



**В.В. Янилкин, А.Г. Кривенко**

# **ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОСИСТЕМ**

Москва  
2021

УДК 541.138

*В.В. Янилкин, А.Г. Кривенко. Электрохимия наносистем.* — М.: РАН, 2021. — 240 с.

ISBN 978-5-907366-11-4

В книге рассматриваются вопросы, относящиеся к электрохимии наносистем. Обсуждаются электрохимические реакции и электросинтез фуллеренов и их производных; молекулярные машины, в которых движение индуцирует электрохимический перенос электрона; молекулярные переключатели, в которых электрохимический перенос электрона позволяет обратимо переключать люминесценцию, молекулярную систему в супрамолекулярную, одну супрамолекулярную систему в другую, молекулярную систему в ассоциат (агрегат), мономер в полимер, гель в раствор; электросинтез и каталитические свойства малослойных графеноподобных структур, псевдогомогенных металлических нанокатализаторов.

ISBN 978-5-907366-11-4

© В.В. Янилкин, А.Г. Кривенко, 2021

## Предисловие

Все электрохимические реакции, превращения и синтезы основаны на одном и том же фундаментальном элементарном процессе — переносе электрона от электрода на реагирующую частицу или в обратном направлении. Электронный перенос лежит в основе работы всех источников тока: аккумуляторов, сухих элементов, батарей, топливных элементов. На этом же основано и получение в промышленных масштабах ряда металлов и хлорпроизводных, нанесение гальванопокрытий, размерная электрохимическая обработка и т.д. Важно отметить, что при переносе электрона на нейтральную молекулу молекула становится анион-радикалом, а при переносе в обратном направлении — катион-радикалом. Иначе говоря, при переносе электрона на реагирующую частицу или в обратном направлении кардинально меняется их реакционная активность, в результате чего запускается уже химическая реакция (чаще всего каскад химических и электрохимических превращений). На этой основе разработан и освоен электросинтез огромного числа органических, элементоорганических, неорганических и т.д. соединений. Прикладные и фундаментальные аспекты электрохимического переноса электрона широко и интенсивно изучались практически весь XX век, особенно активно в его последней четверти, и, казалось бы, должно было быть достигнуто практически полное понимание физических и химических основ этого процесса. Однако это не совсем так. Судя по огромному числу публикаций по данной проблематике (около 10 тысяч в год), изучение электрохимического переноса электрона и сегодня, в начале XXI века, так же актуально, как и прежде. По мнению авторов монографии это обусловлено двумя основными причинами: быстрым прогрессом в развитии квантовохимических методов и подходов к теоретическому исследованию электронного переноса и широкому использованию в практически значимых электрохимических процессах электродов со сложной и наноструктурированной поверхностью.

На рубеже XX и XXI столетий произошел качественный сдвиг интереса электрохимиков от изучения молекулярных систем к исследованию различных наноразмерных надмолекулярных образований, самых разнообразных по природе и элементному составу наночастиц, число которых постоянно растет. Соответственно, перед электрохимической наукой возникла группа совершенно новых задач, что вызвало новую волну интереса к электрохимическому электронному переносу. В данной книге рассматривается часть этих задач, связанная с исследованием и синтезом наносистем. Обсуждаются электрохимические реакции фуллеренов и их экзоэдральных и эндоэдральных производных, молекулярные машины, в которых обратимый электронный перенос индуцирует взаимное обратимое перемещение частей супрамолекулярной системы; молекулярные переключатели, где электронный перенос может обратимо переключать как люминесценцию, так и одну супрамолекулярную систему в другую, мономер в полимер, гель в раствор. Отдельно рассмотрены электросинтез и каталитические свойства псевдогомогенных металлических нанокатализаторов и электрохимический синтез малослойных графеноподобных структур, в том числе допированных элементами V группы и декорированных кислородсодержащими функциональными группами и окислами переходных металлов, обладающих высокими электрокаталитическими характеристиками.

## Принятые сокращения

АН	—	ацетонитрил
АР	—	анион-радикал
АСМ	—	атомно-силовая микроскопия
bipy	—	2,2'-бипиридил
[BMP] <sup>+</sup>	—	катион N-бутил метилпирролидиния
БП	—	биполярный
ВДЭК	—	вращающийся дисковый электрод с кольцом
ВЗМО	—	высшая занятая молекулярная орбиталь
ВОПГ	—	высоко ориентированный пирографит
ВТ	—	выход по току
ГЭ	—	графитовый электрод
ДМСО	—	диметилсульфоксид
ДМФА	—	N,N-диметилформамид
ДСР	—	динамическое светорассеяние
ДХБ	—	o-дихлорбензол
ДХМ	—	хлористый метилен
ДХЭ	—	1,2-дихлорэтан
ЕР	—	потенциал расщепления
IP	—	потенциал интеркаляции
КР-спектроскопия	—	спектроскопия комбинационного рассеяния
КФГ	—	кислородсодержащие функциональные группы
КЧ	—	координационное число
МГС	—	малослойные графеновые структуры
M@стабилизатор	—	НЧ-М, инкапсулированные в оболочке стабилизатора
Med	—	медиатор
Med <sub>red</sub>	—	восстановленная форма медиатора
Med <sub>ox</sub>	—	окисленная форма медиатора
MV <sup>2+</sup>	—	метилвиологен
MVCA-C <sub>n</sub> <sup>8+</sup>	—	тетравиологеновый каликс[4]резорцин
p(MVCA <sup>8+</sup> -co-St)	—	сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом
Нас.к.э.	—	насыщенный каломельный электрод
НВМО	—	низшая вакантная молекулярная орбиталь
НМП	—	N-метилпирролидон
НЦ	—	наноцеллюлоза
НЧ	—	наночастица
НЧ-М	—	наночастицы металлов
ОГ	—	окись графена
ПАВ	—	поверхностно-активное вещество
ПВП	—	поли(N-винилпирролидон)
ПИ	—	потенциал ионизации

ПРД	—	порошковая рентгеновская дифракция
ПЭ	—	перенос электрона
ПЭМ	—	просвечивающая электронная микроскопия
РВК	—	реакция восстановления кислорода
РСА	—	рентгеноструктурный анализ
РФЭС	—	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СТЭМ	—	сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия
СУ	—	стеклоуглерод
СЭ	—	средство к электрону
СЭМ	—	сканирующая электронная микроскопия
ТГМ	—	термогравиметрия
ТГФ	—	тетрагидрофуран
ТТФ	—	тетратиафульвален
ТХЭ	—	1,1,2,2-тетрахлорэтан
ТЭ	—	топливный элемент
УЗ	—	ультразвук
УФ-VIS	—	спектроскопия УФ-видимой области
UV-vis-NIR-спектроскопия	—	спектроскопия УФ-видимойближней инфракрасной области
ФЭ	—	фидерный электрод
ЦВА	—	циклическая вольтамперометрия
ЦТАХ	—	хлорид цетилтриметиламмония
ЭВ	—	электрохимическое восстановление
ЭПР	—	электронный парамагнитный резонанс
ЭСМГС	—	электрохимический синтез малослойных графеновых структур

## Принятые обозначения

$E_0$	—	стандартный потенциал
$E_p$	—	потенциал пика
$E_{1/2}$	—	потенциал полуволны
$R$	—	универсальная газовая постоянная
$T$	—	абсолютная температура
$n$	—	число электронов
$F$	—	число Фарадея
$f$	—	коэффициент активности
$D$	—	коэффициент диффузии
$k_s$	—	стандартная константа скорости
$i$	—	ток, плотность тока

## Глава 1. Электрохимия фуллеренов

Фуллеренами называют особую аллотропную модификацию углерода, в молекулах которой  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода расположены в вершинах правильных пяти- и шестиугольников, образующих поверхность сферы или сфероида. Фуллерен  $C_{60}$  (бакминстерфуллерен) был открыт в 1985 году при масс-спектрометрическом исследовании паров углерода, получаемых при лазерном облучении графита [1–4]. Значимость этого события была отмечена присуждением уже через 11 лет авторам открытия Kroto H.W., Curl R.F., Smalley R.E. Нобелевской премии по химии. В 1990 году Kratschmer W. с соавторами разработал [5] метод получения фуллеренов в препаративных количествах испарением графита с помощью электрической дуги в атмосфере гелия и последующей экстракцией образующейся сажи бензолом. В этом же году появилась первая статья, посвященная электрохимии фуллеренов, а именно, вольтамперметрическому исследованию электрохимического восстановления (ЭВ)  $C_{60}$  [6]. Стало ясно, что [60]фуллерен редокс-активен, достаточно легко и обратимо принимает электроны, имеет сравнительно низкую энергию низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Первые же электрохимические исследования производных фуллерена  $C_{60}$  показали, что редокс-свойства фуллереновой сферы мало изменяются при насыщении одной из его тридцати двойных связей [8, 9]. Эти важные выводы пробудили интерес к исследованию электрохимических свойств нового типа сферических молекул и их производных. С другой стороны, они положили начало уже направленному синтезу огромного числа самых разнообразных производных фуллерена с целью создания проводящих, сверхпроводящих и ферромагнитных материалов [10–16], фотовольтаических, молекулярных электронных устройств [17–25], искусственных фотосинтетических систем [26–28], систем с нелинейными оптическими свойствами [29–31], лекарственных препаратов [32–35], электрохимических биосенсоров [36–38]. Соответственно, число публикаций по электрохимии фуллеренов стало возрастать лавинообразно. По экспертной оценке [7] к 2000 году имелось уже около двух тысяч научных публикаций, в которых в той или иной мере обсуждались электрохимические свойства фуллеренов и их производных. Наверное, ни в одной другой области химии не уделялось такое пристальное внимание электрохимическим данным, как в области фуллеренов. Практически для каждого нового производного фуллеренов получены вольтамперные характеристики. Абсолютное большинство публикаций посвящено вольтамперметрическому исследованию процессов восстановления, что связано с интересом к потенциалам восстановления как меры НВМО и оценкой устойчивости анионных продуктов электронного переноса. В настоящее время потенциалы восстановления являются как бы паспортной характеристикой фуллеренов и их производных.

Кроме сказанного электрохимические методы используются также для электросинтеза производных фуллерена [39–55], для изучения фуллеренов в качестве переносчиков электронов (медиаторов, катализаторов) при ЭВ различных органических и неорганических субстратов [36–38, 56–80], при исследовании электрохимических превращений метанофуллеренов [44–51, 81–108], для исследования фуллеренсодержащих тонких пленок [109–129].

Исследования в области электрохимии фуллеренов продолжают и в настоящее время. Число публикаций продолжает расти пропорционально синтетическим работам. Особый интерес в качестве объектов исследования представляют метанофуллерены. Наибольший вклад в познание электрохимических свойств этого ряда производных фуллеренов внесла группа L.Echegoyen [7, 41, 84–103]. Авторы систематически исследовали реакцию ретро-циклопропанирования и убедительно продемонстрировали привлекательность различного синтетического приложения электрохимических реакций метанофуллеренов. В частности, электрохимическое элиминирование адденда в малонатных метанофуллеренах как снятие защитных групп с фуллереновой сферы, электросинтез региоизомеров бисметанофуллеренов, менее доступных в химическом синтезе, получение энантиомерно чистых высших фуллеренов. Другой группой исследователей предложено электрохимическое введение и удаление аддендов в фосфорилированных метанофуллеренах как способ введения и снятия защиты [104–108] и электрохимическое превращение метанофуллеренов в фуллеродигидрофураны [44–51, 81], открывающее новый путь синтеза этого класса функционализированных фуллеренов. Полученный материал по электрохимии фуллеренов обобщен в ряде обзоров [7, 38, 76, 87, 102, 103, 107–110, 120, 130–135].

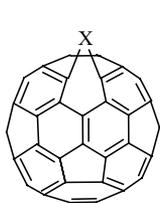
## 1.1. Строение фуллеренов и их производных

В настоящее время известны фуллерены состава  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$  и др. [131, 136]. Самыми распространенными и изученными являются фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Все фуллерены состоят из 12 изолированных пятиугольников (пентагонов) и определенного числа шестиугольников (гексагонов) [137]. Число гексагонов  $z$  определяется природой фуллерена и для каждого фуллерена может быть определено по формуле  $z = N/2 - 10$ , где  $N$  общее число атомов углерода в молекуле. В молекуле фуллерена  $C_{60}$  двадцать гексагонов, а в  $C_{70}$  — двадцать пять.

