, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 31.]
 23. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Федоренко, С.В., Мустафина, А.Р., Осин, Ю.Н. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц платины в объеме раствора. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 578. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Fedorenko, S.V., Mustafina, A.R., and Osin, Yu.N., Methylviologen-Mediated Electrochemical Synthesis of Platinum Nanoparticles in Solution Bulk, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 509.]
 24. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., and Osin, Yu.N., Electrosynthesis of gold nanoparticles mediated by methylviologen using a gold anode in single compartment cell, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 274.
 25. Кокорекин, В.А., Гамаюнова, А.В., Янилкин, В.В., Петросян, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц меди в растворе. *Изв. АН, сер. хим.* 2017. №11. С. 2035. [Kokorekin, V.A., Gamayunova, A.V., Yanilkin, V.V., and Petrosyan, V. A., Mediated electrochemical synthesis of copper nanoparticles in solution bulk, *Russ.Chem.Bull. (in Russian), Int. Ed.*, 2017, no. 11, p. 2035.]
 26. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Nastapova, N.V., and Osin, Y.N., Methylviologen mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in a water medium. Effect of chain length and concentration of poly(N-vinylpyrrolidone) on particle size, *New Materials, Compounds and Applications.*, 2018, vol. 2, no. 1, p. 28.
 27. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Yu.N., Evtugin, V.G., Gubaidullin, A.T., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Methylviologen Mediated Electrochemical Synthesis of Catalytically Active Ultrasmall Pd–Ag Bimetallic Nanoparticles Stabilized by СТАС, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
 28. Yanilkin, V.V., Nasybullina, G.R., Ziganshina, A.Y., Nizamiev, I.R., Kadirov, M.K., Korshin, D.E., and Konovalov, A.I., Tetra viologen calix[4]resorcine as a mediator of the electrochemical reduction of $[PdCl_4]^{2-}$ for the creation of nanoparticles Pd(0), *Mendeleev Commun.*, 2014, vol. 24, no. 2, p. 108.
 29. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Султанова, Э.Д., Насретдинова, Г.Р., Мухитова, Р.К., Зиганшина, А.Ю., Низамеев, И.Р., Кадилов, М.К. Электрохимический синтез нанокмполита наночастиц палладия с полимерной виологенсодержащей нанокапсулой, *Изв. АН, сер. хим.* 2016. № 1. С. 125. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Sultanova, E.D.,

- Nasretdinova, G.R., Mukhitova, R.K., Ziganshina, A.Yu., Nizameev, I.R., and Kadirov, M.K., Electrochemical synthesis of nanocomposite of palladium nanoparticles with polymer viologen-containing nanocapsule, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, no. 1, p. 125.
30. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Султанова, Э.Д., Зиганшина, А.Ю., Губайдуллин, А.Т., Самигуллина, А.И., Евтюгин, В.Г., Воробьев, В.В., Осин, Ю.Н. Электрохимический синтез наночастиц металлов с использованием полимерного медиатора, восстановленная форма которого адсорбируется (осаждается) на электроде. *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 2. С. 215. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Sultanova, E.D., Ziganshina, A.Yu., Gubaidullin, A.T., Samigullina, A.I., Evtugin, V.G., Vorobev, V.V., and Osin, Yu.N., Electrochemical synthesis of metal nanoparticles using a polymeric mediator, whose reduced form is adsorbed (deposited) on an electrode, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, vol. 67, p. 215.]
31. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., and Osin, Yu.N., Molecular oxygen as a mediator in the electrosynthesis of gold nanoparticles in DMF, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 69, p. 36.
32. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Султанова, Э.Д., Зиганшина, А.Ю., Губайдуллин, А.Т., Самигуллина, А.И., Евтюгин, В.Г., Воробьев, В.В., Осин, Ю.Н. Молекулярный кислород в роли медиатора при электрохимическом синтезе наночастиц металлов в ДМФА. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 307. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Sultanova, E.D., Ziganshina, A.Yu., Gubaidullin, A.T., Samigullina, A.I., Evtugin, V.G., Vorob'ev, V.V., and Osin, Yu.N., Molecular Oxygen as Mediator in the Metal Nanoparticles' Electrosynthesis in *N,N*-Dimethylformamide, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 265.]
33. Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., and Salnikov, V.V., Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 168, p. 82.
34. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., and Gubaidullin, A.T., Fullerene mediated electrosynthesis of Au/C₆₀ nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, vol. 6, no. 4, p. M19.
35. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., Ivshin, Y.V., Evtugin, V.G., and Osin, Y.N., Fullerene-mediated electrosynthesis of Ag–C₆₀ nanocomposite in a water-organic two-phase system, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 577.
36. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, G.M., Islamova, L.N., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., Mediated electrosynthesis of nanocomposites: Au nanoparticles in matrix of C₇₀ and some derivatives of C₆₀ fullerene, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, vol. 6, no. 12, p. M143.
37. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Nastapova, N.V., and Osin, Yu.N., Fullerene Mediated Electrosynthesis of Silver Nanoparticles in Toluene-DMF, *J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, vol. 7, no. 4, p. M55.
38. Янилкин, В.В., Фазлеева, Р.Р., Настапова, Н.В., Насретдинова, Г.Р., Губайдуллин, А.Т., Березин, Н.Б., Осин, Ю.Н. Исследование комплексов кобальта(III) и хрома(III) в качестве медиатора при электрохимическом синтезе наночастиц серебра в водной среде. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 747. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Gubaidullin, A.T., Berezin, N.B., and Osin, Yu.N., Studies of Cobalt(III) and Chromium(III) Complexes as Mediators in the Silver Nanoparticle Electrosynthesis in Aqueous Media, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 650.]
39. Suh, M.P., Metal-Organic Frameworks and Porous Coordination Polymers: Properties and Applications, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, 2015, vol. 65, p. 9.
40. Caia, X., Denga, X., Xie, Z., Shia, Y., Panga, M., and Lina, J., Controllable synthesis of highly monodispersed nanoscale Fe-soc-MOF and the construction of Fe-soc-MOF@polypyrrole core-shell nanohybrids for cancer therapy, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 358, p. 369.
41. Gao, X.W., Yang, J., Song, K., Luo, W.B., Dou, S.X., and Kang, Y.M., Robust FeCo nanoparticles embedded in a N-doped porous carbon framework for high oxygen conversion catalytic activity in alkaline and acidic media, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 46, no. 6, p. 23445.
42. Sun, Q., Zhai, W., Hou, G., Feng, J., Zhang, L., Si, P., Guo, S., and Ci, L., In Situ Synthesis of a Lithiophilic Ag-Nanoparticles-Decorated 3D Porous Carbon Framework toward Dendrite-Free Lithium Metal Anodes, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 11, no. 6, p. 15219.
43. Zhang, S., Wu, Q., Tang, L., Hu, Y., Wang, M., Zhao, J., Li, M., Han, J., Liu, X., and Wang, H., Individual High-Quality N-Doped Carbon Nanotubes Embedded with Nonprecious Metal Nanoparticles toward Electrochemical Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 46, no. 10, p. 39757.
44. Wua, Y., Qiu, X., Lianga, F., Zhanga, Q., Kooc, A., Dai, Y., Lei, Y., and Sunc, X., A metal-organic framework-derived bifunctional catalyst for hybrid sodium-air batteries, *Appl. Catal. B: Environmental.*, 2019, vol. 241, p. 407.
45. Wu, T., Ma, J., Wang, X., Liu, Y., Xu, H., Gao, J., Wang, W., Liu, Y., and Yan, J., Graphene oxide supported Au–Ag alloy nanoparticles with different shapes and their high catalytic activities, *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no. 12, p. 125301.
