

УДК 541.138:544.653.2/3:544.653.1:546

ЦИКЛОБИС(ПАРАКВАТ-*n*-ФЕНИЛЕН)-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА¹

© 2023 г. Г. Р. Насретдинова^{a, *}, Р. Р. Фазлеева^a, А. В. Янилкин^b, А. Т. Губайдуллин^a,
Э. Т. Сираева^c, Э. Э. Мансурова^a, А. Ю. Зиганшина^a, В. В. Янилкин^{a, **}

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

^bВсероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,
ул. Суцеская, 22, Москва, 127030 Россия

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

*e-mail: nasybullina@iopc.ru

**e-mail: yanilkin@iopc.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 19.02.2023 г.

Циклобис(параquat-*n*-фенилен)(СВРQT⁴⁺)-медиаторным восстановлением ионов серебра, генерированных анодным окислением металлического серебра в ходе бездиафрагменного электролиза, получены наночастицы серебра (НЧ-Ag) в среде MeCN/0.05 М Bu₄NPF₆. СВРQT⁴⁺, благодаря многогочечному донорно-акцепторному взаимодействию, связывает образующиеся электронодонорные НЧ-Ag между собой, что приводит к их укрупнению, агрегированию и адсорбции. Данное свойство макроцикла позволяет назвать его “молекулярным клеем” для НЧ-Ag. В отсутствие стабилизаторов образуются агрегированные полидисперсные НЧ-Ag неопределенной формы с размерами в диапазоне от 20 до 500 нм. Электросинтез в присутствии стабилизатора, поливинилпирролидона (ПВП), приводит к образованию также агрегированных частиц металла меньшего размера 55 ± 26 нм, имеющих, помимо квазисферической формы, форму плоского треугольника и шестиугольника. НЧ-Ag, стабилизированные ПВП, частично связываются на поверхности наноцеллюлозы (НЦ). В присутствии НЦ также образуются более крупные НЧ-Ag со средним размером 97 ± 29 нм, основная форма которых является квазисферической, также формируются НЧ-Ag кубической, тетраэдрической, стержнеобразной формы, НЧ-Ag с плоской структурой не образуются. Вследствие больших размеров, агрегирования и покрытия поверхности НЧ-Ag стабилизатором ПВП и макроциклом, каталитическая активность полученных частиц в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия крайне низкая.

Ключевые слова: электросинтез, медиатор, наночастицы серебра, метилвиологен, циклобис(параquat-*n*-фенилен), поливинилпирролидон, наноцеллюлоза

DOI: 10.31857/S0424857023100134, EDN: YLZUMS

ВВЕДЕНИЕ

Дизайн и синтез новых типов нанокомпозитов наночастиц металлов (НЧ-М) является актуальной задачей для мировой науки, направленной на получение уникальных материалов с принципиально новыми качествами. Как известно, свойства нанокомпозита зависят не только от свойств каждого индивидуального компонента, но и от морфологических и межфазных характеристик, возникающих в результате комбинации и синер-

гии различных материалов [1]. В литературе широко представлены работы по получению нанокомпозитов НЧ-М с различными синтетическими [2–4] и природными (наноцеллюлоза, хитозан и т.д.) [5–9] полимерами, углеродными наноматериалами (графен, оксид графена, нанотрубки, фуллерены и т.д.) [10–19], оксидами металла [20–27], кремния [28–31] и др. Второй компонент всегда выполняет функцию носителя и стабилизатора НЧ-М.

Мы предлагаем синтез нового типа органо-неорганического нанокомпозита наночастиц металла с электроноакцепторными макроциклическими соединениями. Идея заключается в том,

¹ По материалам XX Всероссийского Сопещения “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

что НЧ-М является электронодонорной частицей, и высока вероятность связывания ее в полости макроцикла за счет донорно-акцепторного взаимодействия с электроноакцепторными фрагментами макроцикла. В зависимости от природы макроцикла, соотношения концентраций металла и макроцикла возможно получить следующие типы структур: псевдоротаксан, в котором наночастица металла полностью находится внутри полости макроцикла; полипсевдоротаксан, представляющий собой металлический стержень с нанизанными кольцами макроцикла; ротаксан — металлическая гантель с кольцом макроцикла посередине; и катенан — кольцо металла вокруг электроноакцепторного фрагмента макроцикла. Такие наноконкомпозиты могут быть использованы для получения растворов ультрамалых наночастиц металла в растворе, систем с электрохимически управляемыми свойствами, а также селективных псевдогомогенных нанокатализаторов.

Ранее мы провели исследование по получению наноконкомпозита псевдоротаксанового строения НЧ-Pd с макроциклическим соединением циклобис(паракуват-*n*-фениленом) (СВРQT⁴⁺) [32]. Данный циклофан, синтез которого был осуществлен Стоддартом Д.Ф. [33–35], является мощным электроноакцептором и имеет жесткую нелабильную структуру. Благодаря наличию виологеновых фрагментов, СВРQT⁴⁺ восстанавливается в доступной области потенциалов. Для него характерно двухступенчатое восстановление с обратимым переносом двух электронов на каждой ступени [32–35]. Поскольку ранее виологенсодержащие соединения показали себя эффективными медиаторами восстановления ионов металлов в медиаторном электросинтезе НЧ-М [6, 8, 25–27, 30, 31, 36–49], то и НЧ-Pd были получены СВРQT⁴⁺-медиаторным электросинтезом. При этом ионы Pd генерировались *in situ* окислением палладиевого анода в ходе бездиафрагменного электролиза. Предполагается, что в результате образуется наноконкомпозит Pd@СВРQT⁴⁺, в котором до 10 атомов Pd связаны внутри полости СВРQT⁴⁺. Такое связывание, обусловленное макроциклической природой медиатора, экспериментально проявляется в (i) сдвиге потенциалов восстановления СВРQT⁴⁺; (ii) снижении высот пиков СВРQT⁴⁺ из-за агрегации наноконкомпозита и выпадения в осадок; (iii) снижении каталитической активности НЧ-Pd и увеличении продолжительности индукционного периода вследствие экранирования поверхности НЧ-Pd макроциклом.

В данной работе представлены результаты исследований по получению аналогичного комплекса СВРQT⁴⁺ с НЧ-Ag. Также для выявления влияния макроциклического строения на взаи-

модействие с НЧ-Ag был проведен MV²⁺-медиаторный электросинтез НЧ-Ag в тех же условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Реагенты. Коммерческие реагенты ацетонитрил (MeCN) (Alfa Aesar), EtOH, Bu₄NPF₆ (Alfa Aesar), поливинилпирролидона (ПВП) (Alfa Aesar, 40000 D), NaBH₄ (Acros Organics), *n*-нитрофенол (Alfa Aesar), 3%-ный водный раствор наночеллюлозы (НЦ) (“Cellulose Lab”, *d* = 20–60 нм, *l* ~ 100 мкм) использовали без дополнительной очистки. Гексафторфосфат циклобис(паракуват-*n*-фенилена) (СВРQT(PF₆)₄) был синтезирован по методике, описанной в [34]. Гексафторфосфат метилвиологена (MV(PF₆)₂) был получен заменой противоиона MVCl₂ (Acros Organics) при помощи NH₄PF₆. Воду использовали бидистиллированную.

2. Теоретические расчеты. Для расчетов использовался метод теории функционала электронной плотности (DFT), реализованный в программе VASP [50–52]. Предельная энергия для плосковолнового базиса была равной 600 эВ. Поскольку рассматривается одиночная молекула и наночастица, то для расчетов использовалась Γ -точка в *k*-пространстве. Структура СВРQT⁴⁺ была взята из базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology). DFT-расчет осуществлялся с обменно-корреляционным функционалом PBE. Этот функционал наиболее приемлем для расчетов частиц металлов и достаточно точен для расчета СВРQT⁴⁺.

3. Электросинтез. Препаративные электролизы проводили в трехэлектродных бездиафрагменных стеклянных ячейках в потенциостатическом режиме в атмосфере инертного газа (аргон, 99.9999%) при комнатной температуре (*T* = 295 К) с помощью потенциостата Epsilon (BASi, США) в среде MeCN/0.05 М Bu₄NPF₆. В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. В качестве катода была использована стеклоуглеродная (СУ) пластина, в качестве анода — серебряная проволока, электрода сравнения — насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.), соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом.

(1) Электросинтез в системе СВРQT⁴⁺–Ag⁰: приготовили раствор объемом 12 мл растворением 6.6 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 мМ), 232.2 мг Bu₄NPF₆ (0.05 М) в MeCN. Площадь СУ-катода 3.34 см², площадь Ag-анода 0.42 см². Потенциал электролиза *E* = –0.4 В, количество пропущенного электричества *Q* = 4.126 Кл, время электролиза τ = 2 ч 32 мин.

(2) Электросинтез в системе СВРQT⁴⁺–Ag⁰–ПВП: приготовили раствор аналогичный, как в пункте (1), и добавили 99.9 мг ПВП (75 мМ). Пло-

щадь СУ-катода 3.60 см^2 , площадь Ag-анода 0.64 см^2 . Потенциал электролиза $E = -0.4 \text{ В}$, количество пропущенного электричества $Q = 4.083 \text{ Кл}$, время электролиза $\tau = 2 \text{ ч } 24 \text{ мин}$.

(3) *Электросинтез в системе $\text{СВРQT}^{4+}-\text{Ag}^0-\text{ПВП}-\text{НЦ}$* : приготовили раствор аналогичный, как в пункте (2), и добавили 45.4 мг НЦ (0.7 мМ). Площадь СУ-катода 3.86 см^2 , площадь Ag-анода 0.57 см^2 . Потенциал электролиза $E = -0.4 \text{ В}$, количество пропущенного электричества $Q = 4.053 \text{ Кл}$, время электролиза $\tau = 2 \text{ ч } 00 \text{ мин}$.

(4) *Электросинтез в системе $\text{MV}^{2+}-\text{Ag}^0-\text{ПВП}$* : приготовили раствор объемом 12 мл раствором $5.7 \text{ мг MV}(\text{PF}_6)_2$ (0.5 мМ), $232.2 \text{ мг Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.05 М), 99.9 мг ПВП (75 мМ) в MeCN . Площадь СУ-катода 3.86 см^2 , площадь Ag-анода 0.54 см^2 . Потенциал электролиза $E = -0.55 \text{ В}$, количество пропущенного электричества $Q = 4.069 \text{ Кл}$, время электролиза $\tau = 1 \text{ ч } 37 \text{ мин}$.

4. Выделение полученных нанокмпозитов. Нанокмпозиты в течение $0.5\text{--}1.0 \text{ ч}$ осаждаются из растворов, полученных после электролиза, на центрифуге (14500 об/мин). Раствор над осадком сливается, осадок промывается сначала раствором MeCN , затем этанолом и в конце диспергируется в этанол для дальнейшего изучения. Промывание заключается в диспергировании частиц соникацией и последующем осаждении центрифугированием.

5. Методы исследования

(1) *Циклическая вольтамперометрия.* Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата Epsilon при скорости развертки потенциала $v = 100 \text{ мВ/с}$ в атмосфере аргона (99.9999%). В качестве начального задавали стационарный потенциал. Рабочим электродом служил СУ-дисковый электрод диаметром 2 мм , впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод — Pt -проволока. Потенциалы измеряли относительно нас. к. э., связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал -0.41 В относительно $E'_0(\text{Fc}^+/\text{Fc})$. Температуру 295 К .

(2) *Динамическое светорассеяние (ДСР).* Измерение гидродинамического радиуса частиц выполняли с использованием Malvern Instrument Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

(3) *Сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (СЭМ и ПЭМ ВР).* Для СЭМ дисперсию выделенных частиц в этаноле наносили на поверхность титановой фольги, предварительно

очищенной ультразвуковой обработкой в воде, ацетоне и спирте. Затем образец высушивали на воздухе при комнатной температуре. СЭМ-исследования проведены на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия), оснащенном спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания).

Для ПЭМ аналогичная дисперсия наносилась на медную сеточку со сплошной или сетчатой подложкой формвар/углерод (Formvar/Carbon, "Lacey Formvar") и высушивалась при комнатной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп "Hitachi HT 7700 Exalens" (Япония) в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа. Элементный анализ проводили при помощи приставки Oxford Instruments X-Maxⁿ 80T (Великобритания).

(4) *Порошковая рентгеновская дифракция (ПРД).* Для исследования дисперсию очищенных частиц в этаноле наносили на кремниевую пластинку. После высыхания слоя, поверх него наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Съемка проводилась на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Обработку полученных данных выполняли с использованием пакетов программ EVA [53] и TOPAS [54].

Более подробная информация по проведению исследования методами СЭМ, ПЭМ ВР представлена в ранее опубликованной работе [48].