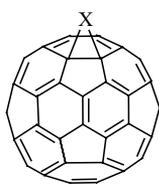
Все известные фуллерены подчиняются правилу изолированных пентагонов [138]. Из всех 1812 возможных изомеров фуллерена  $C_{60}$  только один удовлетворяет этому правилу. Именно этот изомер с симметрией  $I_h$  был открыт в 1985 году и является самым стабильным. Этому правилу удовлетворяет один из множества возможных изомеров фуллерена  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ). Высшие фуллерены, соответствующие этому правилу, могут иметь несколько изомеров, причем с увеличением числа углеродных атомов их число возрастает. Так, первый хиральный фуллерен  $C_{76}$  может иметь два изомера ( $D_2$ ,  $T_d$ ),  $C_{78}$  — пять изомеров ( $C_{2v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_3$ ),  $C_{80}$  — семь,  $C_{82}$  — девять,  $C_{84}$  — двадцать четыре изомера [138, 139].

Фуллерен  $C_{60}$  представляет собой сферу диаметром 0,7 нм, а  $C_{70}$  — сфероид [136, 138]. Связь, общая для двух гексагонов, обозначается как [6,6]-связь, а связь между пентагонами и гексагонами — [5,6]-связь. В фуллерене  $C_{60}$  эти связи не эквивалентны. [5,6]-связи (0,1455 нм) несколько длиннее [6,6]-связей (0,1391 нм). Поэтому четко различают одинарные и двойные связи: [5,6]-связи являются одинарными, а [6,6]-связи — двойными. Таким образом, фуллерен  $C_{60}$  представляет собой сочетание 1,3,5-циклогексатриенов и пятичленных циклов с пятью радиально расходящимися двойными связями [138, 140, 141]. Из-за сферической природы фуллерена связи при каждом атоме углерода существенно отклонены от плоскости. В результате такой частичной пирамидализации в сфере  $C_{60}$  возникает напряжение, повышающее реакционную способность фуллерена, вследствие чего фуллерены проявляют себя как достаточно активные полиеновые соединения. Для них характерны в основном реакции восстановления (переноса электронов на молекулу) и реакции радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения.

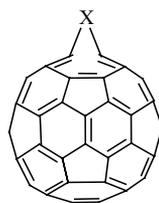
К настоящему времени синтезировано огромное число производных фуллерена  $C_{60}$  как циклической, так и ациклической природы. Разработана рекомендованная IUPAC [142] номенклатура для этих соединений. Циклические производные часто называют аддуктами, а вводимые группы — аддендами. Теоретически присоединение к фуллерену может протекать как с разрывом, так и без разрыва  $\sigma$ -связей фуллереновой сферы. Для обозначения этих структур применяют термины «открытый» и «закрытый», соответственно. Например, при [2+1]-циклоприсоединении в принципе могут образоваться четыре изомерных моноаддукта: [5,6]-открытый (гомофуллерен, фуллероид), [5,6]-закрытый, [6,6]-открытый и [6,6]-закрытый.



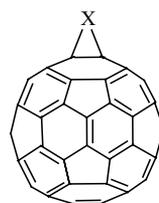
[5,6]-открытый



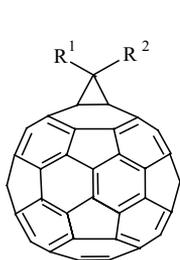
[5,6]-закрытый



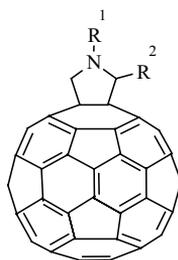
[6,6]-открытый



[6,6]-закрытый



метанофуллерен



фуллеропирролидин

Участвуя в химических превращениях, фуллерены стремятся сохранить энергетически выгодный порядок связей, исключая образование двойных связей в пентагонах [143]. По этой причине в основном получают [6,6]-закрытые и [5,6]-открытые производные. Имеются лишь единичные примеры [5,6]-закрытых [144] и [6,6]-открытых [145–147] аддуктов. Во всех аддуктах происходит нарушение единой  $\pi$ -системы сопряжения фуллереновой сферы: в случае [6,6]- и [5,6]-закрытых аддуктов вследствие насыщения одной из тридцати двойных связей, а в случае [5,6]- и [6,6]-открытых региоизомеров — уменьшения степени двоевязанности атомов углерода аннуленовой системы [148]. [5,6]-аддукты являются продуктами кинетического контроля реакции [149, 150] и в соответствующих условиях (нагревание [151], электрохимическое восстановление [152], фотооблучение [153]) переходят в термодинамически более стабильный [6,6]-закрытый изомер.

Метано-фуллерены и фуллеропирролидины получили наибольшее распространение среди органических производных фуллерена. Метанофуллерены часто получают по реакции BingelC. [154], а фуллеропирролидины — по реакции PratoM. [32, 151, 155]. Для таких типов производных синтезированы от моно- до гексакисаддуктов (см. например [131, 156] и ссылки в них).

Теоретически вторичное [6,6]-присоединение к [6,6]-моноаддукту в зависимости от симметричности адденда может приводить к образованию либо восьми (симметричный адденд), либо девяти (несимметричный адденд) изомеров бис-аддуктов, для обозначения которых принята номенклатура HirschA. [137, 157, 158] (рис. 1.1). Данная система обозначений учитывает, в какую часть сферы происходит присоединение второго адденда относительно первого: до экватора (*cis*), на экваторе (*equatorial*, *e*) или за экватором (*trans*). Наиболее реакционноспособной является *cis-1* связь [159]. В молекуле моноаддукта имеется одна связь *trans-1* и по четыре других связи. Поэтому выход региоизомерных бис-аддуктов при синтезе определяется не только реакционной способностью связи, объемом адденда, но и распространенностью связи. Выход *trans-1* изомера, как правило, небольшой (< 1%). В случае объемных аддендов из-за стерических ограничений *cis-1* и *cis-2* региоизомеры не образуются. Экспериментально в одном синтезе обычно получается от пяти до девяти региоизомерных бис-аддуктов, разделение и идентификация которых представляют достаточно сложную задачу [156, 160–165]. Однако благодаря остроумным синтетическим подходам удается получать почти исключительно один из региоизомеров [162, 166–175].

Особенностью фуллеренов является то обстоятельство, что они могут включать в полость сферы атомы, молекулы и даже кластеры. С увеличением размеров полости возрастает ее емкость. Фуллерены с элементами внутри полости называются эндоздральными фуллеренами и обозначаются символом  $M_m@C_n$ , где  $M$  — частица внутри сферы,  $m$  — число таких частиц, а  $n$  — число атомов углерода фуллереновой сферы. К настоящему времени получены эндоздральные производные для различных фуллеренов с включениями одного или нескольких атомов одной или разной природы. Особенно много такого рода соединений получено на основе фуллерена  $C_{82}$ .

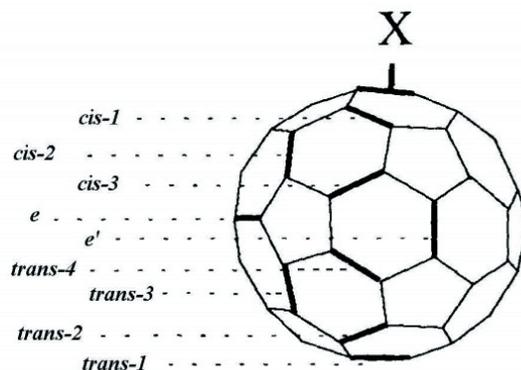


Рис. 1.1. Номенклатура бис-аддуктов [60] фуллерена.

В фуллеренах возможна замена атомов углерода на атомы других элементов. Такие модифицированные фуллерены называются гетерофуллеренами. Достаточно хорошо известны азафуллерены, например,  $(C_{59}N)_2$  [176].

## 1.2. Методика электрохимических исследований

В исследовании фуллеренов наиболее широко используется метод ЦВА на твердых электродах при низких скоростях развертки потенциала  $v$  (от 10 до 200 мВ/с). Для решения специфических задач применяются большие  $v$ . Другие вольтамперометрические методы, в частности, вращающийся дисковый электрод, дифференциальная импульсная вольтамперометрия, квадратноволновая вольтамперометрия применяются редко. Использование классической полярографии на ртутном электроде, популярной во второй половине XX века при исследовании реакций ЭВ органических соединений, мы не обнаружили. В качестве электродного материала в основном используются инертные стеклоуглеродный (СУ) и платиновый микроэлектроды, а в качестве фоновой электролита — 0,1М  $Bu_4NBF_4$  или  $Bu_4NPF_6$ . Соли тетраэтиламмония и щелочных металлов применяются значительно реже.

Электрохимия фуллеренов тесно связана с методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Метод ЭПР — один из важнейших дополнительных методов, необходимых для понимания механизма электрохимических превращений фуллеренов и их производных. Обнаружение и идентификация парамагнитных частиц дает представление о структуре важнейших интермедиатов электрохимического процесса. В электрохимии производных фуллеренов есть и другое важное обстоятельство, делающее особенно полезным метод ЭПР. Дело в том, что анионные интермедиаты немодифицированных фуллеренов достаточно стабильны, а в случае функци-

анализированных производных способны превращаться в другие, вторичные фуллеренсодержащие интермедиаты, электрохимическая реакционная способность которых того же порядка, что и у первичных интермедиатов. Методом ЦВА такие реакции с трудом удается зарегистрировать. В то же время парамагнитные частицы достаточно легко идентифицируются методом ЭПР. Поэтому для распознавания промежуточных интермедиатов и детального рассмотрения механизма реакции в целом применяется сочетание ЦВА и ЭПР с *insitu* электролизом.

Фуллерены и их производные хорошо растворимы в ароматических углеводородах, сероуглероде  $CS_2$  и значительно хуже в полярных растворителях, обычно применяемых в электрохимии (MeCN, ДМФА, ДМСО, ТГФ и др.) [177]. Тем не менее, список используемых растворителей достаточно разнообразен. Электрохимические реакции фуллеренов изучали в о-дихлорбензоле (ДХБ), хлористом метиле (ДХМ), 1,2-дихлорэтаноле (ДХЭ), ТГФ, бензонитриле, ДМФА, MeCN, пиридине, жидком аммиаке, 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле (ТХЭ) и др. Более удобными с точки зрения растворимости и электропроводности являются смешанные растворители, состоящие из ароматического и полярного растворителей, такие как толуол-MeCN, толуол-ДМФА, ДХБ-MeCN, ДХБ-ДМФА (в различном соотношении от 5:1 до 2:1 по объему). В таких средах фуллерен находится, как правило, в мономолекулярном состоянии. В средах с ограниченной растворимостью фуллерена изучают или твердый фуллерен, нанесенный на поверхность электрода, или фуллерен, инкапсулированный в гидрофобной полости макроциклических соединений, или соли фуллеренов.

В качестве электродов сравнения применяют те же электроды сравнения, что и в обычной электроорганической практике: насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.), хлорсеребряный электрод с различной концентрацией KCl (Ag/AgCl) и серебряный электрод (Ag/0,1 или 0,01 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN). Существует три методики определения потенциалов: относительно используемого электрода сравнения и относительно  $E_0$  внешнего или внутреннего стандарта. В качестве стандартного соединения в электрохимии фуллеренов приняты ферроцен (Fc) и декаметилферроцен (Me<sub>10</sub>Fc), которые достаточно легко обратимо окисляются и не восстанавливаются в достижимой области потенциалов в большинстве сред, не мешая исследованию реакций ЭВ фуллеренов. Стандартный потенциал системы Fc/Fc<sup>+</sup> (другая форма записи Fc<sup>0/+</sup>) определяется как полусумма потенциалов пиков окисления  $E_{p,ox}$  и восстановления ( $E_0 \approx E_{1/2} = (E_{p,ox} + E_{p,red})/2$ ). Метод внутреннего стандарта на сегодняшний день в электрохимии фуллеренов является наиболее широко используемым и наиболее точным методом определения потенциалов. Остальные два метода менее точны, что связано с неконтролируемым изменением потенциала электрода сравнения, а точнее — скачка потенциала на границе исследуемый раствор/электрод сравнения из-за осаждения фуллеренов и их производных на диафрагме, разделяющей исследуемый раствор и электрод сравнения.