46. Gan, T., Wang, Z., Shi, Z., Zheng, D., Sun, J., and Liu, Y., Graphene oxide reinforced core-shell structured Ag@Cu₂O with tunable hierarchical morphologies and their morphology-dependent electrocatalytic properties for bio-sensing applications, *Biosensors and Bioelectronics.*, 2018, vol. 112, p. 23.
47. Wang, L., Wang, L., Zhang, J., Wang, H., and Xiao, F.-S., Enhancement of the activity and durability in CO oxidation over silica-supported Au nanoparticle catalysis via

- CeO_x modification, *Chinese J. Catal.*, 2018, vol. 39, p. 1608.
48. Eremenko, A., Smirnova, N., Gnatiuk, I., Linnik, O., Vityuk, N., Mukha, Y., and Korduban, A., *Silver and Gold Nanoparticles on Sol–Gel TiO₂, ZrO₂, SiO₂ Surfaces: Optical Spectra, Photocatalytic Activity, Bactericide Properties*, In *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, Cuppoletti J., Ed., Croatia: InTech, 2011, p. 404.
49. An, K. and Somorjai, G.A., Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies, *Catal. Lett.*, 2015, vol. 145, p. 233.
50. Majhi, S.M., Naik, G.K., Lee, H.-J., Song, H.-G., Lee, C.-R., Lee, I.-H., and Yu, Y.-T., Au@NiO core-shell nanoparticles as a p-type gas sensor: Novel synthesis, characterization, and their gas sensing properties with sensing mechanism, *Sensors and Actuators B*, 2018, vol. 268, p. 223.
51. Liu, J., Zou, S., Li, S., Liao, X., Hong, Y., Xiao, L., and Fan, J., A general synthesis of mesoporous metal oxides with well-dispersed metal nanoparticles via a versatile sol–gel process, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 4038.
52. Padbury, R.P., Halbur, J.C., Krommenhoek, P.J., Tracy, J.B., and Jur, J.S., Thermal Stability of Gold Nanoparticles Embedded within Metal Oxide Frameworks Fabricated by Hybrid Modifications onto Sacrificial Textile Templates, *Langmuir*, 2015, vol. 31, no. 3, p. 1135.
53. Rajender Reddy, K., Kumar, N.S., Surendra Reddy, P., Sreedhar, B., and Lakshmi Kantam, M., Cellulose supported palladium(0) catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 2006, vol. 252, p. 12.
54. Koga, H., Tokunaga, E., Hidaka, M., Umemura, Y., Saito, T., Isogai, A., and Kitaoka, T., Topochemical synthesis and catalysis of metal nanoparticles exposed on crystalline cellulose nanofibers, *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, p. 8567.
55. Cirtiu, C.M., Dunlop-Brière, A.F., and Moores, A., Cellulose nanocrystallites as an efficient support for nanoparticles of palladium: application for catalytic hydrogenation and Heck coupling under mild conditions, *Green Chem.*, 2011, vol. 13, no. 2, p. 288.
56. Lam, E., Hrapovic, S., Majid, E., Chong, J.H., and Luong, J.H.T., Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 3, p. 997.
57. Tang, J., Shi, Z., Berry, R.M., and Tam, K.C., Mussel-Inspired Green Metallization of Silver Nanoparticles on Cellulose Nanocrystals and Their Enhanced Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol in the Presence of β -Cyclodextrin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, vol. 54, p. 3299.
58. Kaushik, M. and Moores, A., Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.*, 2016, vol. 18, p. 622.
59. Chen, L., Cao, W., Quinlan, P.J., Berry, R.M., and Tam, K.C., Sustainable Catalysts from Gold-Loaded Polyamidoamine Dendrimer-Cellulose Nanocrystals, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2015, vol. 3, p. 978.
60. Tang, J., Sisler, J., Grishkewich, N., and Tam, K.C., Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2017, vol. 494, p. 397.
61. Eisa, W.H., Abdelgawad, A.M., and Rojas, O.J., Solid-State Synthesis of Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals and Their Catalytic Activity, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, no. 3, p. 3974.