(5) *Спектроскопия УФ и видимой области. Тестирование каталитических свойств.* Спектры УФ-видимой области регистрировали на спектрофотометре Lambda 365 (США) в кварцевой кювете ($l = 1.0 \text{ см}$). Каталитическую активность полученных после электролиза частиц исследовали в реакции гидрирования *n*-нитрофенола. В кварцевой кювете ($l = 0.5 \text{ см}$) к 1.5 мл водного раствора, содержащего 0.1 мМ *n*-нитрофенола и 5 мМ NaBH_4 , добавляли аликвоту раствора, полученного после электролиза (2 мкл). Реакцию восстановления отслеживали по изменению спектров УФ-видимой области во времени при 295 К .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Теоретические расчеты

Предполагаемая схема СВРQT^{4+} -медиаторного электросинтеза нанокмпозита $\text{Ag}@\text{СВРQT}^{4+}$ представлена на схеме 1. Изначально СВРQT^{4+} восстанавливается на поверхности катода, образующийся дикатон-бирадикал $\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ перехо-

дит в раствор и там восстанавливает анодно генерированные ионы Ag^+ . Образующиеся атомы Ag^0 находятся в непосредственной близости от СВРQT^{4+} , что делает возможным мгновенное их связывание в полости макроцикла. Образован-

ный комплекс также может выполнять функцию медиатора, и при последующих циклах будет происходить рост связанного в полости зародыша металла по технологии “снизу–вверх” за счет добавления новых атомов металла.

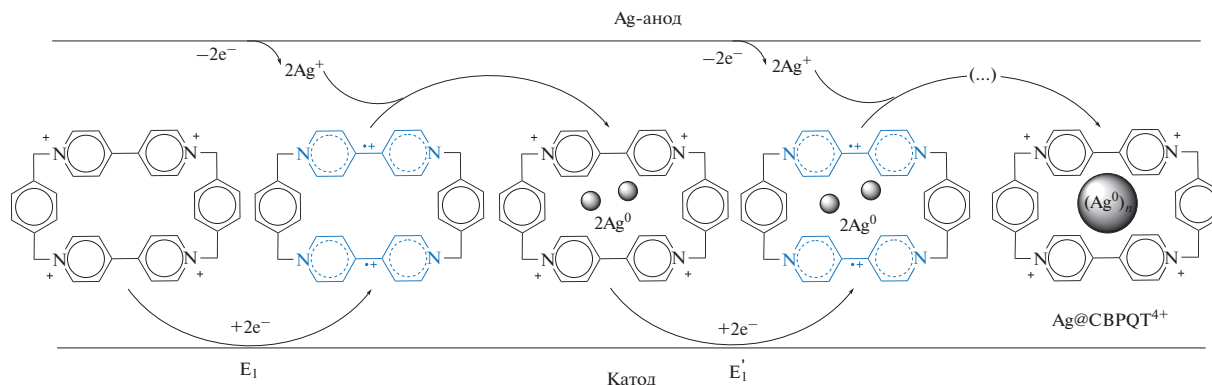


Схема 1. Предполагаемая схема СВРQT^{4+} -медиаторного электросинтеза нанокompозита Ag@СВРQT^{4+} .

Качественная оценка образования нанокompозита Ag@СВРQT^{4+} псевдоротахсанового строения была сделана на основе результатов теоретических расчетов, проведенных аналогичным, как и для нанокompозита Pd@СВРQT^{4+} , образом [32]. Были рассмотрены нанокompозиты, содержащие 3, 6, 10 и 14 атомов серебра внутри полости макроцикла. Для получения равновесной структуры проводилась релаксация всех структур с помощью минимизации потенциальной энергии. В процессе релаксации частицы металла внутри полости СВРQT^{4+} происходит потеря исходной кристаллической решетки и перераспределение атомов металла для всех рассмотренных размеров частиц. С одной стороны, полость внутри молекулы имеет форму, близкую к прямоугольной. Поэтому частицы сжимаются в одном направлении и вытягиваются в другом (рис. 1). С другой стороны, по мере заполнения полости лишние атомы металла выходят из нее и вытягивают частицу в перпендикулярном направлении. Хотя

расположение атомов металла в полости макроцикла для палладия и серебра схоже, в последнем случае образуется более рыхлая структура. В полости макроцикла помещается также порядка 10–12 атомов металла, предельный поперечный размер такой частицы металла с неупорядоченной структурой составляет около 4Å .

На рис. 2 представлена зависимость энергии связи частицы металла с СВРQT^{4+} в зависимости от ее размера. Если для частиц с тремя атомами металла в полости значение энергии связи с макроциклом для серебра и палладия близки, то с увеличением количества атомов металла в полости энергия связи начинает сильно отличаться. Так, энергия связи для частиц с 10 атомами металла для серебра становится практически в 2 раза ниже, чем для Pd ($\sim 500\text{ кДж/моль}$ [32]) (рис. 2). Такая зависимость энергии связи от природы металла может быть объяснена тем, что из-за более рыхлой структуры кластера серебра атомы металла в большей степени экранируют друг друга и

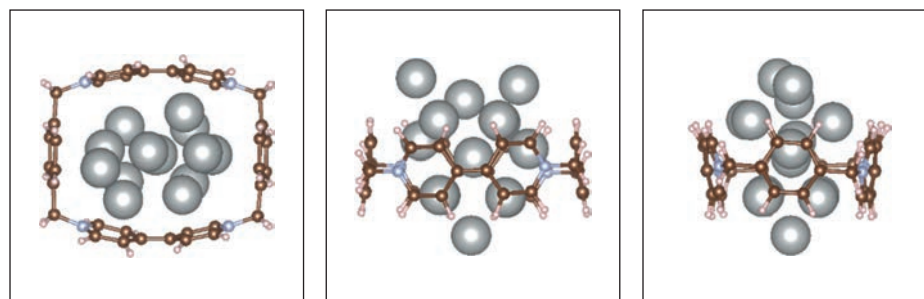


Рис. 1. Структура нанокompозита с 14 атомами серебра в полости СВРQT^{4+} . Обозначения: коричневые — углерод, светлые — водород, синие — азот, серые — атомы серебра.

препятствуют взаимодействию каждого атома металла с акцепторными фрагментами макроцикла.

2. Электросинтез и исследование нанокомпозитов

Подробное исследование электрохимического поведения циклобис(параquat-*n*-фенилена) CBPQT(PF₆)₄ (0.5 мМ) и MV²⁺ (1.0 мМ) в среде MeCN/0.05M Bu₄NPF₆ было выполнено ранее и обсуждено в предыдущей работе [32]. Электрохимические характеристики полученных нанокомпозитов представлены в табл. 1 и соответствуют полученным ранее [32, 55].

Все электросинтезы были проведены в среде MeCN/0.05M Bu₄NPF₆ при потенциалах первого пика восстановления медиатора CBPQT⁴⁺ (–0.40 В) и MV²⁺ (–0.55 В) при низких значениях токов *I* в диапазоне 0.1–1 мА. Было пропущено количество электричества, теоретически рассчитанное для получения раствора с конечной концентрацией Ag⁺ 3.5 мМ и с соотношением CBPQT⁴⁺: Ag⁺, равным 1 : 7 соответственно. Для экспериментов было выбрано соотношение макроцикла и металла меньшее, чем определено теоретически (1 : 10). Мы предполагали, что при переходе из газовой фазы, для которой справедливы результаты расчетов, в конденсированную среду размеры полости CBPQT⁴⁺ уменьшатся вследствие взаимодействия макроцикла с противоионами в растворе, а значит, меньшее количество атомов металла сможет уместиться внутри.

2.1. Система CBPQT⁴⁺–Ag⁰. Исходный прозрачный раствор (рис. 3Аа) после наложения потенциала ненадолго окрашивается в синий цвет (рис. 3Аб), характерный для катион-радикального состояния виологеновых фрагментов [56], что свидетельствует о появлении в растворе дикатион-бирадикала CBPQT^{2•+}. Дальнейшее визуальное изменение раствора представлено на рис. 3А. После отключения перемешивания основная серая масса оседает, раствор над осадком становится

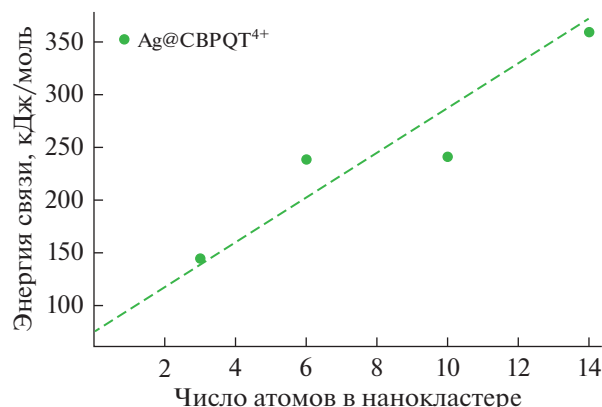


Рис. 2. Зависимость энергии связи CBPQT⁴⁺ с частицей серебра от количества атомов металла в частице.

ся прозрачным и бесцветным, все поверхности, контактирующие с раствором, покрываются серым налетом. На катоде также остается серый осадок, его привес составил 0.6 мг (рис. 31а). Вес Ag-анода уменьшился на 4.8 мг, что соответствует 106% от теоретически рассчитанного значения.

После электролиза в анодной области ЦВА (рис. 4в) системы появляется небольшой пик при *E* = 0.3 В, соответствующий окислению НЧ-Ag. Высота этого пика несколько повышается с увеличением времени выдерживания индикаторного электрода в растворе без наложения потенциала и в отсутствие перемешивания раствора, что говорит об адсорбции НЧ-Ag на электроде со временем. В катодной области ЦВА (рис. 4б, 4г) увеличение высоты пиков восстановления CBPQT⁴⁺ примерно на 8%, более ранний подъем токов перед первым пиком восстановления CBPQT⁴⁺, а также появление заметного пика реокисления серебра на обратной ветви кривой свидетельствует о присутствии некоторого количества ионов серебра в растворе. Исходя из величины изменения высоты первого пика восстановления CBPQT⁴⁺, можно предположить, что концентрация ионов серебра в растворе составляет порядка 0.08 мМ. В

Таблица 1. Потенциалы (отн. нас. к. э.) пиков восстановления (*E*_{p,red}), сопряженных с ними пиков реокисления (*E*_{p,ox}) и плотности тока первых пиков восстановления (*j*_{p,red}¹) Ag⁺, CBPQT⁴⁺, MV²⁺ в среде MeCN/0.05 MBu₄NPF₆ в отсутствие и присутствии стабилизаторов на СУ-электроде. *v* = 100 мВ/с

Субстрат	Стабилизатор	<i>E</i> _{p,red} ¹ , В	<i>E</i> _{p,ox} ¹ , В	<i>E</i> _{p,red} ² , В	<i>E</i> _{p,ox} ² , В	<i>j</i> _{p,red} ¹ , мА см ^{–2}
Ag ⁺ (0.5 мМ)	—	0.15	0.36	—	—	0.186
CBPQT ⁴⁺ (0.5 мМ)	—	–0.30	–0.22	–0.78	–0.66	0.160
	ПВП	–0.31	–0.20	–0.78	–0.64	0.143
	ПВП + НЦ	–0.31	–0.22	–0.75	–0.66	0.116
MV ²⁺ (1.0 мМ)	—	–0.45	–0.37	–0.88	–0.81	0.316
MV ²⁺ (1.0 мМ)	ПВП	–0.45	–0.39	–0.88	–0.81	0.243