В этой связи мы будем приводить и анализировать в основном величины потенциалов, измеренные относительно Fc<sup>+0</sup> и Me<sub>10</sub>Fc<sup>+0</sup>, как наиболее достоверные. Потенциалами относительно других электродов сравнения

будем оперировать в исключительных случаях с указанием электрода сравнения.

В работах по электрохимии фуллеренов приводятся потенциалы как пиков  $E_p$ , так и полуволн  $E_{1/2}$ . Потенциалы пиков измеряются методом ЦВА, а потенциалы полуволн — методами ВДЭ и вольтамперометрии на ультрамикроэлектродах и микроэлектродах. В последнем случае  $E_{1/2}$  определяется так же, как и в случае ферроцена. Для обратимых процессов восстановления соотношение между  $E_{1/2}$  и  $E_p$  выражается уравнением [178]

$$E_{1/2} = E_p + 1,1RT/nF,$$

где  $R$ — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $n$ — число электронов, переносимых в потенциалопределяющей стадии,  $F$ — число Фарадея.

Число электронов  $n$ , переносимых на молекулу на каждой ступени восстановления, определяется методом сравнения высоты пика с высотой одноэлектронного обратимого диффузионно контролируемого пика стандартного соединения. Фуллерены имеют значительно меньшие коэффициенты диффузии по сравнению с обычными органическими соединениями. Например, коэффициент диффузии  $C_{60}$  в ДХБ в 7,4 раза ниже коэффициента диффузии *n*-бензохинона, поэтому токи пиков фуллеренов и их производных, соответственно, существенно ниже. В этой связи в качестве стандарта лучше использовать обратимо восстанавливающееся фуллереновое производное. Часто число электронов оценивается сравнением с первым обратимым пиком восстановления фуллерена  $C_{60}$  или с первым обратимым пиком самого субстрата. Иногда число электронов определяют кулонометрически электролизом при контролируемом потенциале.

### 1.3. Электрохимические свойства фуллеренов

**Электровосстановление.** Измерения потенциалов восстановления (табл. 1.1 и 1.2) и сродства к электрону (табл.1.3) показывают, что фуллерены являются умеренными электроноакцепторами, сопоставимыми с такими органическими молекулами, как бензо- и нафтохиноны. Но в отличие от этих соединений фуллерены способны обратимо принимать несколько электронов с образованием стабильных мультианионов. Число экспериментально наблюдаемых стадий определяется средой и условиями эксперимента (табл.1.1). В лучшем случае (ТГФ, PhMe/MeCN, PhMe/ДМФА, жидкий аммиак, пониженная температура) для  $C_{60}$  и высших фуллеренов удается наблюдать обратимый постадийный перенос шести электронов на молекулу с образованием, в конечном счете, гексаанионов.

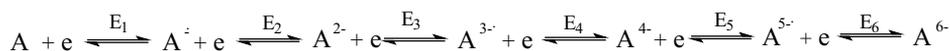


Таблица 1.1. Потенциалы полуволн восстановления (В отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}^0$ ) фуллерена  $\text{C}_{60}$ 

Растворитель	Фоновый электролит	T, °C	-E <sub>1</sub>	-E <sub>2</sub>	-E <sub>3</sub>	-E <sub>4</sub>	-E <sub>5</sub>	-E <sub>6</sub>	Литература
PhMe/MeCN	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	-10	0,981,01	1,37	1,87	2,35	2,85	3,26	179
ДХБ/MeCN	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	+22	0,820,91	1,36	1,87				180
PhMe/ДМФА	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	-60	0,93	1,26	1,82	2,33	2,89	3,34	181
PhMe/ДМФА	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	+22	0,83	1,42	1,95				104
ДХБ/ДМФА	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	+22		1,37	1,87	2,35			105,180
Бензол	He <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+45	0,86	1,29	1,89	2,46	3,07		182
MeCN	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+22	0,77	1,24	1,73	2,19	2,78		183
Пиридин	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+22	0,92	1,38	1,80	2,33			183
ДМФА	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+22	0,96	1,23	1,82	2,36			183
PhCN	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+22	0,93	1,34	1,82				182
ТГФ	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	-60	0,90	1,53	2,11	2,60	3,13	3,59	184
	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	+25	1,02	1,52	2,08	2,57	3,08		184
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+22	1,00	1,49	2,06	2,56			183
ДХМ	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	+22	1,01	1,41	1,87				183
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+22	1,06	1,39	1,84				183
	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	+25	1,07	1,40					6
ТХЭ	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	+25	1,13						185
PhCl	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	+22	1,11	1,45	1,84				183
ДХБ	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	+22	0,92	1,50	1,95				9
ДХБ	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	+22	0,98	1,51	1,97				86
PhNO <sub>2</sub>	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	+22	1,07						183
ДХЭ	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	+22		1,38	1,83				183
Жидкий NH <sub>3</sub>	KI	-70		1,58	2,02	2,38	2,51	3,06	187

Стадии переноса электронов для фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  разнесены по потенциалам на 0,4 или 0,5 В и поэтому на ЦВА-кривых регистрируются шесть одноэлектронных диффузионно-контролируемых обратимых пиков восстановления (рис. 1.2). Проведенные нами [188] полярографические исследования растворов фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  на ртутном каплюющем электроде в среде ДХБ–ДМФА (5:1) и PhMe–ДМФА (5:1) показали, что и на р.к.э. также регистрируются четкие волны восстановления (рис. 1.3).

Таблица 1.2. Потенциалы пиков восстановления (В, отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}^0$ ) фуллеренов [130]

Фуллерен	Растворитель	$-E^1$	$-E^2$	$-E^3$	$-E^4$	$-E^5$	$-E^6$	Литература
$\text{C}_{60}$	PhMe/MeCN	0,98	1,37	1,87	2,35	2,85	3,26	179
	ТХЭ	1,06						185
$\text{C}_{70}$	PhMe/MeCN	0,97	1,34	1,78	2,21	2,70	3,07	179
	ТХЭ	1,02						185
$\text{C}_{76}$	PhMe/MeCN	0,83	1,17	1,68	2,10	2,61	3,04	189
	ТХЭ	0,83						190
$\text{C}_{2v}\text{-C}_{78}$	PhMe/MeCN	0,72	1,08	1,79	2,16	2,45	2,73	187
	ТХЭ	0,77	1,08					190
$\text{D}_3\text{-C}_{78}$	ДХМ	0,64	0,94	1,70	2,05			85
	ТХЭ	0,77	1,08					190
$\text{C}_2\text{-C}_{82}$	ДХБ	0,69	1,04	1,58	1,94			191, 192
$\text{C}_{84}$	ТХЭ	0,67	0,96	1,27				190
$\text{C}_{86}$	ДХБ	0,58	0,85	1,60	1,96			191

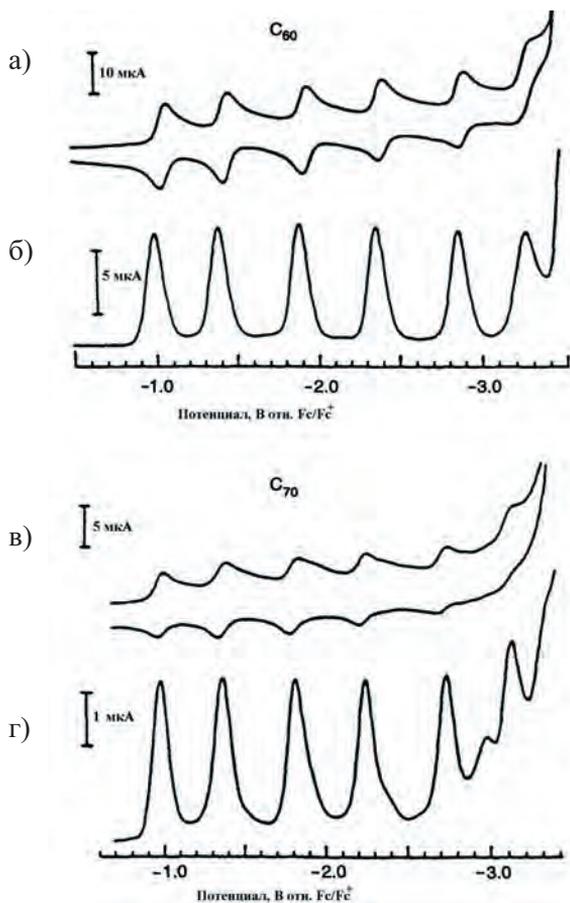


Рис. 1.2. Циклические (а, в,  $v = 100$  мВ/с) и дифференциальные импульсные (б, г, 50 мВ импульс, 50 мс длительность импульса, 300 мс период, 25 мВ/с) вольтамперограммы восстановления фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  в среде толуол/ацетонитрил.  $T = -10^\circ\text{C}$  [193].

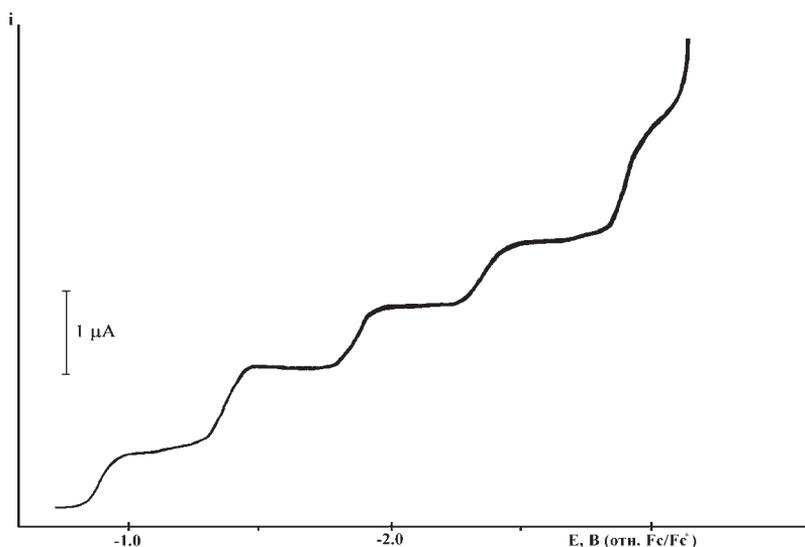


Рис. 1.3. Полярограмма фуллерена  $C_{70}$  в среде PhMe–ДМФА (5:1) на фоне  $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ .  $C = 1 \times 10^{-3} \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$  [188]

Таблица 1.3. Средство к электрону (СЭ) и потенциалы ионизации (ПИ) фуллеренов

Фуллерен	СЭ, эВ	Литература	ПИ, эВ	Литература
$C_{60}$	2,67	194	7,57	195
	2,7	190	7,8	190
$C_{70}$	2,75	194		
	2,8	190	7,3	190
$C_{76}$	2,90	190		
$D_2\text{-}C_{76}$	3,2	190	6,7	190
$C_{78}$	3,12	190		
$C_{2v}\text{-}C_{78}$	3,4	190	6,8	190
$C_{82}$	3,16	190		
$C_2\text{-}C_{82}$	3,5	190	6,6	190
$C_{84}$	3,15	190		
$D_2\text{-}C_{84}$	3,5	190	7,0	190
$C_{86}$	3,25	190		

Как видно из табл. 1.3, при переходе от низших фуллеренов к высшим средство к электрону до фуллерена  $C_{76}$  регулярно возрастает, что отражается в пропорциональном снижении потенциалов восстановления (табл. 1.2). Для фуллеренов  $C_{78}$  и выше изменение этой величины зависит от строения соответствующего изомера.