62. Liu, H., Wang, D., Shang, S., and Song, Z., Synthesis and characterization of Ag–Pd alloy nanoparticles/carboxylated cellulose nanocrystals nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, no. 1, p. 38.
63. Liu, H., Wang, D., Song, Z., and Shang, S., Preparation of silver nanoparticles on cellulose nanocrystals and the application in electrochemical detection of DNA hybridization, *Cellulose*, 2011, vol. 18, no. 1, p. 67.
64. Schlesinger, M., Giese, M., Blusch, L.K., Hamad, W.Y., and MacLachlan, M.J., Chiral Nematic Cellulose-Gold Nanoparticle Composites from Mesoporous Photonic Cellulose, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 530.
65. Zhang, T., Wang, W., Zhang, D., Zhang, X., Ma, Y., Zhou, Y., and Qi, L., Biotemplated Synthesis of Gold Nanoparticle–Bacteria Cellulose Nanofiber Nanocomposites and Their Application in Biosensing, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, vol. 20, p. 1152.
66. Wang, W., Zhang, T.J., Zhang, D.W., Li, H.Y., Ma, Y.R., Qi, L.M., Zhou, Y.L., and Zhang, X.X., Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of heme proteins on gold nanoparticles-bacteria cellulose nanofibers nanocomposite, *Talanta*, 2011, vol. 84, p. 71.
67. Drogat, N., Granet, R., Sol, V., Memmi, A., Saad, N., Koerkamp, C.K., Bressollier, P., and Krausz, P., Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals, *J. Nanoparticle Res.*, 2011, vol. 13, no. 4, p. 1557.
68. Berndt, S., Wesarg, F., Wiegand, C., Kralisch, D., and Müller, F.A., Antimicrobial porous hybrids consisting of bacterial nanocellulose and silver nanoparticles, *Cellulose*, 2013, vol. 20, p. 771.
69. Padalkar, S., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Won, Y.-H., Stanciu, L.A., and Moon, R.J., Natural Biopolymers: Novel Templates for the Synthesis of Nanostructures, *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 11, p. 8497.
70. Shin, Y., Bae, I.T., Arey, B.W., and Exarhos, G.J., Simple preparation and stabilization of nickel nanocrystals on cellulose nanocrystal, *Mater. Letters*, 2007, vol. 61, p. 3215.
71. Shin, Y., Bae, I.T., Arey, B.W., and Exarhos, G.J., Facile stabilization of gold-silver alloy nanoparticles on cellulose nanocrystal, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, no. 13, p. 4844.

72. Majoinen, J., Hassinen, J., Naataja, J.S., Rekola, H.T., Kontturi, E., Kostiaainen, M. A., and Ikkala, O., Chiral Plasmonics Using Twisting along Cellulose Nanocrystals as a Template for Gold Nanoparticles, *Advanced Mater.*, 2016, vol. 28, p. 5262.
73. Wei, H., Rodriguez, K., Renneckar, S., Lenga, W., and Vikesland, P.J., Preparation and evaluation of nanocellulose–gold nanoparticle nanocomposites for SERS Applications, *Analyst*, 2015, vol. 140, p. 5640.
74. Суздалев, И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (2-е изд.)*. М.: КомКнига. 2006. 589 с. [Suzdalev, I.P., *Nanotechnology. Physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials*. Moscow: KomKniga, 2006. 589 p.]
75. Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., and Ortiz-Mendez, U., *Handbook of less-common nanostructures*. CRC Press, Taylor @ Francis Group, 2012, p. 828.
76. Hervés, P., Pérez-Lorenzo, M., Liz-Marzán, L.M., Dzubielia, J., Lu, Y., and Ballauff, M., Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, p. 5577.
77. Gu, S., Wunder, S., Lu, Y., Ballauff, M., Rademann, K., Fenger, R., Jaquet, B., and Zacccone, A., Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.*, 2014, vol. 118, p. 18618.
78. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Ziganshina, A.Yu., Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of the CoO–CoO^{•-} H₂O supported silver nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 24, p. 829.