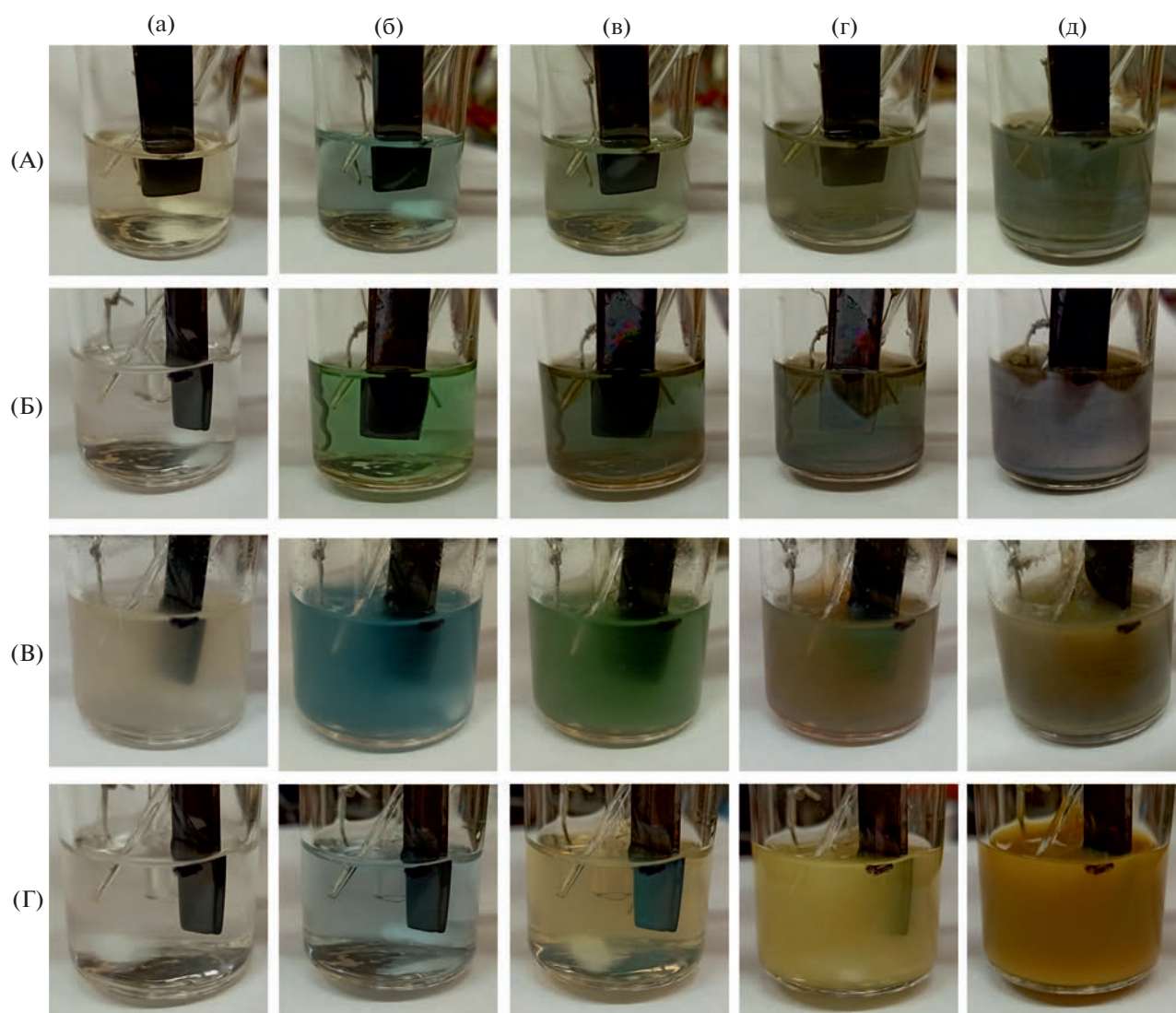


Рис. 3. Фото электролизных ячеек во время электролиза в зависимости от количества пропущенного электричества. (А) система $\text{СВРQT}^{4+}\text{—Ag}$: а — 0 %; б, в — в течение первых 10 мин; г — 10 %; д — 100 %. (Б) система $\text{СВРQT}^{4+}\text{—Ag—ПВП}$: а — 0 %; б — в течение первых 10 мин; в — 10 %; г — 25 %; д — 100 %. (В) система $\text{СВРQT}^{4+}\text{—Ag—ПВП—НЦ}$: а — 0 %; б, в — в течение первых 10 мин; г — 10 %; д — 100 %. (Г) система $\text{MV}^{2+}\text{—Ag—ПВП}$: а — 0 %; б, в — в течение первых 10 мин; г — 10 %; д — 100 %.

условиях бездиафрагменного электролиза в растворе генерируется равное количество ионов металла и восстановителя, дикатион бирадикала $\text{СВРQT}^{2\bullet+}$. Поэтому в идеале ни одного из реагентов в растворе не должно было остаться.

Термодинамическим условием реализации медиаторного процесса в данном случае является более отрицательное значение стандартного потенциала редокс-пары $\text{СВРQT}^{4+}/\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ относительно стандартного потенциала $\text{Ag}^+/(\text{Ag}^0)_n$ [57]. Из разницы стандартных потенциалов, определенных для данных условий, $E_0 \sim -0.26$ для редокс-пары $\text{СВРQT}^{4+}/\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ и $E_0 \sim 0.24$ для

$\text{Ag}^+/(\text{Ag}^0)_n$ ($\Delta E = -0.50$ В), следует, что восстановление ионов серебра должно происходить количественно. Стандартный потенциал серебра определен для пары $\text{Ag}^+/\text{массивное серебро}$. В то время как элементарный процесс переноса одного электрона от дикатион-бирадикала $\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ на ион серебра приводит к атому серебра, что требует дополнительной затраты энергии. И причиной отклонения фактического результата от предполагаемого из анализа стандартных потенциалов, скорее всего, является различие в энергии связи в металле (284 кДж/моль) [58]. При неоднократном использовании MV^{2+} в качестве медиатора, восстановление ионов серебра прак-

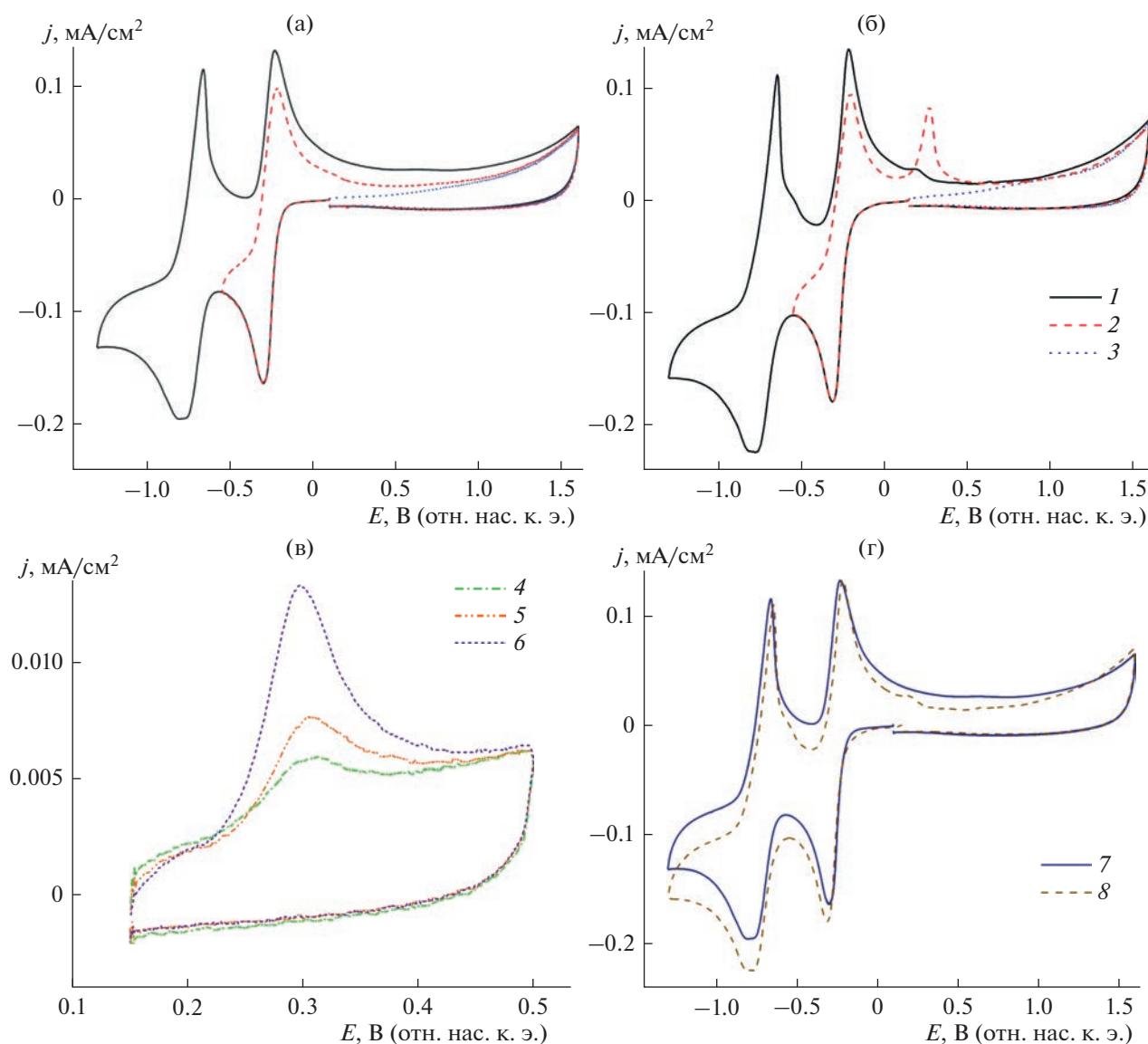


Рис. 4. ЦВА СВРQT⁴⁺ (0.5 мМ) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.4$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 мМ): линии 1, 2 – запись кривой в катодном направлении, 3 – в анодном; линии 4, 5, 6 – после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

тически всегда происходило количественно [6, 26, 27, 30, 38, 40, 44, 48]. Дикатион-бирадикал СВРQT^{2•+}, судя по редокс-потенциалам макроцикла, является более слабым восстановителем, чем катион-радикал MV^{•+}, и его восстановительной способности недостаточно для количественного перевода ионов серебра в атомы. Еще одной причиной неполного восстановления ионов серебра в растворе может быть расходование СВРQT^{2•+} в параллельных реакциях, например в реакции окисления остаточным кислородом. В начальный момент электролиза, да и впоследствии, когда ионы серебра отсутствуют в прикатодном пространстве, наличие параллельного канала расхода-

ния восстановителя неизбежно приведет к большей или меньшей концентрации ионов серебра в растворе.

Еще одним примечательным фактом является уменьшение высоты пика реокисления серебра при развороте потенциала после второго пика восстановления макроцикла (рис. 4б). Одним из объяснений данного факта может быть взаимодействие полностью восстановленной формы СВРQT⁰ с генерированным на электроде металлическим серебром с образованием растворимого в данной среде комплекса. Таким образом, на ЦВА очевидного взаимодействия СВРQT⁴⁺ с частицами серебра не наблюдается, СВРQT⁴⁺-ме-

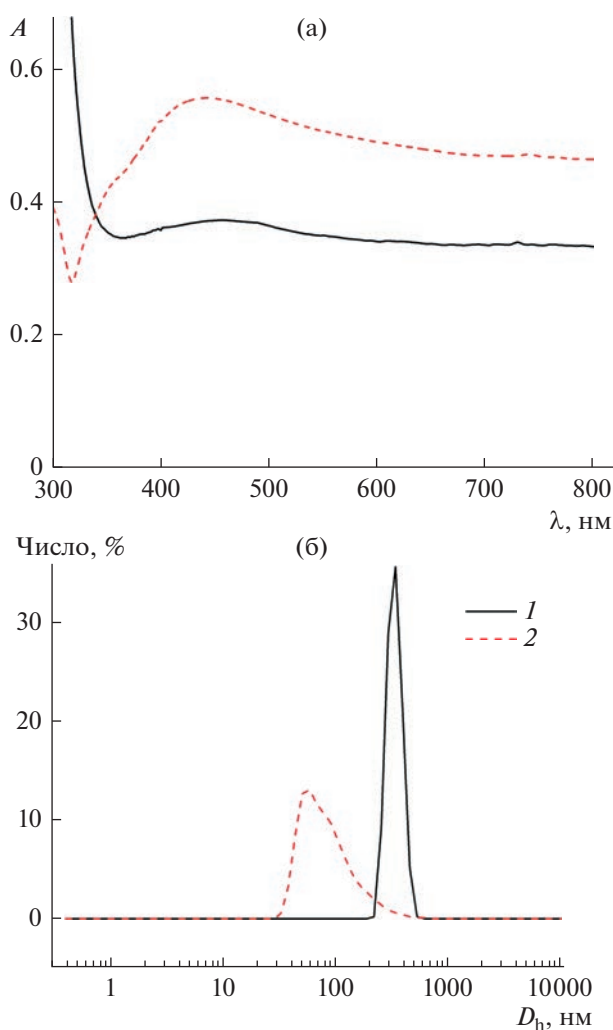


Рис. 5. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр по числу (б) системы $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag}$: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

диаторное восстановление приводит к почти полному восстановлению анодно генерированных ионов серебра, лишь 2% из которых остается не восстановленным.

Хотя основная масса образованных частиц и находится в виде осадка, на спектре УФ и видимой области удается зарегистрировать плазмонную полосу поглощения НЧ-Ag примерно при 440 нм как для раствора после электролиза, так и для этанольной дисперсии очищенных частиц (рис. 5а). По данным ДСР, образуются крупные агломераты с размером порядка 330 нм (рис. 5б, S2A). После выделения и диспергирования частиц в этанол происходит деструкция агрегатов и в растворе образуются более мелкие частицы разного размера, среднее значение гидродинамического радиуса которых находится в районе 60 нм. Видимо, в ходе промывания происходит вымыва-

ния компонента, который связывает наночастицы в агрегаты. Таким компонентом может быть лишь SVRQT^{4+} , поскольку в качестве фонового электролита используется четвертичная аммонийная соль, которая в принципе является стабилизатором НЧ-М. С другой стороны, связывание SVRQT^{4+} с НЧ-Ag, находящихся в основной массе в осадке, должно было привести к логичному понижению высот пиков SVRQT^{4+} на ЦВА после электролиза, чего мы не наблюдаем.