Таблица 1.4. Формальные потенциалы редокс-систем  $C_{60}^{n-(n+1)-}$  в различных средах на фоне  $0,1M Bu_4NClO_4$ , отн.  $Me_{10}Fc^{+/0}$  [196]

Растворитель	$C_{60}^{0/1-}$ , мВ	$C_{60}^{1-/2-}$ , мВ	$C_{60}^{2-/3-}$ , мВ	$C_{60}^{3-/4-}$ , мВ
MeCN		-735	-1225	-1685
DMF	-321	-772	-1362	-1902
Пиридин	-343	-763	-1283	-1813
Анилин	-396	-693	-1158	-1626
PhCN	-397	-817	-1297	-1807
PhNO <sub>2</sub>	-406			
N-метиланилин	-442	-782		
PhCH <sub>2</sub> OH	-443	-817		
ДХЭ	-448	-848	-1298	
ДХМ	-468	-858	-1308	-1758
ТГФ	-473	-1063	-1633	-2133
ДХБ	-535	-907	-1360	-1841
N,N-диметиланилин	-547			
CHCl <sub>3</sub>	-554	-908		
PhCl	-573	-953	-1438	
PhBr	-587			

Природа материала электрода (Pt, Cu, Hg) [180] и аниона фонового электролита ( $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $Br^-$ ) [183] не отражается на потенциалах восстановления фуллеренов. В то же время потенциалы восстановления фуллеренов зависят от природы растворителя [183, 193, 196], катиона фонового электролита [183, 197–200] и температуры (табл.1.1). Влияние этих параметров сильное и различное для каждой стадии электронного переноса. Отмечается [183], что сдвиг потенциалов восстановления при их варьировании определяется рядом факторов: (i) зарядом фуллеренового аниона, (ii) в полярных растворителях — сольвофобным взаимодействием анионов  $C_{60}$  с фуллереном и объемными катионами фонового электролита, (iii) в неполярных растворителях — образованием ионной пары анионов  $C_{60}$  с катионами малых размеров и (iv) специфическими акцепторными и донорными свойствами растворителя. Сообщалось о корреляции потенциалов с размером  $R_4N^+$  катиона [183], с донорными и акцепторными числами растворителей Гутмана [183, 193, 196]. Однако во всех этих корреляциях и зависимостях есть некоторая неопределенность, снижающая значимость предложенных интерпретаций. Основная проблема заключается в зависимости от указанных параметров потенциала редокс-системы  $Fc^{+/0}$ , относительно которого измеряются потенциалы восстановления фуллеренов. Lau P.A. и другие [196] попытались решить эту проблему, используя в качестве сравнения редокс-систему  $Me_{10}Fc^{+/0}$ . Полученные значения  $E_{1/2}$  в различных растворителях представлены в табл.1.4. Однако и в этом случае выводы не однозначны, поскольку вряд ли можно ожидать полной независимости  $E_{1/2}$  редокс-системы  $Me_{10}Fc^{+/0}$  от природы растворителя. Кроме того, есть и другая, хотя и менее значимая проблема. При смене растворителя изменяется и сольватная оболочка противоиона (катиона). Если даже во всех средах используется один и тот же

катион фонового электролита, по сути дела в каждом растворителе анионные интермедиаты фуллеренов образуют ионную пару с различным катионом, что опять-таки приведет к некоторым отклонениям потенциала от истинного значения. Поэтому на сегодня, по-видимому, можно говорить лишь о тенденциях влияния обсуждаемых параметров на потенциалы восстановления фуллеренов, но нельзя строить количественные корреляции.

**Электроокисление.** В отличие от процессов восстановления, реакции окисления для фуллеренов менее характерны. Катионные интермедиаты фуллеренов нестабильны, поэтому в обычных условиях в большинстве используемых сред фиксируется одна или две необратимые ступени окисления фуллеренов (табл. 1.5). Однако при использовании в качестве растворителя тщательно очищенного ТХЭ при пониженной температуре удается застабилизировать катион-радикалы, и первая стадия окисления становится обратимой [185]. При переходе от низших фуллеренов к высшим потенциалы окисления снижаются, что связано с уменьшением потенциала ионизации (табл. 1.5). Для фуллеренов существует хорошая корреляция между первым потенциалом окисления и потенциалом ионизации энергией высшей занятой молекулярной орбитали ВЗМО, между первым потенциалом восстановления и энергией НВМО, а, следовательно, и между энергетической щелью (ВЗМО–НВМО) и «электрохимической щелью» — разностью между первыми потенциалами окисления и восстановления ( $E_{\text{ox}}^1 - E_{\text{red}}^1$ ). С увеличением молекулярного веса фуллерена происходит уменьшение энергетической и электрохимической щелей, т.е. происходит сближение энергий граничных орбиталей сольватированных и несольватированных молекул.

Ион-радикальные интермедиаты фуллеренов широко исследованы методом ЭПР [130,179,183,193,203–235]. Имеющиеся данные частично суммированы в табл. 1.6.

Таблица 1.5. Потенциалы пиков окисления фуллеренов отн.  $\text{Fc}^{+/0}$

Фуллерен	Растворитель	$E^1$ , В	$E^2$ , В	Литература
$\text{C}_{60}$	MeCN	1,60		201
	PhCN	1,41		202
	PhCN	1,30		203
	ДХБ/PhCN (1:1)	1,16		179
	ДХБ/MeCN (2:1)	1,31		180
	ДХМ	1,32		183
	ДХЭ	1,28		183
	ТХЭ	1,26		185
$\text{C}_{70}$	ТХЭ	1,20	1,75	185
$\text{C}_{76}$	ТХЭ	0,81	1,30	190
$\text{C}_{2v}\text{-C}_{78}$	ТХЭ	0,95	1,43	190
$\text{D}_3\text{-C}_{78}$	ТХЭ	0,70	1,17	190
$\text{C}_2\text{-C}_{82}$	ДХБ	0,72		191,192
$\text{C}_{84}$	ТХЭ	0,93		190
$\text{C}_{86}$	ДХБ	0,73		191

Таблица 1.6. Параметры линий ЭПР-спектров парамагнитных интермедиатов фуллеренов

Интермедиат	g фактор	Ширина линии ( $\Delta H$ ), мТ	Литература
$C_{60}^{\cdot-}$	1,9991	6	225
$C_{60}^{3\cdot-}$	2,0025		225
$C_{70}^{\cdot-}$	2,0047	60	228
$C_{76}^{\cdot-}$	2,0023	0,5–3,0	230
$C_{2v}-C_{78}^{\cdot-}$	2,0021	0.25	230
$D_3-C_{78}^{\cdot-}$	2,0045	0,29	230
$D_{2d}-C_{84}^{\cdot-}$	2,002	0,23	231
$D_{2d}-C_{84}^{\cdot-}$	2,003	0,39	231
$C_{60}^{+}$	2,003	0,25	232
	2,002	0,8	233
	2,0027	1,2	234
$C_{76}^{+}$	2,003	0,05	235

#### 1.4. Потенциалы восстановления производных фуллерена

**Экзоэдральные производные.** Влияние заместителей на потенциалы восстановления фуллеренового фрагмента производных фуллерена складывается из двух эффектов: изменения электронных свойств самой фуллереновой сферы вследствие нарушения единой  $\pi$ -системы сопряжения и электронодонорных или электроноакцепторных свойств вводимой группы. Производные [60]фуллерена с электронейтральными группами в положениях 1,2-(дигидро, диметил) и 1,4-(дибензил) восстанавливаются на 120–150 мВ труднее фуллерена  $C_{60}$ [39, 183, 236–241] (табл.1.7), что свидетельствует о снижении сродства к электрону фуллереновой сферы при насыщении одной из тридцати двойных связей. Тенденция сдвига потенциалов в отрицательную область (снижения сродства к электрону) сохраняется при дальнейшем уменьшении числа двойных связей в результате присоединения атомов водорода или алкильных групп [240, 242–244] (табл.1.7).

Циклогексеновое производное фуллерена **1** восстанавливается при потенциалах восстановления диметилфуллерена. Модификация заместителя введением акцепторных гетероциклов (соед. **2–6**) несколько облегчает перенос электрона (табл. 1.7) [245].

Таблица 1.7. Потенциалы полуволн восстановления фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и их производных<sup>a</sup>

Соединение	Растворитель	-E <sub>1</sub>	-E <sub>2</sub>	-E <sub>3</sub>	-E <sub>4</sub> (-E <sub>5</sub> , -E <sub>6</sub> )	Литература
1	2	3	4	5	6	7
C <sub>60</sub>	PhMe/ДМФА <sup>b</sup>	0,89	1,34	1,90	2,40	237
	PhCN	0,88	1,30	1,77		183
	ДХБ	1,12	1,50	1,95		238
C <sub>60</sub> H <sub>2</sub>	PhMe/ДМФА <sup>b</sup>	1,02	1,46	2,07	2,58	237
	PhCN/MeCN	1,05	1,44	1,99	2,36	239
	PhCN	1,04	1,43	2,01		239
	ДХМ	1,11	1,57	2,18		239
	PhMe/ДМСО <sup>b</sup>	1,14	1,57	2,18		236
C <sub>60</sub> Me <sub>2</sub>	PhCN	1,03	1,45	2,00		39
C <sub>60</sub> Et <sub>2</sub>	PhCN	1,00	1,43			240
C <sub>60</sub> (n-Bu) <sub>2</sub>	PhCN	0,99	1,39			240
C <sub>60</sub> (CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	PhCN	1,00	1,43	1,96		241
C <sub>60</sub> Me <sub>4</sub>	PhCN	1,17	1,57			240
C <sub>60</sub> (n-Bu) <sub>4</sub>	PhCN	1,14	1,55			240
C <sub>60</sub> H <sub>18</sub>	ТГФ	1,74 ÷ 1,91				242
C <sub>60</sub> H <sub>36</sub>	ТГФ	3,18				243, 244
1	PhMe/MeCN	1,05	1,48	2,03		245
2	PhMe/MeCN	1,00	1,51	2,23		245
3	PhMe/MeCN	1,04	1,50	2,59		245
4	PhMe/MeCN	0,94	1,34	1,90*	2,28* (2,44)	245
5	PhMe/MeCN	0,98	1,38	1,65*	1,90 (2,08)	245
6	PhMe/MeCN	0,91	1,31	1,40*	1,98	245
C <sub>60</sub>	ДХБ	1,13	1,50	1,95		9
7	ДХБ	1,23	1,58	2,11		9
8	ДХБ	1,23	1,60	2,14		9
9	ДХБ	1,21	1,57	2,11		9
10	ДХБ	1,14	1,52	2,02		9
11	ДХБ/ДМФА	0,97	1,35	1,81	2,10 (2,26)	45,41
12	ДХБ	1,13	1,50	1,99		9
13	ДХБ	1,28	1,66	2,16		9
14	PhMe/MeCN <sup>r</sup>	1,05	1,44	2,01	2,42 (3,12)	246, 247
15	PhMe/MeCN <sup>r</sup>	1,05	1,44	2,01	2,42 (3,12)	246, 247
16	PhMe/MeCN <sup>r</sup>	1,00	1,38	1,95	2,36 (3,05,	246,247
17	PhMe/MeCN <sup>r</sup>	1,00	1,38	1,95	3,22)	246,247
18	ДХБ	1,00*	1,15		2,36 (3,05)	248
19	ДХБ	0,93*	1,26	1,61		248
20	ДХБ/ДМФА	1,04	1,47	2,05	1,83* (2,20)	180,49
21	ДХБ/ДМФА	1,03	1,47	2,04		180
22	ДХБ/ДМФА	1,02	1,47	2,03		180

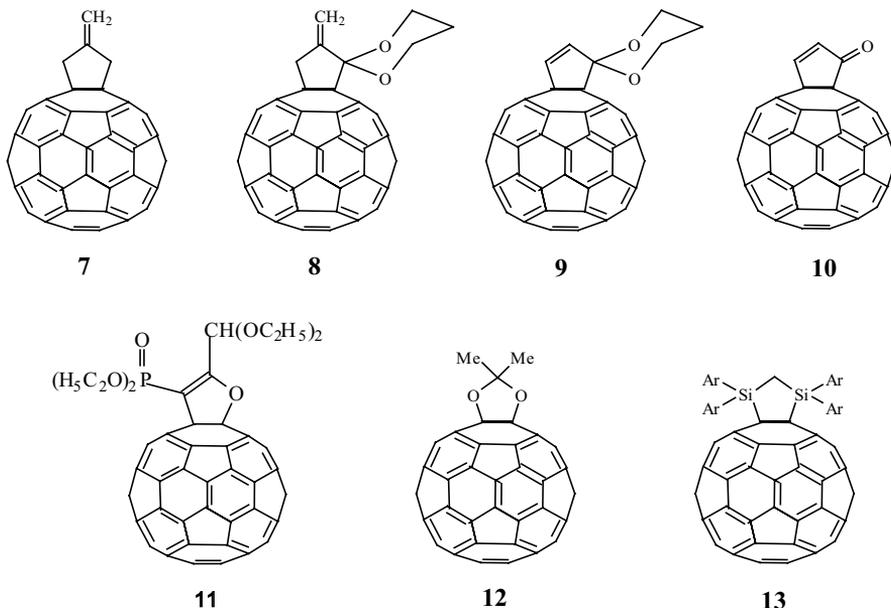
Таблица 1.7 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
<b>23</b>	ДХБ/ДМФА	1,04	1,47	2,06		180
<b>24</b>	ДХБ/ДМФА	1,04	1,47	2,04		180
<b>25</b>	ДХБ/ДМФА	1,04	1,46	2,03		180
<b>25</b>	PhMe/MeCN <sup>†</sup>	1,01	1,41	1,98	2,38 (3,06)	247
<b>26</b>	ДХБ/ДМФА	1,04	1,48	2,06		180
<b>27</b>	ТГФ <sup>а</sup>	0,89	1,43	2,06	2,49 (3,25, 3,74)	250–252
C <sub>60</sub> Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ТГФ	1,21	1,75	2,23		253
C <sub>60</sub> [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	ТГФ	1,20	1,73	2,27		253
C <sub>60</sub> [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	ТГФ	1,51				253
C <sub>60</sub> [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	ТГФ	1,93				253
C <sub>60</sub> [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	ТГФ	2,31				253
C <sub>60</sub> Pd(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ТГФ	1,18	1,69	2,23		253
C <sub>60</sub> Ni(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ТГФ	1,20	1,74	2,32		253
C <sub>60</sub> [Ir(CO) (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )	ДХМ	1,08	1,43	1,94		254
(EtO) <sub>2</sub> (O)	ДХБ	1,60				255
PCH <sub>2</sub> C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	ТГФ	1,53	2,04	2,61		256
t-BuC <sub>60</sub> <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	ДМСО	1,27	1,77			256
t-BuC <sub>60</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	ТГФ	1,55	2,08	2,75		256
HexC≡CC <sub>60</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	ДМСО	1,21	1,72	2,33		256
HexC≡CC <sub>60</sub> <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	ДХБ	1,34	1,82			257
<sup>-</sup> C <sub>60</sub> C≡CC <sub>60</sub> <sup>-</sup>						
C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	ДХМ	0,21				258
C <sub>60</sub> F <sub>46</sub>	ДХМ	0,35				258
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	ДХМ	0,34				259
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	ДХМ	0,37				258
C <sub>120</sub>	ДХБ	1,17	1,53	1,99	2,47	260, 261
C <sub>70</sub>	PhMe/MeCN <sup>е</sup>	0,97	1,34	1,78	2,21 (2,70, 3,20)	179
	ДХБ	0,99	1,44	1,90		193
	ДХБ/ДМФА	0,94	1,36	1,81	2,26	105
	ТГФ	0,85	1,41	1,95		193
	PhCN	0,91	1,32			193
	PhMe/ДХМ	0,91	1,28	1,70		262
	ДХМ	0,93	1,31	1,73	2,09	85
7,8-C <sub>70</sub> H <sub>2</sub>	PhMe/ДМФА <sup>б</sup>	1,04	1,48	1,96		237
1,9-C <sub>70</sub> H <sub>2</sub>	PhMe/ДМФА <sup>б</sup>	1,03	1,52	1,93		237
C <sub>70</sub> H <sub>36-38</sub>	ТГФ	3,16				263
C <sub>70</sub> H <sub>44-46</sub>	ТГФ	3,37				263
C <sub>70</sub> F <sub>54</sub>	ДХМ	0,53				258

<sup>а</sup> Потенциалы приведены в вольтах отн. Fc<sup>+</sup>/Fc<sup>0</sup>, фоновый электролит — соли тетрабутил-аммония. Температура (°C): обычно 22±25; -50 (<sup>б</sup>), 2 (<sup>в</sup>), -45 (<sup>г</sup>), -60 (<sup>д</sup>), -10 (<sup>е</sup>).

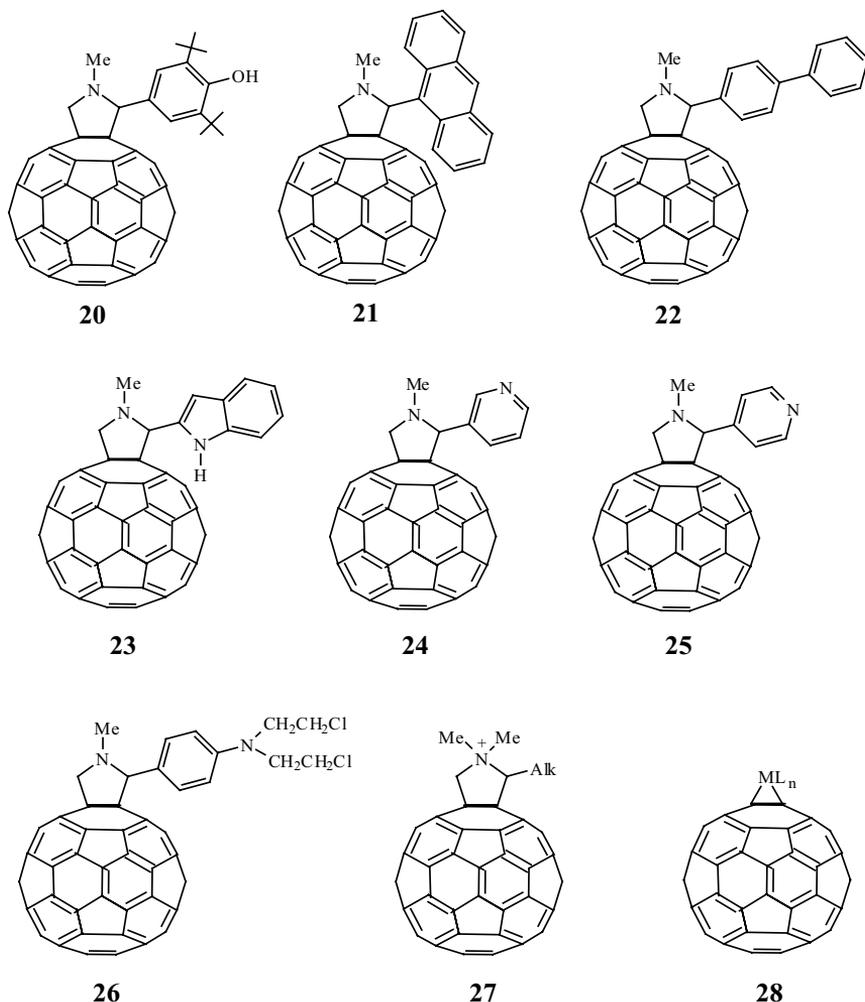
\* Восстановление адденда.

Циклопентановые **7**, **8** и циклопентеновое **9** производные восстанавливаются на 100 и 80 мВ труднее фуллерена  $C_{60}$  [9]. Наличие акцепторной карбонильной группы в циклопентеновом фрагменте (**10**) заметно облегчает восстановление. Замена одного (**11**) [45] или двух атомов углерода на более электроотрицательные атомы кислорода (**12**) облегчает, а на атомы кремния (**13**) затрудняет перенос электрона (табл. 1.7) [9].



Наличие атома азота и заместителей в пирролидиновом цикле фуллеро-пирролидинов **14–26** мало отражается на потенциалах первых двух стадий восстановления [180, 247–250]. Все производные этого ряда принимают первый и второй электроны практически при тех же потенциалах, что и диалкилфуллерены и циклопентановые производные **7**, **8**. Неподделенная электронная пара атома азота более явно проявляется лишь на последующих стадиях восстановления. Причем чем выше заряд фуллереновой сферы, тем сильнее это влияние. При введении положительного заряда в пирролидиновый цикл кватернизацией пирролидинового азота (**27**) адденд становится электроакцептором, и первый пик восстановления становится на 60 мВ положительнее пика  $C_{60}$  [251–253].

Если адденды проявляют электронодонорные свойства, это приводит к дополнительному сдвигу потенциала в отрицательную сторону и результирующий эффект будет выше, чем в случае гидро- и/или алкилфуллеренов. Примером производных фуллерена с ярко выраженными электронодонорными группами являются комплексы металлов нулевой степени окисления ( $ML_x$ ), присоединение которых к фуллереновой сфере одинарной связью или двумя связями с двумя атомами углерода с образованием трехчленного цикла (**28**) смещает потенциал переноса первого электрона на фуллереновую сферу на 220–340 мВ в область отрицательных значений [254, 255]



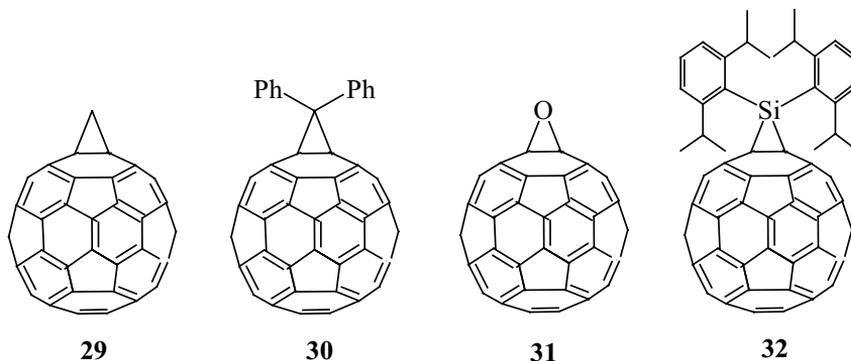
(табл. 1.7). Анион дигидрофуллерепа и дианион фуллерепа формально также можно рассматривать как производные с одной и с двумя наиболее ярко выраженными электронодонорными группами, соответственно. Поэтому совершенно логичен сдвиг потенциалов их восстановления, соответственно, на  $-0,29 \div -0,59$  В (табл. 1.7) [256–258] и  $-1,01$  В относительно фуллерепа. Однако этот сдвиг намного меньше, чем для обычных органических соединений, отрицательно заряженные частицы которых, как правило, далее не восстанавливаются в доступной области потенциалов [265].

Электроноакцепторные группы облегчают ЭВ, и в этом случае два эффекта направлены в противоположные стороны. От их соотношения зависит величина потенциала. Если преобладает эффект снижения сродства к электрону фуллерепа, потенциалы восстановления будут располагаться в интервале между потенциалами восстановления фуллерепа и соответствующих дигидрофуллерепа. Если же доминирует электроноакцеп-

торный эффект вводимого адденда, потенциал восстановления будет ниже, чем для свободного фуллерена, как, например, в случае фторированных фуллеренов [259, 260] (табл. 1.7). Интересно, что если в качестве адденда используется электроноакцепторная молекула самого фуллерена, потенциал такого димерного фуллерена  $C_{120}$  практически равен потенциалу восстановления  $C_{60}$  [261, 262], т.е. в этом случае происходит взаимная компенсация двух эффектов.

Для производных фуллерена  $C_{70}$  закономерности аналогичны, установленным для  $C_{60}$ : гидрофуллерены восстанавливаются труднее, а фторированные производные — легче самого фуллерена  $C_{70}$  [85, 105, 179, 193, 237, 258, 263, 264].