На СЭМ- и ТЭМ-изображениях (рис. 6А, S3, S4) наблюдаются крупные агрегаты слипшихся частиц различного размера в диапазоне от 20 до 500 нм. По данным ПРД, размер кристаллитов Ag находится в диапазоне 29–58 нм (рис. 7, табл. 2).

2.2. Система $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag}^0\text{-ПВП}$. С целью получить частицы меньшего размера, предотвратить их агрегацию и адсорбцию в систему ввели стабилизатор НЧ-М – поливинилпирролидон (ПВП) [59]. Добавление стабилизатора привело к небольшому (11%) уменьшению высоты пиков SVRQT^{4+} (рис. 8а, табл. 1). Раствор визуально менялся таким же образом, как и в предыдущей системе, при этом все поверхности, контактирующие с раствором, постепенно покрываются металлом (рис. 3Б). Поверхность СУ-катода также покрывается серебристой пленкой, его привес составил порядка 0.9 мг (рис. S1б). Убыль массы Ag-анода в данном случае соответствует теоретически вычисленному значению (4.4 мг). В анодной области ЦВА появляется небольшой пик окисления НЧ-Ag при $E = 0.35$ В (рис. 8в). В катодной области изменения на ЦВА минимальны, даже если и остаются невосстановленные ионы Ag^+ , то в незначительном количестве (рис. 8б, 8г). Видимо, стабилизация образующихся НЧ-М приводит к изменению стандартного потенциала редокс-пары $\text{Ag}^+/\text{НЧ-Ag@ПВП}$ настолько, что становится возможным количественное восстановление ионов Ag^+ дикатион-бирадикалом $\text{SVRQT}^{2\bullet+}$.

В отсутствие перемешивания частицы выпадают в осадок, над осадком остается неокрашенный раствор. В ходе выделения частиц было замечено, что после удаления раствора над осадком, сформировавшегося в результате центрифугирования системы, и добавления чистого ацетонитрила или этанола для дальнейшего промывания осадка, растворители окрашиваются в яркий желтый цвет, характерный для НЧ-Ag (рис. 9а, вкладка). Соответственно на порядок увеличивается интенсивность плазмонной полосы поглощения НЧ-Ag (рис. 9а) при 440 нм. Видимо, в данной системе все же ПВП способствует стабилизации частиц меньшего размера, но SVRQT^{4+} “склеивает” их, способствует агрегации и адсорбции, переводит НЧ-Ag в осадок. Но взаимодействие стабилизированных НЧ-Ag с SVRQT^{4+} достаточно слабое, и в ходе промывания осадка происходит вымывания макроцикла, деструкция агрегатов и равномерное распределение частиц по объему раство-

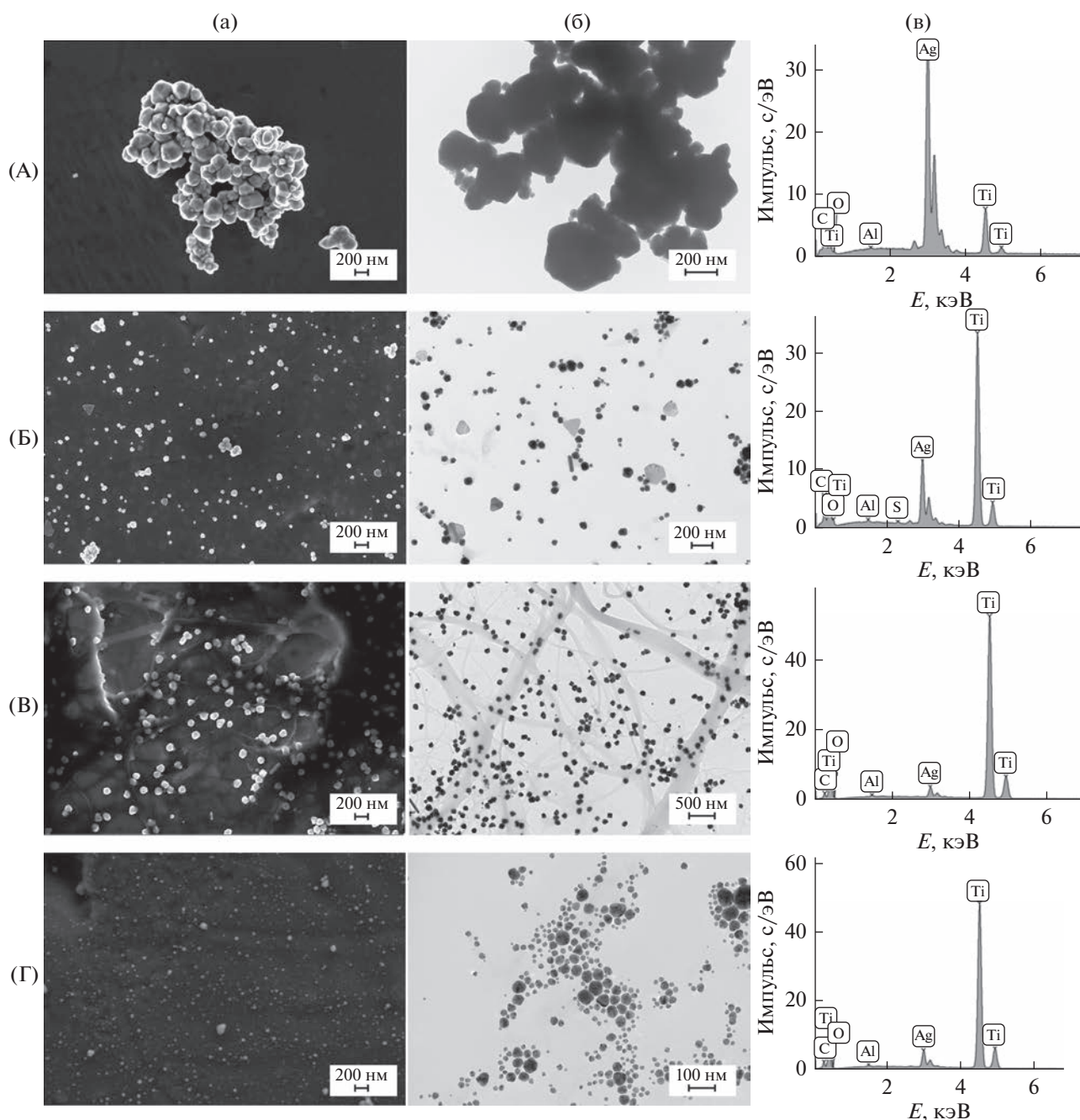


Рис. 6. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б)-изображения и энерго-дисперсионные спектры (Ti и Al из подложки) (в) выделенных НЧ, полученных в системах: $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag}$ (А); $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag-PVP}$ (Б); $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag-PVP-NC}$ (В); $\text{MV}^{2+}\text{-Ag-PVP}$ (Г).

ра. На спектрах ДСР (рис. 9б, S2Б) та же ситуация, что и в предыдущей системе: происходит уменьшение гидродинамических размеров частиц при переводе выделенных частиц в этанол с ~730 до ~66 нм (значения средних размеров частиц).

На СЭМ- и ПЭМ-изображениях наблюдаются полидисперсные НЧ-Ag с размерами от 7 до

200 нм (среднее значение составило 55 ± 26 нм) (рис. 6, S5, S6). Основная масса образующихся НЧ-Ag имеет квазисферическую форму, но также образуется заметное количество частиц с плоской треугольной и шестиугольной формами, и небольшое количество стержней. По данным ПРД, размер кристаллитов металла находится в диапазоне 19–32 нм (рис. 7, табл. 2).

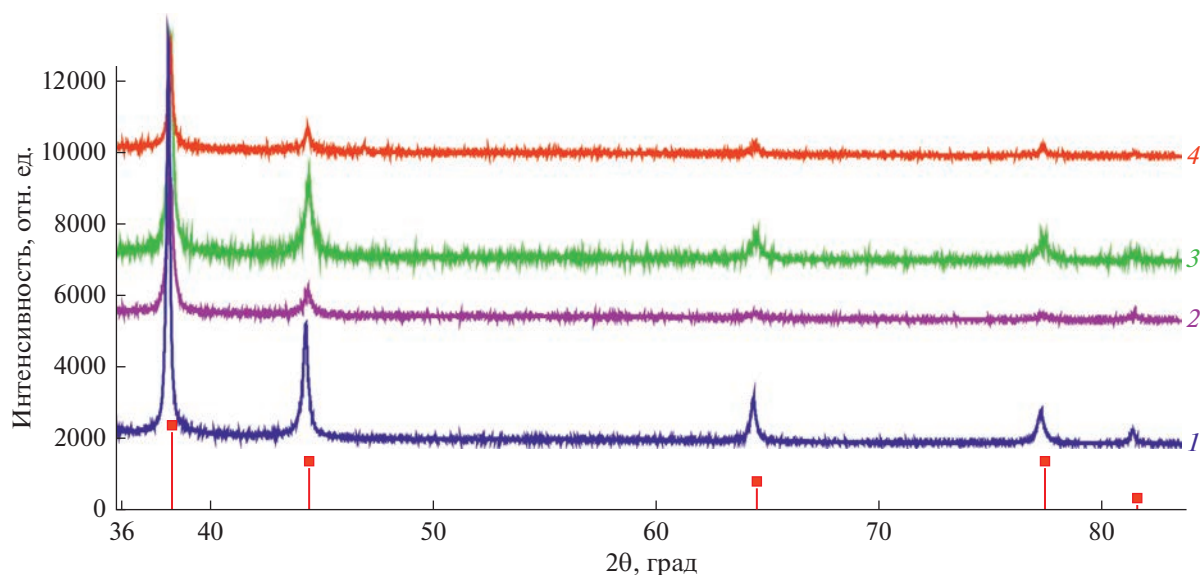


Рис. 7. Порошковая дифрактограмма образцов СВРQT⁴⁺–Ag (1), СВРQT⁴⁺–Ag–ПВП (2), СВРQT⁴⁺–Ag–ПВП–НЦ (3), MV²⁺–Ag–ПВП (4), красными вертикальными штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра, код № 00-004-0783 (Silver-3C, syn).

Таблица 2. Размеры кристаллитов серебра, рассчитанные из параметров дифракционных пиков, для всех исследованных систем

Система		СВРQT ⁴⁺ –Ag	СВРQT ⁴⁺ –Ag–ПВП	СВРQT ⁴⁺ –Ag–ПВП–НЦ	MV ²⁺ –Ag–ПВП
Дифрак. пик 111	Угол 2θ, град	38.0691(3)	38.1561(6)	38.1729(8)	38.1643(7)
	I (имп.)	207.8(6)	123.3(4)	69.4(3)	56.9(3)
	Р-р крист., нм*	57.7(3)	32.6(3)	35.4(3)	38.4(3)
	CrySizeL	51.36(3)	29.0(3)	31.5(3)	34.2(3)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 200	Угол 2θ, град	44.2437(9)	44.344(2)	44.377(2)	44.339(3)
	I (имп.)	134.8(6)	38.9(5)	48.8(4)	23.8(3)
	Р-р крист., нм	32.7(3)	23.7(9)	23.9(3)	25.4(5)
	CrySizeL	29.1(2)	21.1(8)	21.2(3)	22.6(5)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 220	Угол 2θ, град	64.398(1)	64.504(6)	64.528(4)	64.491(3)
	I (имп.)	109.3(9)	21.8(7)	37.0(6)	22.5(5)
	Р-р крист., нм	40.3(6)	26(2)	25.1(6)	35.9(1)
	CrySizeL	35.9(5)	23(2)	22.4(6)	32(1)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 311	Угол 2θ, град	77.337(2)	77.437(7)	77.466(5)	77.430(5)
	I (имп.)	147(1)	31(2)	53.7(9)	37.2(7)
	Р-р крист., нм	33.9(5)	22(2)	21.5(6)	25.0(8)
	CrySizeL	30.2(5)	19(2)	19.1(5)	22.2(7)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 222	Угол 2θ, град	81.47(3)	81.524(5)	81.577(8)	81.562(9)
	I (имп.)	49.9(9)	37 (1)	15.8(6)	14.1(7)
	Р-р крист., нм	48(2)	26(2)	30(2)	30(2)
	CrySizeL	43(1)	23(2)	27(2)	27(2)
	Lvol-FWHM				

* Размер кристаллитов (нм), рассчитанный методом CrySizeL и Lvol-FWHM.

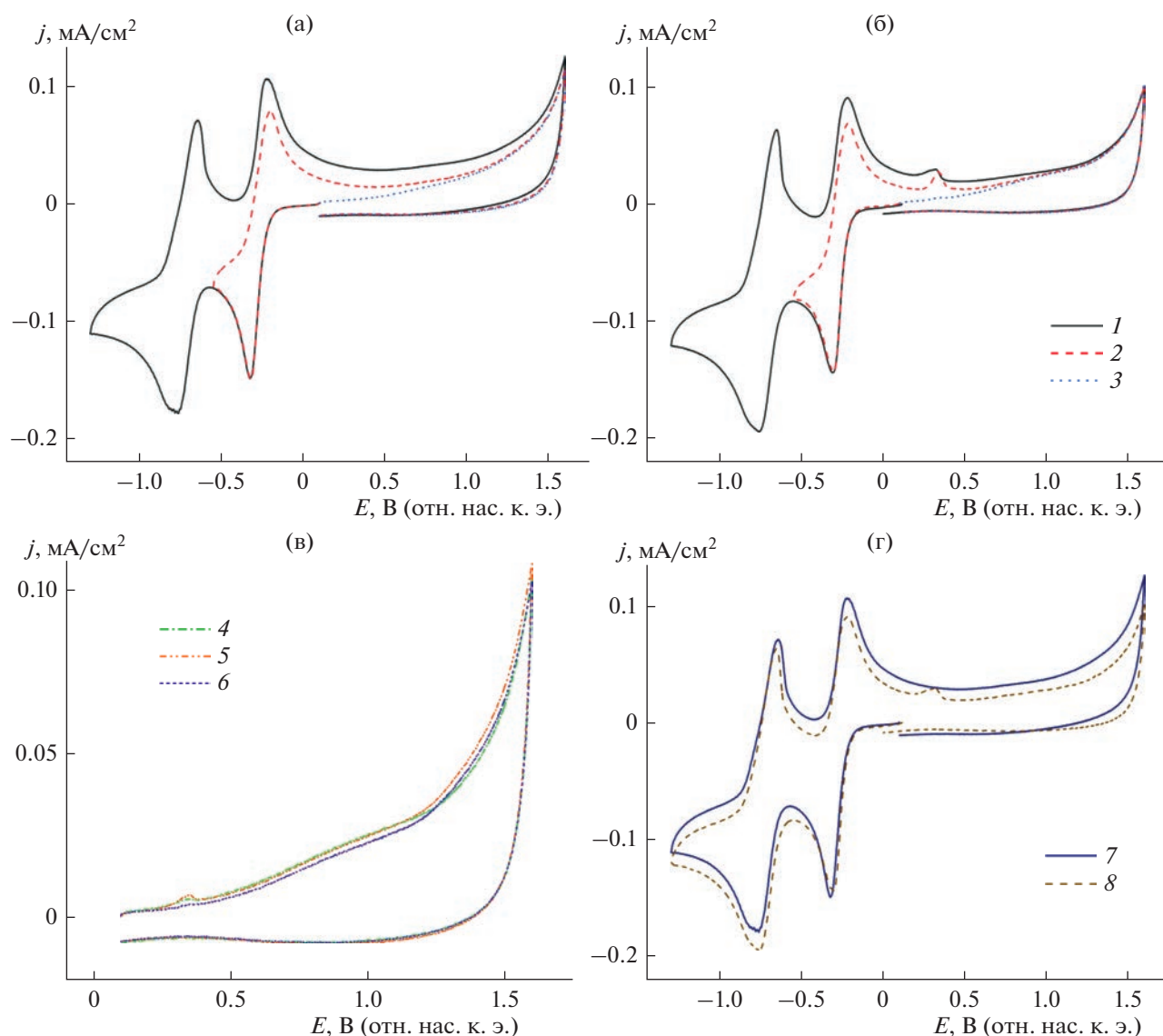


Рис. 8. ЦВА системы CVRQT^{4+} (0.5 мМ)—ПВП (75 мМ) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.4$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 мМ): линии 1, 2 — запись кривой в катодном направлении, 3 — в анодном; линии 4, 5, 6 — после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

НЧ-М плоской структуры являются продуктами кинетического контроля реакции, основными условиями образования которых является низкая концентрация металла в растворе и слабая восстанавливающая способность восстановителя [60]. Оба этих условия реализуются в обсуждаемом электросинтезе. Пониженная восстанавливающая способность дикатион-бирадикала $\text{CVRQT}^{2\bullet+}$ была обсуждена выше. Что же касается концентрации металла, в условиях диафрагменного электролиза до начала процесса ионы металла в растворе отсутствуют, они начинают постепенно генерироваться только после запуска электролиза за счет растворения анода и также постепенно восста-

навливаются медиатором до M^0 . Следовательно, в начальный момент электролиза в системе низкая концентрация металла, поэтому и появляется возможность формирования плоских структур. Но такие структуры не образуются в отсутствие стабилизатора. ПВП, как известно из литературы [59], способен селективно адсорбироваться на определенных гранях кристаллита наночастицы металла, тем самым способствуя росту наночастицы только в определенных направлениях. Плоские структуры образуются не количественно, а в минорных количествах, скорее всего из-за нарушения одного из условий, а именно из-за увеличения концентрации металла в процессе

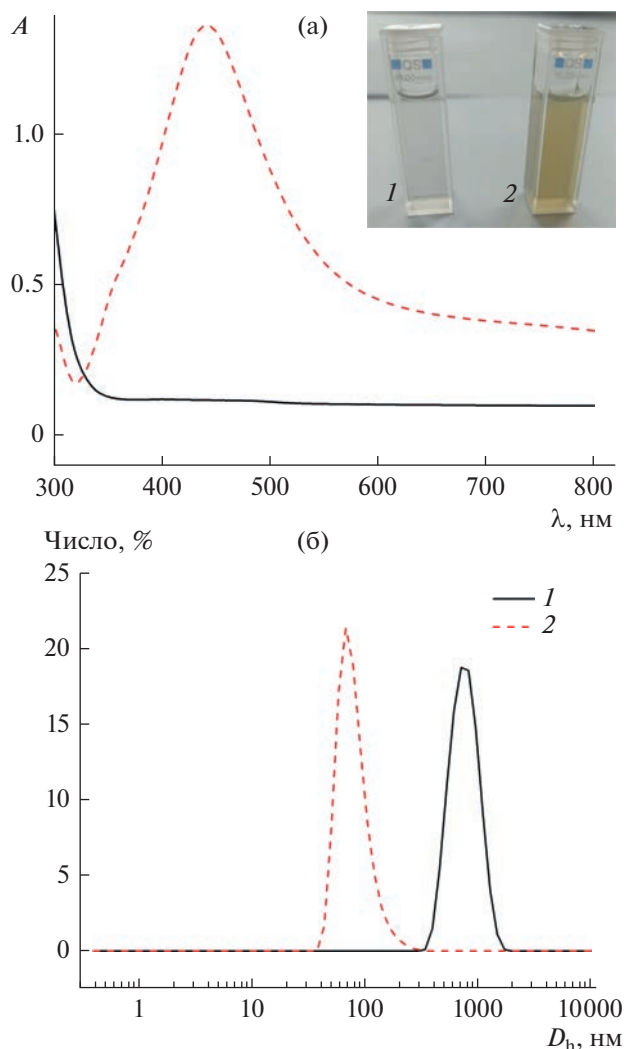


Рис. 9. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр (б) системы $\text{SVRQT}^{4+}\text{--Ag}^0\text{--ПВП}$: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

электролиза. Высокая концентрация металла является причиной образования объемных НЧ-Ag квазисферической формы. Возможно, что изначально количество НЧ плоской формы было выше, но в результате процесса оствальдовского созревания их доля постепенно уменьшается.

2.3. Система $\text{SVRQT}^{4+}\text{--Ag}^0\text{--ПВП--НЦ}$. Полученные и в отсутствие, и в присутствии стабилизатора SVRQT^{4+} -медиаторным восстановлением НЧ-Ag проявляют высокую склонность к адсорбции на различных поверхностях. Поэтому дополнительное введение в систему равномерно распределяющихся по объему мелкодисперсных частиц, таких как наноцеллюлоза (НЦ), в качестве адсорбирующей подложки для НЧ-М, должно было способствовать получению более мелких и монодисперсных НЧ-Ag. Как было замечено ра-

нее [6–8], присутствие ПВП способствует связыванию НЧ-М на поверхности НЦ.

Исходная система, содержащая SVRQT^{4+} , ПВП и НЦ, была белая мутная (рис. 3Ba). Введение НЦ еще в большей степени привело к уменьшению высот пиков SVRQT^{4+} (на 28% по сравнению с раствором SVRQT^{4+} без стабилизаторов) (рис. 10a). Такое сильное уменьшение тока пика свидетельствует о связывании макроцикла НЦ, об образовании крупных смешанных агрегатов. Изменение цвета раствора представлено на рис. 3B. НЧ-Ag все же адсорбировались на стенках, но в гораздо меньшей степени. Уменьшение массы анода на 4.4 мг соответствует теоретически вычисленному значению, на катоде образуется сиреневая пленка (рис. S1b), его привес составил 0.4 мг. На ЦВА системы после электролиза (рис. 10б, 10г) регистрируется кривая, пики восстановления SVRQT^{4+} которой соответствуют пикам исходной системы до электролиза, но немного поменялась морфология обратных пиков реокисления. Изменилась форма второго пика реокисления, что привело к снижению высоты первого пика реокисления. Также появился пик окисления НЧ-Ag при $E = 0.35$ В (рис. 10в).

На УФ-спектрах раствора после электролиза и дисперсии выделенных частиц в этаноле регистрируется широкая полоса, имеющая 3 максимума при 355, 435 и 520 нм (рис. 11a). Такая форма полосы поглощения характерна для крупных частиц Ag [61]. На ДСР-диаграмме раствора после электролиза регистрируются частицы двух размеров ~115 и 1100 нм (рис. 11б, S2B). Если последний из них соответствует частицам НЦ в растворе, то частицы меньшего размера – это, скорее всего, отдельные НЧ-Ag, не связанные на поверхности НЦ. Доля таких несвязанных частиц увеличивается после очистки и диспергирования в спирт. На СЭМ- и ТЭМ-изображениях (рис. 6, S7, S8) также видно, что большие (97 ± 29 нм, рис. 7б) частицы Ag только частично находятся на поверхности НЦ. В данных условиях НЧ-Ag плоской формы не образуются, формируются только объемные в основном квазисферические частицы, а также заметное количество частиц, сечение которых имеет форму стержня, квадрата или треугольника. По данным ПРД, размеры кристаллитов металла составили 19–35 нм (рис. 7, табл. 2).

Полученные результаты стали неожиданными и кардинально отличаются от результатов, полученных нами ранее [6], где НЧ-Ag с размером 28 ± 8 нм, стабилизированные ПВП, количественно сорбируются на поверхности НЦ в ходе MV^{2+} -медиаторного электросинтеза в водной среде. Можно предположить, что замена водной среды на органическую могло способствовать ухудшению связывания НЧ-Ag, стабилизированных ПВП, на поверхности НЦ. SVRQT^{4+} связывается НЦ с образованием агрегатов, и в этих агрегатах происходит восстановление ионов серебра, что приводит