Введение метиленовой группы  $CH_2$  (**29**) затрудняет перенос электронов на фуллереновую сферу на 120 мВ (табл. 1.8) [149], что практически эквивалентно наличию двух метильных групп и других карбоциклов в положениях 1,2 фуллереновой сферы. Иначе говоря, трехчленный цикл метанофуллеренов не участвует в делокализации избыточного отрицательного заряда. В этом процессе принимает участие только  $\pi$ -система фуллереновой сферы. Замена экзо-углеродного атома на кремний (**32**) сдвигает потенциал ЭВ в сторону отрицательных значений, а замена на более электроотрицательные атомы кислорода (**31**) и азота (**33**) — в сторону положительных значений [266, 267].

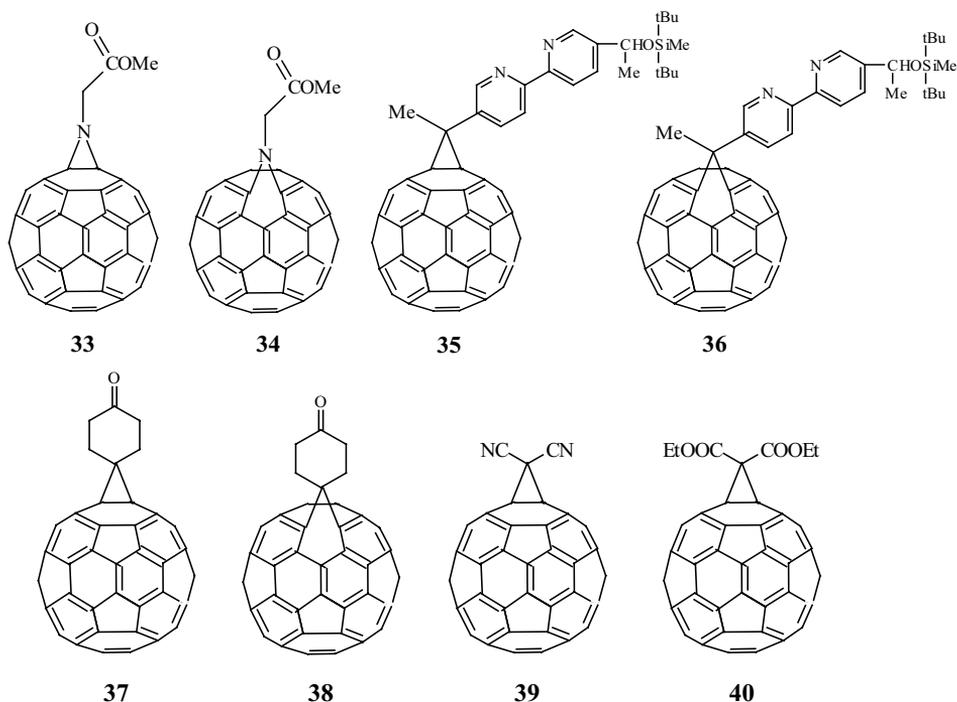


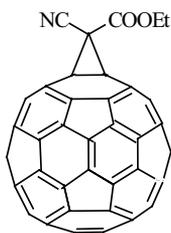
В фуллероидах ([5,6]-открытая структура) число двойных связей на фуллереновой сфере такое же, что и в самом фуллерене. Тем не менее, и в этом случае происходит нарушение системы сопряжения, отражающееся в сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений такого же порядка, что и для метанофуллеренов ([6,6]-закрытая структура). Потенциалы первых двух стадий ЭВ метанофуллеренов **33**, **35**, **37** и фуллероидов **34**, **36**, **38** одинаковы [184, 266, 267]. Некоторые различия становятся заметными лишь на последующих стадиях: интермедиаты фуллероидов восстанавливаются несколько легче метанофуллеренов. Известные [6,6]-открытые изомеры  $C_{60}$  и  $C_{70}$  восстанавливаются легче [6,6]-закрытых изомеров [145–147].

Заместители у экзо-углеродного атома  $C_{61}$  в метанофуллеренах отделены от фуллереновой  $\pi$ -системы, которую можно рассматривать в качестве ре-

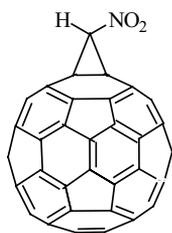
акционного центра при электронном переносе, двумя  $\sigma$ -связями, и поэтому их влияние на потенциалы восстановления соединений **29–49**, **54–57**, **59–72** достаточно слабое, в пределах 200 мВ (табл. 1.8). И только очень сильные электроноакцепторные заместители с избытком компенсируют потерю сродства к электрону за счет нарушения сопряжения  $\pi$ -системы. Такой эффект можно продемонстрировать на примере дицианометано[60]фуллерена **39**, который принимает электрон легче, чем  $C_{60}$  [78]. Все остальные известные к настоящему времени метано[60]фуллерены в целом восстанавливаются при тех же потенциалах или труднее исходного фуллерена [268–272]. Увеличение числа метаногрупп с такими заместителями приводит к дальнейшему сдвигу потенциалов в сторону отрицательных значений (табл. 8, **50–53**, **58**, **74–77**). Для некоторых соединений, в частности фосфорилированных метано[60]фуллеренов в литературе имеется противоречивая информация. Согласно одним данным [104, 105], эти производные восстанавливаются труднее фуллерена на 60–80 мВ, по другим данным [100] — несколько легче.

Малонатные монометанофуллерены, содержащие различные ионофорные группы и их комплексы с ионами металлов, имеют те же электрохимические характеристики, что и метанофуллерен с аддендом Бингеля [167, 140, 274–276]. Свойствами ациклических бисметанофуллеренов обладают и макроциклические бисметанофуллерены, в которых два малонатных фрагмента соединены различными мостиками [277]. С точки зрения создания электрохимических сенсоров на ионы металлов особый интерес представляют макроциклические производные, содержащие в мостике фрагмент краун-эфира [278].

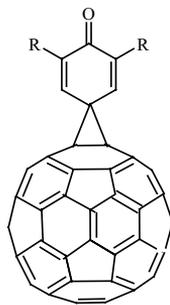




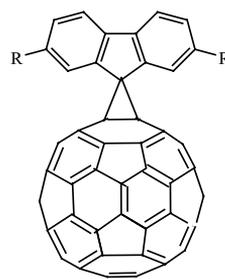
41



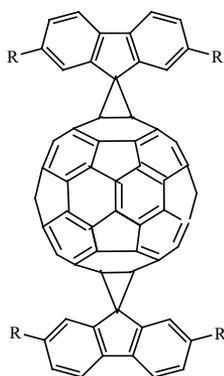
42



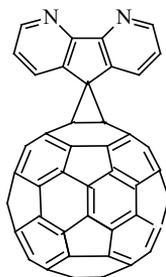
43: R = H  
44: R = t-Bu  
45: R = Me  
46: R = Ph



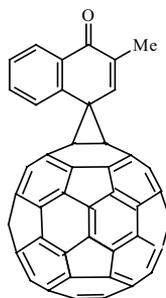
47: R = H  
48: R = NBn<sub>2</sub>  
49: R = NO<sub>2</sub>



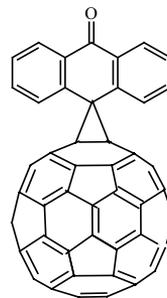
50: R = R' = H  
51: R = R' = NBn<sub>2</sub>  
52: R = R' = NO<sub>2</sub>  
53: R = NBn<sub>2</sub>, R' = NO<sub>2</sub>



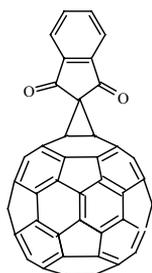
54



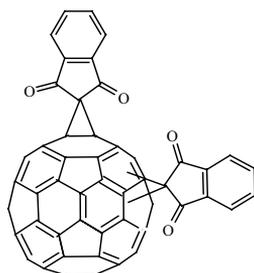
55



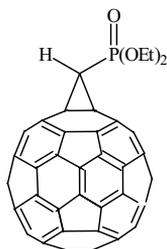
56



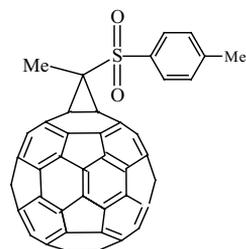
57



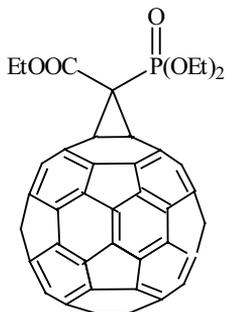
58



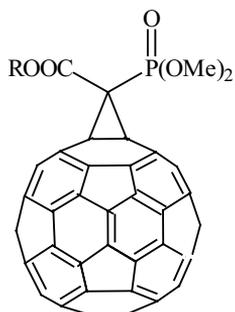
59



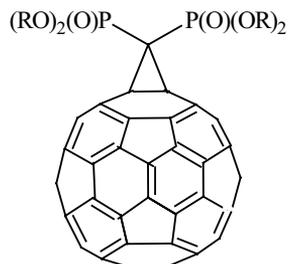
60



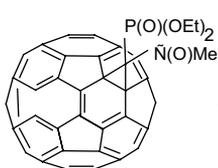
61



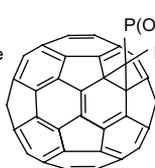
62: R = Me  
63: R = Et  
64: R = Menthyl



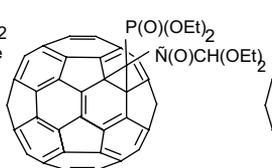
65: R = Et  
66: R = i-Pr



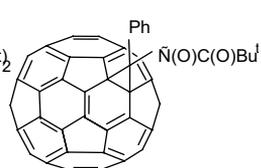
67



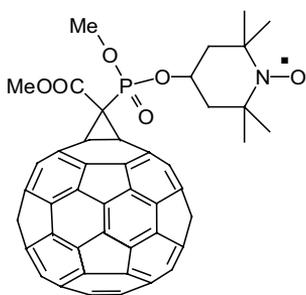
68



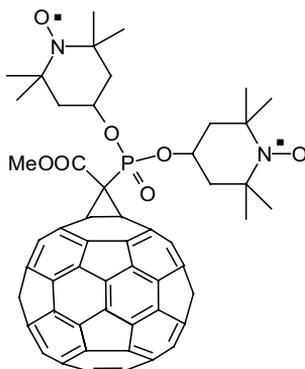
69



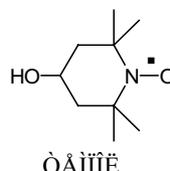
70



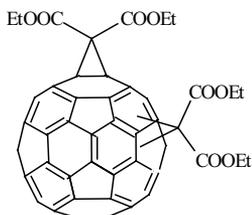
71



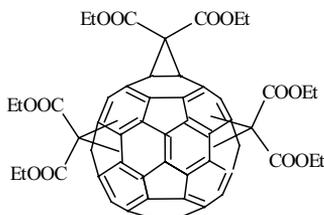
72



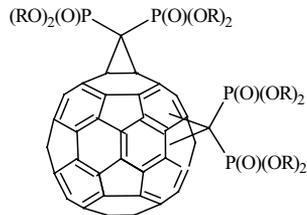
73



74

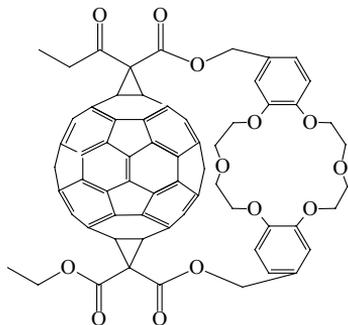


75



76: R = Et  
77: R = i-Pr

Существующие электрохимические сенсоры на ионы металлов основаны на измерении мембранного потенциала [279–282]. При определении щелочных металлов в качестве ионофоров используются краун-эфиры, проявляющие высокую селективность по отношению к определенным ионам. В частности, дибенз-18-краун-6 обладает селективностью в отношении связывания ионов калия. Основываясь на идее образования ионной пары анионных интермедиатов фуллерена с ионами щелочных металлов [183], высказано разумное предположение об облегчении ЭВ фуллереновой сферы при связывании ионов металлов молекулой производного фуллерена [278]. Это открывает путь создания нового типа электрохимических сенсоров на ионы металлов. Для проверки идеи были синтезированы [278] макроциклические и ациклические малонатные бисметанофуллерены, содержащие в адденде фрагмент бенз-18-крауна-6. Макроциклические бисметанофуллерены восстанавливаются так же, что и ациклические малонатные метанофуллерены. В случае ациклического производного комплексообразование с ионами металла не отражается на потенциалах восстановления фуллереновой сферы, однако в случае макроциклического производного **78** комплексообразование с ионами калия облегчает перенос электрона на 90 мВ. Такое различное поведение ациклических и макроциклических производных связано с тем, что в случае макроциклического производного краун-эфирный фрагмент располагается в непосредственной близости от фуллереновой сферы и при комплексообразовании положительно заряженные ионы металла через пространство оказывают влияние на потенциалы восстановления. Ионы калия связываются лучше других ионов металлов, но селективность этого процесса оказалась недостаточной для создания сенсоров. В другом случае они удалены от фуллереновой сферы, и влияние ионов металлов экспериментально не обнаруживается.