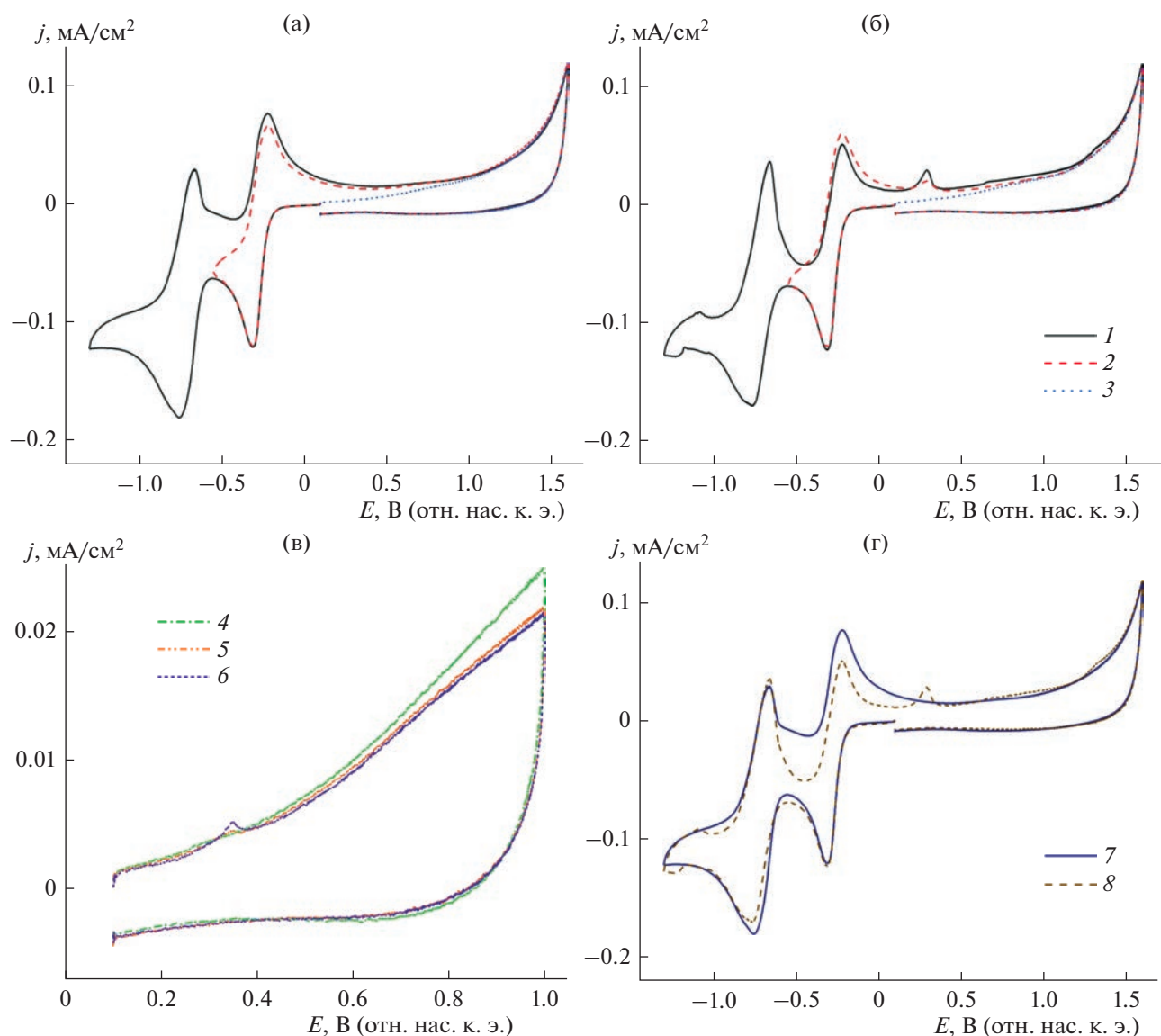


Рис. 10. ЦВА системы СВРQT⁴⁺ (0.5 мМ)—ПВП (75 мМ)—НЦ (0.7 мМ) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.4$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 мМ): линии 1, 2 — запись кривой в катодном направлении, 3 — в анодном; линии 4, 5, 6 — после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

к формированию крупных НЧ-Ag. Такой процесс препятствует образованию НЦ плоской структуры, но в то же время способствует формированию объемных кубических, тетраэдрических и стержневидных структур.

2.4. Система MV^{2+} —Ag⁰—ПВП. Для того чтобы выявить влияние макроциклического строения медиатора на синтез НЧ-Ag, был также проведен MV^{2+} -медиаторный электросинтез НЧ-Ag в тех же условиях в присутствии ПВП.

Исходный бесцветный прозрачный раствор сразу после запуска электролиза окрашивается в слабый синеватый цвет, постепенно мутнеет, ста-

новится желтым и в конце оранжевым (рис. 3Г). Практически ничего на стенках электролизера не осаждается, но на поверхности катода образуется сиреневая пленка (рис. 51г), которая приводит к увеличению его веса на 0.4 мг. Вес Ag-анода уменьшился на теоретически рассчитанное значение 4.4 мг. ЦВА раствора после электролиза полностью совпадает с ЦВА исходной системы, только появляется пик окисления НЧ-Ag при $E = 0.29$ В (рис. 12).

На УФ-спектрах растворов после электролиза и этанольной дисперсии очищенных частиц регистрируется одинаковая по интенсивности полоса поглощения при 420 нм (рис. 13а). Полоса

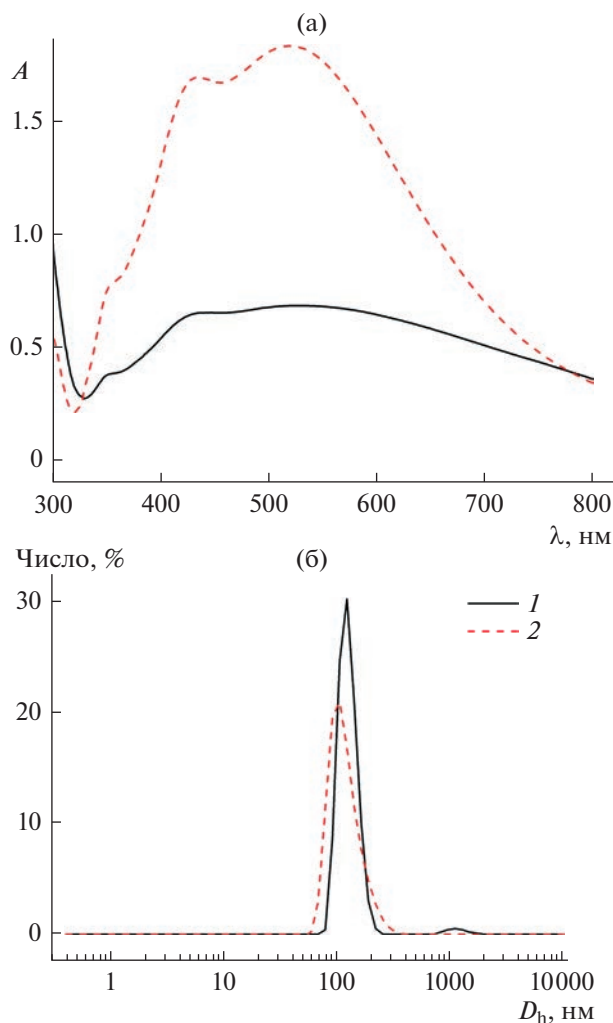


Рис. 11. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр (б) системы $\text{СВРQT}^{4+}\text{-Ag-ПВП-НЦ}$: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

поглощения более узкая и имеет максимум при меньших значениях длин волн, что уже свидетельствует о меньшем размере образованных частиц по сравнению с частицами, полученными в результате СВРQT^{4+} -медиаторного электросинтеза. Средний гидродинамический радиус частиц в растворе после электролиза составляет ~55 нм (рис. 13б, S2Г). В отличие от предыдущих систем, выделение и диспергирование в этанол приводит к формированию более крупных частиц с гидродинамическим диаметром ~290 нм. Видимо, в ходе очистки и выделения НЧ происходит частичное вымывание стабилизатора ПВП, что приводит к агрегированию и укрупнению большей части частиц.

Согласно ТЭМ и СЭМ (рис. 6, S9, S10), образуются полидисперсные частицы неправильной сферической формы с размерами в основном от 7

и до 100 нм, средний размер частиц составляет 24 ± 11 нм (рис. 6). Размеры кристаллитов серебра данного образца находятся в диапазоне 22–38 нм (рис. 7, табл. 2).

3. Каталитическая активность

Каталитическую активность полученных образцов тестировали в реакции восстановления *n*-нитрофенола (0.1 мМ) боргидридом натрия при комнатной температуре.

Данная реакция используется в качестве модельной для сравнения каталитической активности полученных НЧ-М. На основе многочисленных исследований показано [62–64], что кинетика реакции, катализируемой НЧ-М, хорошо описывается моделью Ленгмюра–Хиншельвуда, согласно которой оба реагента, и *n*-нитрофенол и активный водород, адсорбируются на поверхности металла. На первой стадии *n*-нитрофенол быстро восстанавливается до *n*-нитрозофенола и далее до стабильного *n*-гидроксил аминофенола, который, в свою очередь, восстанавливается до *n*-аминофенола.

Контроль над прохождением реакции осуществляли с помощью УФ-видимой спектроскопии. Реакция восстановления не идет в отсутствие катализатора [65]. При осуществлении катализа полоса поглощения *n*-нитрофенолят иона в области 400 нм падает и возрастает полоса поглощения продукта восстановления *n*-аминофенола при 300 нм. В каталитической реакции использовали аликвоту (2 мкл) растворов наночастиц, полученных при электролизе. Реакцию проводили в водной среде в присутствии 50-кратного избытка боргидрида натрия. Поскольку боргидрид натрия используется в большом избытке, каталитическая реакция является реакцией псевдопервого порядка, что предполагает линейную зависимость $\ln(A_t/A_0)$ – τ . Константа скорости псевдопервого порядка (k_1), вычисленная для наиболее активного состояния катализатора, и каталитическая активность нанокмпозитов (k_2), вычисленная как отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-М, представлены в табл. 3.

Каталитическая активность всех полученных частиц крайне низкая по сравнению с ранее полученными НЧ-Ag, и реакция не проходит до конца даже в течение 1 ч. Например значение $k_2 = 1.2 \times 10^3$ для НЧ-Ag размером 18 ± 5 нм, полученных MV^{2+} -медиаторным восстановлением в воде в присутствии стабилизатора, цетилтриметиламмония хлорида [48], как минимум на 2 порядка выше, чем для обсуждаемых НЧ. Для НЧ металлов в целом характерна обратная зависимость каталитической активности от размера НЧ [66]. Результаты данной работы не стали исключением. Для наглядности на рис. 14 представлена статистика распределения НЧ-Ag по размеру для каждой системы. Наибольшей каталитической ак-

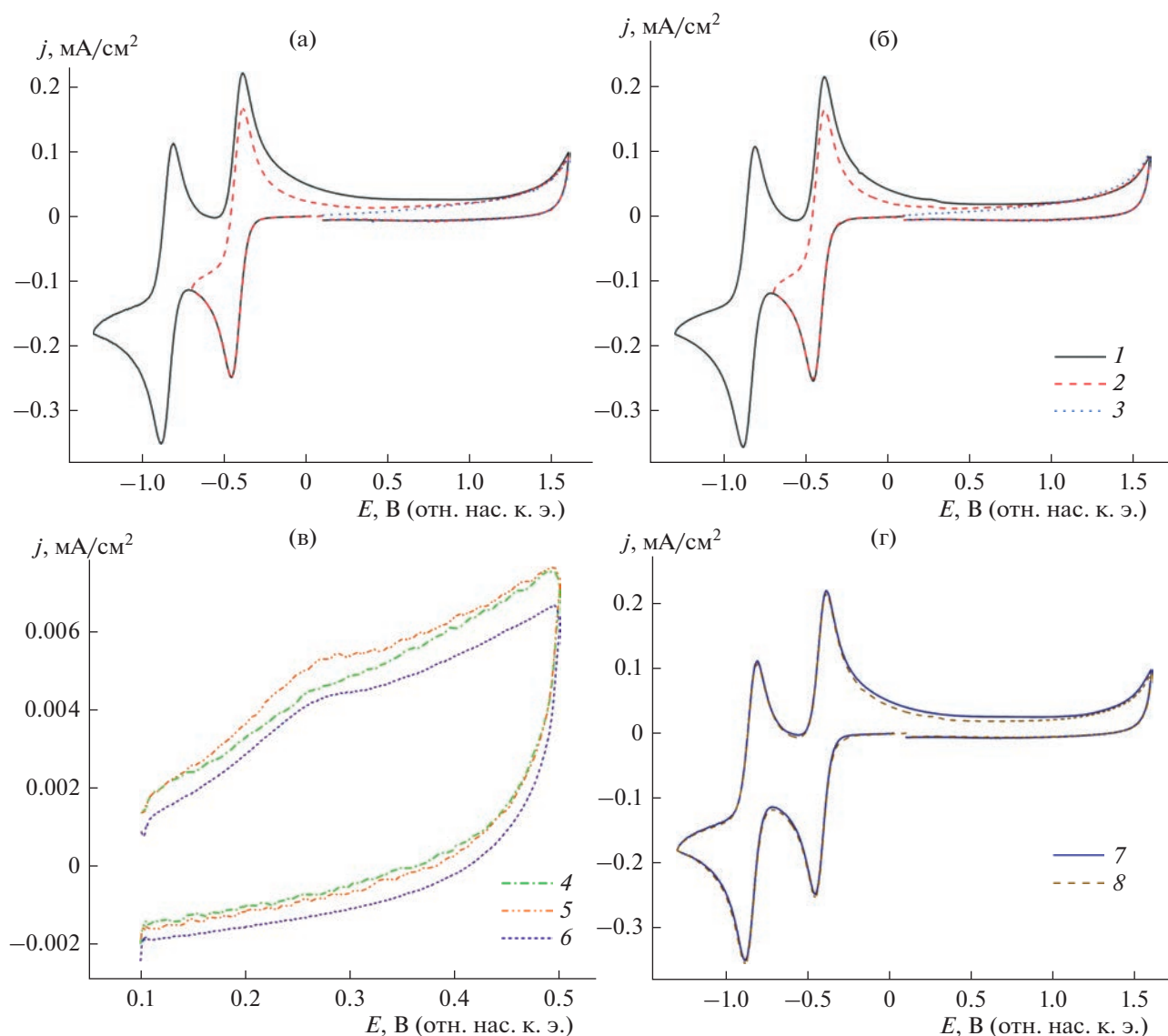


Рис. 12. ЦВА системы MV^{2+} (1.0 mM)–ПВП (75 mM) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.55$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 mM): линии 1, 2 – запись кривой в катодном направлении, 3 – в анодном; линии 4, 5, 6 – после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

тивностью обладают наименьшие по размеру НЧ-Ag, полученные MV^{2+} -медиаторным восстановлением в присутствии ПВП (табл. 3, рис. 15).

Следующим в ряду уменьшения каталитической активности находятся более крупные НЧ-Ag, полученные $СВРQT^{4+}$ -медиаторным восстановле-

Таблица 3. Условия синтеза и характеристики НЧ-Ag. Температура синтеза 295 К

№	Медиатор	Стабилизаторы	Выход по току, %	Размер НЧ-Pd (ПЭМ), нм	Размер крист-тов (ПРД), нм	Каталитическая активность	
						k_1, c^{-1}	$k_2, c^{-1} M^{-1}$
1	$СВРQT^{4+}$	—	106	112 ± 72	29–58	1.43×10^{-5}	2.89
2	$СВРQT^{4+}$	ПВП	100	55 ± 26	19–32	5.56×10^{-5}	1.19×10^1
3	$СВРQT^{4+}$	ПВП, НЦ	100	97 ± 29	19–35	3.95×10^{-5}	8.46
4	MV^{2+}	ПВП	100	24 ± 11	22–38	1.20×10^{-4}	2.57×10^1

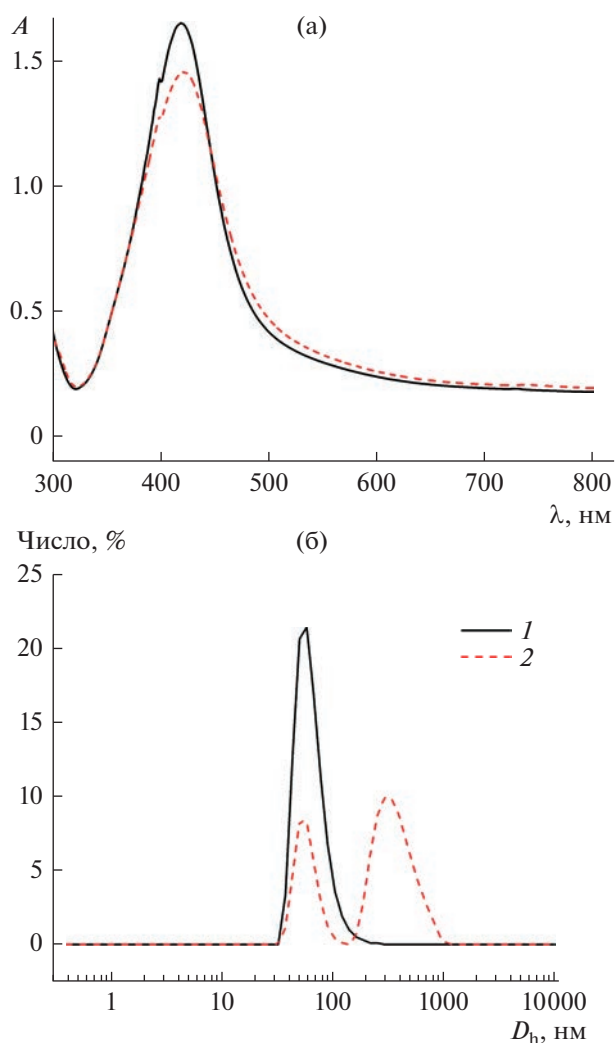


Рис. 13. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр (б) системы MV^{2+} -Ag-ПВП: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

нием также в присутствии стабилизатора. Введение НЦ привело к увеличению размеров НЧ-Ag, соответственно каталитическая активность этих частиц еще меньше. И замыкают ряд агрегированные частицы серебра, полученные СВРQT⁴⁺-медиаторным восстановлением без использования стабилизаторов. Таким образом, исследованные системы по степени уменьшения каталитической активности образуют следующий ряд: MV^{2+} -Ag-ПВП > СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП > СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП-НЦ > СВРQT⁴⁺-Ag. Для первых двух каталитических наиболее активных систем наблюдается примерно одинаковый по времени индукционный период, составляющий порядка 15 мин. В течение этого периода происходит реструктуризация нанокомпозитов НЧ-Ag, приводящая к активации каталитических свойств систем, а так-

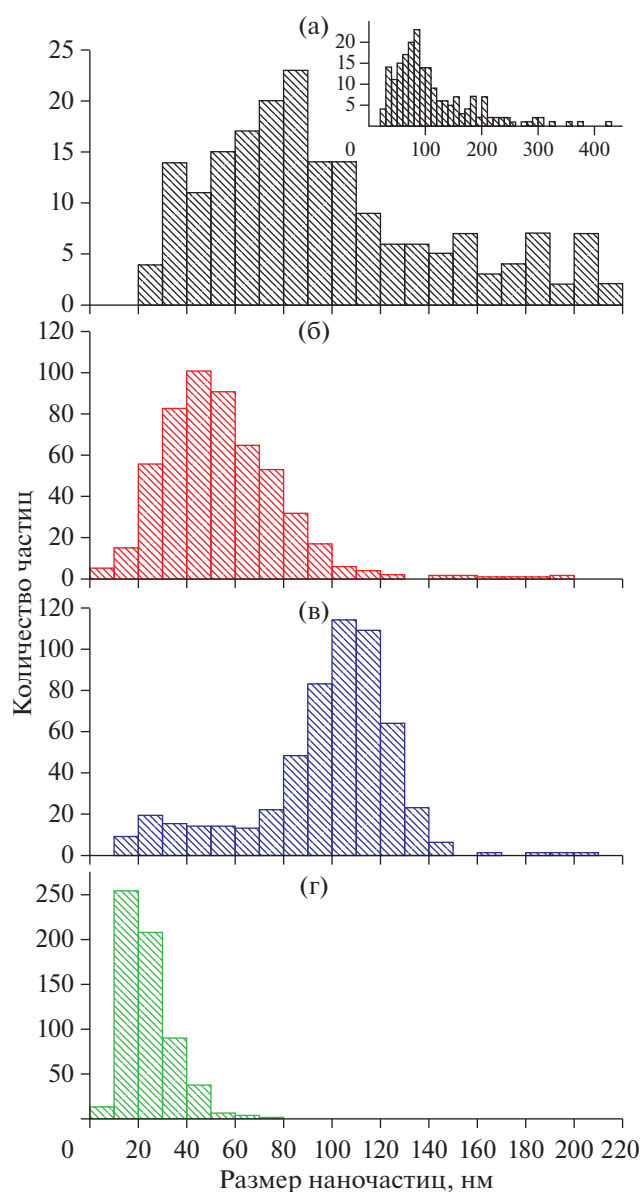


Рис. 14. Статистика распределения НЧ-Ag по размерам от 0 до 220 нм (от 0 до 450 нм для вкладки к рис. (а)) для систем: СВРQT⁴⁺-Ag (а), СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП (б), СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП-НЦ (в), MV^{2+} -Ag-ПВП (г).

же подходу реагентов к поверхности металла через слой стабилизаторов НЧ-М.

Необходимо отметить, что несмотря на то, что стабилизация ПВП и приводит к образованию более мелких по размеру частиц металла, но сама эта полимерная оболочка в значительной степени понижает каталитическую активность металла [67]. СВРQT⁴⁺ приводит к образованию более крупных НЧ-Ag, что негативно влияет на каталитические свойства частиц. К тому же, как и ПВП, СВРQT⁴⁺ скорее всего образует вокруг металла

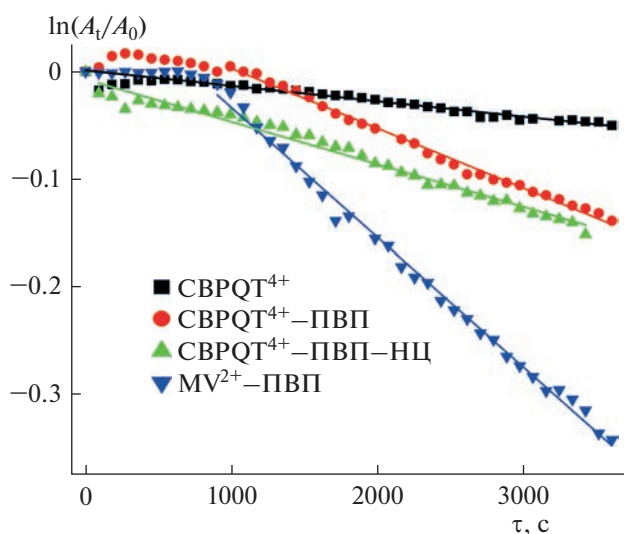


Рис. 15. Полулогарифмическая кинетическая кривая для реакции восстановления *n*-нитрофенола (0.1 мМ) боргидридом натрия (5.0 мМ), катализируемой НЧ-Ag, полученными в исследованных системах, где A_0 — оптическая плотность до добавления катализатора, A_t — текущая оптическая плотность; H_2O , 25°C.

оболочку, которая в еще большей степени понижает его каталитическую активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

SVRQT⁴⁺ выполняет функцию медиатора восстановления ионов серебра, генерированных растворением материала Ag-анода в среде MeCN/0.05 M Bu₄NPF₆. Теоретические исследования показали возможность образования нанокompозита Ag@SVRQT⁴⁺ псевдоротахсанового строения, в котором металлическая частица, состоящая из 10 атомов серебра, связана внутри полости макроцикла. Энергия такого взаимодействия составляет порядка 250 кДж/моль, что в 2 раза ниже по сравнению с ранее полученным аналогичным нанокompозитом Pd@SVRQT⁴⁺ [32]. Однако, экспериментальных подтверждений такого взаимодействия получено не было. Возможно, что из-за меньшей энергии взаимодействия предполагаемый композит в исследуемой среде не образуется. SVRQT⁴⁺ взаимодействует с НЧ-Ag иным образом. Вероятнее всего, донорно-акцепторное взаимодействие между металлом и макроциклом осуществляется, но оно приводит не к связыванию металла внутри полости макроцикла, а к взаимодействию металла с наружной стороной макроцикла. Макроцикл содержит два электронодонорных фрагмента, поэтому возможно взаимодействие не с одной, а по крайней мере с двумя частицами металла. SVRQT⁴⁺ таким образом связывает НЧ-Ag между собой, приводит к укрупнению, агрегации, адсорбции НЧ-

Ag и выпадению их в осадок, поэтому SVRQT⁴⁺ можно назвать “молекулярным клеем” для НЧ-Ag. Размеры НЧ-Ag достаточно большие, соответственно концентрация частиц невысокая, и лишь небольшое количество SVRQT⁴⁺ затрачивается на взаимодействие с металлом. Поэтому такое взаимодействие практически не детектируется методом ЦВА. Данное донорно-акцепторное взаимодействие достаточно слабое, и поэтому при выделении и промывании продукта электролиза SVRQT⁴⁺ вымывается. Это приводит к разрушению агрегатов и к равномерному распределению частиц по объему растворителя.

Было показано, что при SVRQT⁴⁺-медиаторном электросинтезе в присутствии стабилизатора ПВП происходит образование заметного количества НЧ-Ag, имеющих форму плоского треугольника, шестиугольника, наряду с частицами квазисферической формы. Образование таких структур обусловлено: (i) селективной адсорбцией ПВП на определенных гранях зародыша металла и последующем росте кристалла металла по оставшимся граням; (ii) более слабой восстанавливающей способностью восстановителя SVRQT²⁺; (iii) реализацией низкой концентрации металла в начале бездиафрагменного электросинтеза. В результате электросинтеза в присутствии НЦ и ПВП образуются крупные НЧ-Ag квазисферической, а также кубической, тетраэдрической и стержневидной формы. SVRQT⁴⁺ связывается НЦ в крупные агрегаты, и восстановление ионов серебра происходит в этих агрегатах, что вероятно является причиной образования крупных НЧ-Ag. В процессе часть НЧ-Ag остается на поверхности НЦ, а часть переходит в объем раствора.