78

Метано[70]фуллерены изучены в меньшей степени. Тем не менее, из имеющихся данных следует, что влияние метаногрупп на потенциалы ЭВ той же направленности, что и для  $C_{60}$  [85, 105]. Так, бис(алкоксикарбонил)- и бис(диалкоксифосфорил)-метаногруппы сдвигают потенциал присоединения первого электрона в область отрицательных значений. То же самое происходит при увеличении числа других метаногрупп (табл. 1.8).

Необходимо отметить, что влияние второй метаногруппы в зависимости от ее положения на фуллереновой сфере относительно первой различно, т.е.

региоизомерные бисметанофуллерены восстанавливаются при различных потенциалах. Тонкие эффекты метаногрупп детально исследованы на примере пяти изомеров фосфорилированных бисметанофуллеренов **76**, **77** [108, 273]. По потенциалам ЭВ бисметанофуллерены отчетливо разделяются на две группы, внутри которых различия незначительны. К первой группе относятся *trans-1* и *trans-2* изомеры, а ко второй – все остальные. Соединения первой группы восстанавливаются на  $\approx 50$  мВ легче, чем второй (табл. 8).

Таблица 1.8. Потенциалы полуволн восстановления метано[60]- и метано[70]фуллеренов и фуллероидов<sup>a</sup>

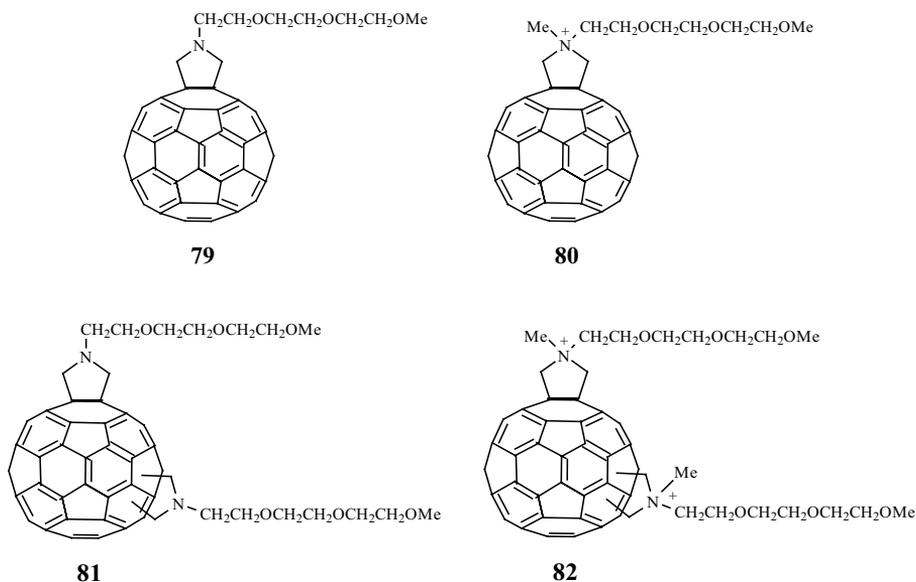
Соединение	Растворитель	-E <sub>1</sub>	-E <sub>2</sub>	-E <sub>3</sub>	-E <sub>4</sub> (-E <sub>5</sub> , -E <sub>6</sub> )	Литература
1	2	3	4	5	6	7
29	ТГФ	0,97	1,55	2,12	2,60	149
30	ТГФ	0,96	1,54	2,09	2,55	265
31	ДХБ	1,08	1,48	1,93		265
32	ДХБ	1,26	1,63	2,18		265
33	ДХБ	1,17	1,53	2,00	2,45	266
34	ДХБ	1,17	1,53	1,99	2,45	266
35	ТГФ <sup>b</sup>	0,95	1,49	2,10	2,57 (2,89, 3,08)	184
36	ТГФ <sup>b</sup>	0,94	1,50	2,05	2,51 (2,89, 3,08)	184
37	ДХБ	1,16	1,55	2,04	2,50	267
38	ДХБ	1,16	1,55	2,01	2,38	267
39	PhMe/ДМФА <sup>a</sup>	0,97				82
40	PhMe/ДМФА <sup>a</sup>	1,16				82
40	PhMe/ДМФА	1,00	1,49	2,00		104
41	PhMe/ДМФА <sup>a</sup>	1,11				82
42	PhMe/ДМФА <sup>a</sup>	1,16				82
43	ДХБ	1,08	1,56			267
43	ДХМ	0,86	1,12	1,52	1,93	98
44	ДХБ	1,10	1,62	2,04		267
45	ДХБ	1,04	1,20	1,60	2,02	267
46	ДХМ	0,83	1,09	1,49	1,92	98
47	ДХБ	1,14	1,50	1,70	2,07	267
48	ДХБ	1,18	1,54	1,92	2,07	267
49	ДХБ	1,07	1,38	1,52	1,94 (2,09, 2,48)	267
50	ДХБ	1,18	1,48	1,62	2,24	267
51	ДХБ	1,25	1,59	2,05	2,31	267
52	ДХБ	1,04	1,35	1,52	1,93 (2,05, 2,44)	267
53	ДХБ	1,15	1,51	1,63	1,89 (2,06, 2,29)	267
54	ДХБ	1,07	1,37	1,57	2,01 (2,39)	267
55	ДХМ	0,95	1,10	1,21	1,49	98
56	ДХМ	1,04	1,38	1,49	1,89	98
57	ДХМ	0,97	1,60	2,02		98
58	ДХМ	0,97	1,34	2,07		98
59	ДХМ	0,96				100
60	ДХМ	0,93				100
61	ДХМ	0,94				100
62	PhMe/ДМФА	1,00	1,49	2,00		104

Таблица 1.8 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
63	PhMe/ДМФА	1,00	1,49	2,01		104
64	PhMe/ДМФА	1,00	1,49	2,02		104
65	ДХМ	0,94				104
65	PhMe/ДМФА	1,01	1,46	1,88	2,37	105
66	PhMe/ДМФА	1,04	1,47	1,87	2,36	105
67	PhMe/ДМФА	0,99	1,42	1,94	2,13 (2,27, 2,40)	46
68	PhMe/ДМФА	1,00	1,43	1,96	2,13 (2,27)	46
69	PhMe/ДМФА	1,00	1,43	1,83	1,94 (2,13)	46
70	PhMe/ДМФА	0,99	1,40	1,69	1,83 (2,21)	46
71	PhMe/ДМФА	0,96	1,40	1,63	1,92 (2,09, 2,37)	81
72	PhMe/ДМФА	0,96	1,42	1,63	1,94 (2,12, 2,37)	81
74-trans-3	PhCN/ДМСО	0,93	1,38			213
74-trans-4	PhCN/ДМСО	0,88	1,32			213
74-trans-2	PhCN/ДМСО	0,92	1,36			213
74-e	PhCN/ДМСО	0,91	1,37			213
75-[e,e,e]	ДХМ	1,32	1,53		2,11 (2,29)	91
75-[tr-3,tr-3,tr-3]	ДХМ	1,29	1,46		2,14 (2,31)	91
75-[e,tr-3,tr-3]	ДХМ	1,25	1,52	1,87	2,12 (2,29)	91
75-[tr-4,tr-3,tr-3]	ДХМ	1,17	1,51	1,87	2,08 (2,30)	91
75-[e,tr-4,tr-3]	ДХМ	1,16	1,52	1,85	2,18	91
75-[tr-4,tr-4,tr-2]	ДХМ	1,16	1,52	1,81	2,16	91
75-[e,tr-4,tr-2]	ДХМ	1,17	1,54	1,82	2,17	91
76-trans-1	ДХБ/ДМФА	1,09	1,53	1,89	2,38	108
76-trans-2	ДХБ/ДМФА	1,08	1,50	1,89	2,38	108
76-trans-3	ДХБ/ДМФА	1,13	1,57	1,89	2,38	108
76-trans-4	ДХБ/ДМФА	1,13	1,56	1,88	2,38	108
76-e	ДХБ/ДМФА	1,14	1,56	1,89	2,37	108
77 trans-1	ДХБ/ДМФА	1,10	1,55	1,89	2,36	273
77-trans-2	ДХБ/ДМФА	1,11	1,59	1,89	2,37	273
77-trans-3	ДХБ/ДМФА	1,14	1,58	1,89	2,38	273
77-trans-4	ДХБ/ДМФА	1,15	1,59	1,88	2,38	273
77-e	ДХБ/ДМФА	1,15	1,59	1,89	2,37	273
C <sub>70</sub> C[P(O)(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	ДХБ/ДМФА	1,04	1,46	1,80	2,26	105
C <sub>70</sub> C(COOEt) <sub>2</sub>	ДХБ	1,05	1,44	1,84	2,02 (2,26)	85
C <sub>70</sub> [C(COOEt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	ДХБ	1,11	1,47	1,88		85
C <sub>70</sub> [C(COOEt) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	ДХБ	1,13	1,52	2,15		85
C <sub>70</sub> [C(COOEt) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	ДХБ	1,19	1,61	2,10		85

\*Потенциалы в вольтах отн. Fc<sup>+</sup>/Fc<sup>0</sup>. Температура (°C): обычно 22±25; -60 (°), -72 (\*).

Электрохимическая реакционная способность этих изомерных бисметанофуллеренов отличается от реакционной способности бисметанофуллеренов с аддендами Бингеля **74**. Для этой группы соединений отмечалась [213] близость потенциалов восстановления *trans*-2 и *e* изомеров (табл. 1.8). В то же время полученный ряд активности полностью согласуется с реакционной способностью бисфуллеропирролидинов **81** и дважды заряженных бисфуллеропирролидиниевых ионов **82** (каждый региоизомер представляет смесь диастереомеров, противоион — иодид-ион) (табл. 1.9). Все это говорит о неслучайности наблюдаемого явления, и оно обусловлено различиями π-системы фуллереновой сферы бисаддуктов.



Согласно квантовохимическим расчетам методами DFT и PM3 [108] различия в потенциалах восстановления моно- и изомерных бисметанофуллеренов обусловлены не различной реорганизацией молекулы и не различными эффектами сольватации полярным растворителем изомеров различной полярности, а различным сродством к электрону этих частиц.

Таблица 1.9. Значения  $E_{1/2}$  восстановления соединений **79–82** в среде ТГФ/0,05 МВu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> на платиновом электроде при 25°C [252].