Каталитическая активность НЧ-Ag, полученных как в результате SVRQT⁴⁺-медиаторного, так и MV²⁺-медиаторного электросинтеза, крайне низка в тестовой реакции восстановления *n*-нитрофенола. Причиной этого является: (i) крупный размер НЧ-Ag; (ii) агрегация НЧ-Ag; (iii) покрытие поверхности металла стабилизатором ПВП и макроциклом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгендифракционные исследования выполнены в Отделении рентгеноструктурных исследований Коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов (ЦКП САЦ) на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00122, <https://rscf.ru/project/22-23-00122/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К данной статье прилагаются дополнительные материалы, ознакомиться с которыми можно по ссылке <https://doi.org/10.31857/S0424857023100134>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., and Nicole, L., *Chimie douce: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials*, *C. R. Chim.*, 2010, vol. 1, p. 3.
- Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*, Химия, Москва, 2000, 672 с.
- Sih, B.C. and Wolf, M.O., Metal nanoparticle—conjugated polymer nanocomposites, *Chem. Commun.*, 2005, p. 3375.
- Wang, Q., Deng, Y., Chen, J., Lu, L., Mab, Y., and Zang L., Electrochemical preparation of polypyrrole-Ag nanoparticles composite film and its resistive switching properties, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 927, p. 167117.
- Pinto, R.J.B., Neves, M.C., Neto, C.P., and Trindade, T., *Composites of Cellulose and Metal Nanoparticles*, in *Nanocomposites—New Trends and Developments*, Ebrahimi, F., Ed, Rijeka, Croatia: InTech, 2012, Chapter 4, p. 73.
- Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., An effective producing method of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with poly(*n*-vinylpyrrolidone) and nanocellulose, *Electrocatalysis*, 2021, vol. 12, no. 3, p. 225.
- Янилкин, В.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Жукова, Н.А., Самигуллина, А.И., Губайдуллин, А.Т., Мамедов, В.А. Медиаторный электросинтез и каталитическая активность нанокompозитов наночастиц металлов с поли(*N*-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 34. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Zhukova, N.A., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Mamedov, V.A., Mediated electrosynthesis and catalytic activity of nanocomposites formed by metal nanoparticles with poly(*N*-vinylpyrrolidone) and nanocellulose, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 30.]
- Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Электрохимический способ получения глобул ультрамалых наночастиц родия с поли(*N*-винилпирролидоном) на поверхности волокон наноцеллюлозы. *Изв. АН, Сер. хим.* 2021. Т. 70. № 10. С. 1908. [Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrochemical method for producing globules of ultrasmall rhodium nanoparticles with poly(*N*-vinylpyrrolidone) bound to the surface of nanocellulose fibers, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, vol. 70, no. 10, p. 1908.]
- El-Shamy, O.A.A. and Deyab, M.A., Novel anticorrosive coatings based on nanocomposites of epoxy, chitosan, and silver, *Mater. Lett.*, 2023, vol. 330, p. 133298.
- Khan, M., Tahir, M.N., Adil, S.F., Khan, H.U., Siddiqui, M.R.H., Al-warthan, A.A., and Tremel, W., Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 18753.
- Khoshraftar, R., Shishehbore, M.R., and Sheibani, A., Synthesis and characterization of graphene oxide—CuNPs—Fe—MOF nanocomposite and its application to simultaneous determination of Eskazina and Dopamine in real samples, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 926, p. 116945.
- Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., Méndez, U.O., and De La Fuente, I.G., Decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles: Recent trends, *Synth. React. Inorg. M.*, 2016, vol. 46, p. 5.
- Sepahvand, R., Adeli, M., Astinchap, B., and Kabiri, R., New nanocomposites containing metal nanoparticles, carbon nanotube and polymer, *J. Nanoparticle Res.*, 2008, vol. 10, p.1309.
- Bhavani, K.S., Anusha, T., and Brahman, P.K., Fabrication and characterization of gold nanoparticles and fullerene-C₆₀ nanocomposite film at glassy carbon electrode as potential electro-catalyst towards the methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2019, vol. 44, p. 25863.
- Kumar, P.A., Namboodiri, V.V., Joshi, G., and Mehta, K.P., Fabrication and applications of fullerene-based metal nanocomposites: A review, *J. Mater. Res.*, 2021, vol. 36, p. 114.
- 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.
- Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Samidullina, A.I., Gubaidullin, A.T., Ivshin, Y.V., Evtugin, V.G., and Osin, Yu.N., Fullerene-mediated electrosynthesis of Ag—C₆₀ nanocomposite in a water-organic two-phase system, *Mendelev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 577.
- Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, G.M., Islamova, L.N., Osin, Yu.N., and 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.
- 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, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, vol. 7, no. 4, p. M55.
- Ray, C. and Pal, T., Recent advances of metal—metal oxide nanocomposites and their tailored nanostructures in numerous catalytic applications, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 9465.
- Pachaiappan, R., Rajendran, S., Show, P.L. Manavalan, K., and Naushad, Mu., Metal/metal oxide nanocomposites for bactericidal effect: A review, *Chemosphere*, 2021, vol. 272, p. 128607.
- Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Зиганшина, А.Ю., Янилкин, В.В. Двухстадийный электросинтез и каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pd на носителе из CoO—CoO·xH₂O. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 2. С. 241. [Fazleeva, R.R.,

- Nasretdinova, G.R., Osin Yu.N., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Two-step electrosynthesis and catalytic activity of $\text{CoO}-\text{CoO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ -supported Ag, Au, Pd nanoparticles, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2020, vol. 69, № 2, p. 241.]
23. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., $\text{CoO}-x\text{Co}(\text{OH})_2$ supported silver nanoparticles: electrosynthesis in acetonitrile and catalytic activity, *Mendelev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 456.
24. 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 $x\text{CoO}-y\text{Co}(\text{OH})_2$ -supported silver nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 829.
25. Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Two-step mediated electrosynthesis and catalytic activity of $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}@\text{poly}(\text{N-vinylpyrrolidone})$ nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, vol. 9, p. 061007.
26. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Gubaidullin, A.T., Evtyugin, V.G., and Yanilkin, V.V., The two-step electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with iron(II) oxide-hydroxide, *New J. Chem.*, 2022, vol. 46, p. 2380.
27. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Evtyugin, V.G., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, Pd nanoparticles with aluminum(III), zinc(II), and titanium(IV) oxide-hydroxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2271.
28. Hanske, Ch., Sanz-Ortiz, M.N., and Liz-Marzán, L.M., *Silica-Coated Plasmonic Metal Nanoparticles, in Action in Colloidal Synthesis of Plasmonic Nanometals*, Liz-Marzán, L.M., Ed, New York: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2020, p. 755.
29. Ma, Zh., Jiang, Y., Xiao, H., Jiang, B., Zhang, H., Peng, M., Dong, G., Yu, X., and Yang, J., Sol-gel preparation of Ag-silica nanocomposite with high electrical conductivity, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 436, p. 732.
30. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Toropchina, A.V., and Osin, Yu.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.
31. 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 Surf., A Physicochem. Eng. Asp.*, 2015, vol. 486, p. 185.
32. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Yanilkin, A.V., Yanilkin, I.V., Gubaidullin, A.T., Evtyugin, V.G., Mansurova, E.E., Ziganshina, A.Y., and Yanilkin, V.V., Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)—mediated electrosynthesis of new-type nanocomposite of palladium nanoparticles with designated macrocyclic organic compound, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 434, p. 141271.
33. Bernardo, A.R., Stoddart, J.F., and Kaifer, A.E., Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) as a synthetic receptor for electron-rich aromatic compounds: electrochemical and spectroscopic studies of neurotransmitter binding, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 10624.
34. Goodnow, T.T., Reddington, M.V., Stoddart, J.F., and Kaifer, A.E., Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene): a novel synthetic receptor for amino acids with electron-rich aromatic moieties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, p. 4335.
35. Asakawa, M., Dehaen, W., L'abbé, G., Menzer, S., Nouwen, J., Raymo, F.M., Stoddart, J.F., and Williams, D.J., Improved template-directed synthesis of cyclobis(paraquat-*p*-phenylene), *J. Org. Chem.*, 1996, vol. 61, p. 9591.
36. Yanilkin, V.V., Nasybullina, G.R., Ziganshina, A.Yu., Nizamiev, I.R., Kadirov, M.K., Korshin, D.E., and Konovalov, A.I., Tetraviologen calix[4]resorcinol as a mediator of the electrochemical reduction of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ for the production of Pd^0 nanoparticles, *Mendelev Commun.*, 2014, vol. 24, p. 108.
37. Янилкин, В.В., Насыбуллина, Г.Р., Султанова, Э.Д., Зиганшина, А.Ю., Коновалов, А.И. Метилвиологен и тетравиологеновый каликс[4]резорцин — медиаторы электрохимического восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 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., Methylviologen and tetraviologen calix[4]resorcinol as mediators of the electrochemical reduction of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ with formation of finely dispersed Pd^0 , *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2014, vol. 63, no. 6, p. 1409.]
38. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Mukhitova, R.K., Nizameev, I.R., Kadirov, M.K., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 50, p. 69.
39. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Насретдинова, Г.Р., Мухитова, Р.К., Зиганшина, А.Ю., Низамеев, И.Р., Кадилов, М.К. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц палладия 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 Pd^0 nanoparticles in solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 951.]
40. 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.]
41. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fedorenko, S.V., Jilkin, M.E., Mustafina, A.R., Gubaidullin, A.T., and Osin, Yu.N., Methylviologen mediated electrosynthesis of gold nanoparticles in the solution bulk, *RSC Advances*, 2016, vol. 6, p. 1851.
42. Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.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.
43. 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 наноконструкта наночастиц палладия с полимерной виологенсодержащей нанокапсулой. *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 1. С. 125. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Sultanova, E.D., Nas-

- retdinova, 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., Int. Ed.*, 2016, vol. 65, no. 1, p. 125.]
44. 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, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Methylviologen-mediated electrochemical synthesis of silver nanoparticles via the reduction of AgCl nanospheres stabilized by cetyltrimethylammonium chloride, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 31.]
 45. 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, no. 5, p. 509.]
 46. 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.
 47. 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 polymeric mediator whose reduced form is adsorbed (deposited) on an electrode, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2018, vol. 67, no. 2, p. 215.]
 48. 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 bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
 49. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Evtjugin, V.G., Ziganshina, A.Yu., 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.
 50. Kresse, G. and Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.*, 1996, vol. 54, p. 11169.
 51. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett. Am. Phys. Soc.*, 1996, vol. 77, p. 3865.
 52. Kresse, G. and Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B. Am. Phys. Soc.*, 1999, vol. 59, p. 1758.
 53. DIFFRAC Plus Evaluation Package EVA, Version 11.0.0.3, User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2005.
 54. TOPAS V.3: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Technical Reference, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2005.
 55. Anelli, P.L., Ashton, P.R., Ballardini, R., Balzani, V., Delgado, M., Gandolfi, M.T., Goodnow, T.T., Kaifer, A.E., Philp, D., Pietraszkiewicz, M., Prodi, L., Reddington, M.V., Slawin, A.M.Z., Spencer, N., Stoddart, J.F., Vicent, C., and Williams, D.J., Molecular Meccano. 1. [2]Rotaxanes and a [2]catenane made to order, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 193.
 56. Kosower, E.M. and Cotter, J.L., Stable free radicals. II. The reduction of 1-methyl-4-cyanopyridinium ion to methylviologen cation radical, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, 24, 5524.
 57. Янилкин, В.В., Насретдинова, Г.Р., Кокорекин, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов. *Успехи химии*. 2018. Т. 87. № 11. С. 1080. [Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., and Kokorekin, V.A., Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol. 87, no.11, p. 1080.]
 58. Kittel, Ch., *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition. Hoboken, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
 59. Koczur, K.M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., and Skrabalak, S.E., Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, p. 17883.
 60. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., and Skrabalak, S.E., Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol. 48, p. 60.
 61. Хлебцов, Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом. *Квантовая электроника*. 2008. Т. 38. № 6. С. 504.
 62. Gu, S., Wunder, S., Lu, Y., Ballauff, M., Fenger, R., Rademann, K., Jaquet, B., and Zaccane, A., Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 18618.
 63. Chatterjee, S. and Bhattacharya, S.K., Size-dependent catalytic activity of PVA-stabilized palladium nanoparticles in p-nitrophenol reduction: using a thermoresponsive nanoreactor, *ACS Omega*, 2021, vol. 6, p. 20746.
 64. Ayad, A.I., Luart, D., Dris A.O., and Guénin, E., Kinetic analysis of 4-nitrophenol reduction by “water-soluble” palladium nanoparticles, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, p. 1169.
 65. Pradhan, N., Pal, A., and Pal, T., Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds, *Colloids Surf. A*, 2002, vol. 196 p. 247.
 66. Wang, H. and Lu, J., A review on particle size effect in metal-catalyzed heterogeneous reactions, *Chin. J. Chem.* 2020, vol. 38, p. 1422.
 67. Donoeva, B. and de Jongh, P.E., Colloidal Au catalyst preparation: Selective removal of polyvinylpyrrolidone from active Au sites, *ChemCatChem*, 2018, vol. 10, p. 989.