Соединение	– $E_{1/2}$ , Вольт. нас.к.э.					
C <sub>60</sub>	0,35	0,94	1,50	1,99	2,50	
<b>79</b>	0,44	0,9	1,60	2,10	2,83	
<b>81-trans-1</b>	0,51	1,05	1,76	2,18		
<b>81-trans-2</b>	0,53	1,06	1,85	2,30		
<b>81-trans-3</b>	0,60	1,14	1,84	2,26		
<b>81-trans-4</b>	0,61	1,16	1,74	2,18		
<b>81-e</b>	0,62	1,15	1,85	2,30		
<b>81-cis-3</b>	0,64	1,20	1,76	2,24		
<b>81-cis-2</b>	0,65	1,18	1,85	2,31		
<b>81-cis-1</b>	0,56	1,10	1,84	2,31		
<b>80</b>	0,29	0,79	1,34	1,84	2,66 <sup>a</sup>	3,15 <sup>a</sup>
<b>82-trans-1</b>	0,26	0,67	1,36	1,75	2,42 <sup>a</sup>	
<b>82-trans-2</b>	0,27	0,74	1,53	1,93	2,60 <sup>a</sup>	
<b>82-trans-3</b>	0,34	0,83	1,51	1,94	2,63 <sup>a</sup>	
<b>82-trans-4</b>	0,33	0,83	1,38	1,83	2,67 <sup>a</sup>	
<b>82-e</b>	0,36	0,83	1,60	2,07	2,65 <sup>a</sup>	
<b>82-cis-3</b>	0,38	0,85	1,40	1,84	2,70 <sup>a</sup>	
<b>82-cis-2</b>	0,33	0,84	1,52	1,99	2,67 <sup>a</sup>	
<b>82-cis-1</b>	0,34	0,82	1,52	2,00	2,66 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> Данные, полученные при –60 °С.

Региоизомеры трисметанофуллеренов (табл. 1.8) также проявляют [91] различную реакционную способность. Можно отметить, что в случае трисметанофуллерена **75** наиболее трудно восстанавливается [*e,e,e*]-изомер, тогда как потенциалы для четырех наиболее легко восстанавливающихся изомеров ([*trans-4,trans-3,trans-3*], [*e,trans-4,trans-3*], [*trans-4,trans-4,trans-2*], [*e,trans-4,trans-2*]) практически равны.

**Эндоэдральные производные.** В настоящее время известны различные эндоэдральные фуллерены. Исследованы электрохимические свойства монометаллофуллеренов M@C<sub>82</sub> (M = La, Pr, Ce, Gd, Y, Sm, Yb, Ca) [191, 283–288] (табл. 1.10), Yb@C<sub>2n</sub> (n = 37–42) [286], Ca@C<sub>2n</sub> (n = 38,41,42) [287]; диметаллофуллеренов La<sub>2</sub>@C<sub>2n</sub> (n = 36, 39, 40) [289–291], Ce<sub>2</sub>@C<sub>2n</sub>

( $n = 36, 40$ ) [292,293],  $\text{Sc}_2@C_{82}$  [294]; экзоэдральных производных металлофуллеренов  $M@C_{82}\text{-R}$  ( $M = \text{La, Gd, Y}$ ) [191, 295–301],  $\text{La}_2@C_{2n}\text{-R}$  ( $n = 36, 39, 40$ ) [289–291, 302–304],  $\text{Ce}_2@C_{80}\text{-R}$  [304]; нитридометаллофуллеренов  $M_3N@C_{2n}$  ( $M = \text{Sc, Lu, Tm, Er, Y, Dy, Gd, Nd, Pr, Ce}$ ;  $n = 34, 39\text{--}42, 44, 46, 48$ ) [305–317]; карбидометаллофуллеренов  $M_2C_2@C_{82}$  ( $M = \text{Sc, Er}$ ),  $\text{Sc}_2C_2@C_{80}$  [294,318].

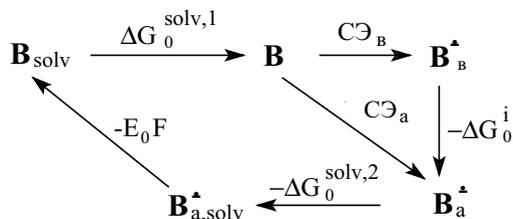
В отличие от экзоэдральных производных, электрохимические свойства которых мало отличаются от немодифицированного фуллерена, включение атома металла внутрь фуллереновой сферы существенно меняет реакционную способность фуллереновой сферы. Исследования методом ЭПР показывают, что металл внутри сферы находится не в виде атома, а в виде катиона [319]. Соответственно и фуллереновая сфера в  $M@C_{2n}$  имеет отрицательный заряд. Таким образом, эндоэдральные металлофуллерены представляют собой новый класс органических солей, которые достаточно хорошо растворимы, относительно стабильны и не способны диссоциировать в растворах. Их ионная природа является причиной отличительных электрохимических свойств эндоэдральных производных фуллерена как окисления, так и на первых стадиях восстановления. Для одной группы металлов ( $\text{La, Ce, Y, Pr, Gd}$ ) металлофуллерен представляет внутреннюю соль радикал-трианиона фуллерена  $M^{3+}@C_{82}^{3-}$ , и для этих металлофуллеренов в *o*-ДХБ регистрируется две ступени окисления и от трех до шести ступеней восстановления (табл.1.10). Реакционным центром при окислении является трижды отрицательно заряженная фуллереновая сфера, а на начальных стадиях восстановления — инкапсулированный ион металла. Другая группа эндоэдральных металлофуллеренов —  $M@C_{2n}$  ( $M = \text{Sm, Yb, Ca}$ ;  $n = 37\text{--}42$ ) — существует в виде соли  $M^{2+}@C_{82}^{2-}$ , и они уже не окисляются в доступной области потенциалов. Диметаллические эндоэдральные фуллерены восстанавливаются легче, а окисляются труднее соответствующих монометаллических производных. Адденды на фуллереновой сфере металлофуллеренов оказывают слабое влияние и той же направленности на потенциалы восстановления и окисления, что и в случае немодифицированных фуллеренов.

Таблица 1.10. Потенциалы полуволн (В, отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}^0$ ) эндодральных металлофуллеренов в среде ДХБ/0,1 МВu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> [135].

Соединение	E <sup>2+/1+</sup>	E <sup>1+/0</sup>	E <sup>0/1-</sup>	E <sup>1-/2-</sup>	E <sup>2-/3-</sup>	E <sup>3-/4-</sup>	E <sup>4-/5-</sup>	E <sup>5-/6-</sup>	Литература
Y@C <sub>82</sub> (C <sub>2v</sub> )	+1,07	+0,10	-0,37	-1,34	-2,22	-2,47			191
La@C <sub>82</sub> (C <sub>2v</sub> )	+1,07	+0,07	-0,42	-1,37	-1,53	-2,26	-2,46		191
La@C <sub>82</sub> (C <sub>s</sub> )	+1,08	-0,07	-0,47	-1,40	-2,01	-2,40			284
Ce@C <sub>82</sub> (C <sub>2v</sub> )	+1,08	+0,08	-0,41	-1,41	-1,53	-1,79	-2,25	-2,50	191
Pr@C <sub>82</sub> (C <sub>2v</sub> )	+1,08	+0,07	-0,39	-1,35	-1,46	-2,21	-2,48		284
Pr@C <sub>82</sub> (C <sub>s</sub> )	+1,07	-0,07	-0,48	-1,39	-1,99				284
Gd@C <sub>82</sub> (C <sub>2v</sub> )	+1,08	+0,09	-0,39	-1,38	-2,22				191
Sm@C <sub>82</sub> (C <sub>2v</sub> )			-0,28	-0,63	-1,52	-1,88	-2,03	-2,32	[ 285]
Yb@C <sub>82</sub> (C <sub>s</sub> )			-0,33	-0,65	-1,58	-1,81			[286]
Yb@C <sub>82</sub> (C <sub>2</sub> )			-0,60	-0,76	-1,33	-1,73			[286]
Yb@C <sub>82</sub> (C <sub>2v</sub> )			-0,33	-0,67	-1,56	-1,90			[286]
Ca@C <sub>82</sub> (C <sub>2</sub> )			-0,59	-0,74	-1,30	-1,70			[287]
Ca@C <sub>82</sub> (II)			-0,95	-0,96	-1,55	-1,90			[287]
C <sub>82</sub> (C <sub>s</sub> )			-0,47	-0,80	-1,42	-1,84			[288]
Yb@C <sub>74</sub> (II)			-0,52	-0,96	-1,55	-1,99			[286]
Yb@C <sub>76</sub> (I)			-0,46	-0,83	-1,46	-1,89			[286]
Yb@C <sub>76</sub> (II)			-0,68	-1,02	-1,59	-2,01			[286]
Yb@C <sub>78</sub>			-0,48	-0,79	-1,46	-1,83			[286]
Yb@C <sub>80</sub>			-0,57	-0,95	-1,55	-1,90			[286]
Yb@C <sub>84</sub> (II)			-0,63	-0,88	-1,26	-1,64			[286]
Yb@C <sub>84</sub> (III)			-0,49	-0,68	-1,57	-1,79			[286]
Yb@C <sub>84</sub> (IV)			-0,46	-0,72	-1,34	-1,54			[286]
Ca@C <sub>76</sub>			-0,61	-0,99	-1,57	-1,97			[287]
Ca@C <sub>84</sub> (II)			-0,64	-0,90	-1,27	-1,65			[287]
La <sub>2</sub> @C <sub>72</sub> (D <sub>2</sub> )	+0,75	+0,24	-0,68	-1,92					[289]
Ce <sub>2</sub> @C <sub>72</sub> (D <sub>2</sub> )	+0,82	+0,18	-0,81	-1,86					[293]
La <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	+0,62	+0,26	-0,40	-1,84	-2,28				[290]
La <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> )	+0,95	+0,56	-0,31	-1,72	-2,13				[291]
Ce <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> )	+0,95	+0,57	-0,39	-1,71					[292]
Sc <sub>2</sub> @C <sub>82</sub> (I)	+0,10	-0,12	-1,26	-1,88					[294]
Sc <sub>2</sub> @C <sub>82</sub> (III)		+0,07	-0,87	-1,29	-1,85				[294]

## 1.5. Соотношение между потенциалами восстановления и средством к электрону

В общем случае связь между потенциалами восстановления и средством к электрону ( $CЭ$ ) можно установить из следующего термодимического цикла [320–322]:



$$E_0F = CЭ_B - \Delta G_0^i + \Delta G_0^{\text{solv},1} - \Delta G_0^{\text{solv},2} = CЭ_a + \Delta \Delta G_0^{\text{solv}} \quad (1)$$

$$CЭ_B - \Delta G_0^i = CЭ_a \quad (2)$$

$$\Delta G_0^{\text{solv},1} - \Delta G_0^{\text{solv},2} = \Delta \Delta G_0^{\text{solv}}, \quad (3)$$

где  $E_0$  — стандартный потенциал восстановления в абсолютной шкале потенциалов, В;  $CЭ_B$  и  $CЭ_a$  — вертикальное и адиабатическое средство к электрону, соответственно, Дж/моль;  $\Delta G_0^i$  — стандартная свободная энергия внутренней реорганизации субстрата (изменение длин связей и углов) при одноэлектронном восстановлении, Дж/моль;  $\Delta G_0^{\text{solv},1}$  и  $\Delta G_0^{\text{solv},2}$  — стандартные свободные энергии сольватации субстрата и его анион-радикала (АР), соответственно, Дж/моль;  $\Delta \Delta G_0^{\text{solv}}$  — разность стандартных свободных энергий сольватации исходного соединения и анион-радикала, Дж/моль.

Из приведенного цикла следует, что  $E_0F$  — это  $CЭ_a$  сольватированной частицы. Если энергетические величины измеряются в электронвольтах, а потенциал в вольтах, их численные значения совпадают и в этом смысле число Фарадея можно опустить:

$$E_0 = CЭ_B - \Delta G_0^i + \Delta G_0^{\text{solv},1} - \Delta G_0^{\text{solv},2} = CЭ_a + \Delta \Delta G_0^{\text{solv}} \quad (4)$$

Если рассматривается перенос первого электрона на молекулу, то  $E_0^{\text{red},1}$  — средство к электрону сольватированной молекулы  $CЭ_a(B_{\text{solv}})$ . В случае второй стадии  $E_0^{\text{red},2}$  — средство к электрону сольватированного анион-радикала  $CЭ_a(B_{\text{solv}}^{\bullet-})$  и т.д. Для фуллеренов регистрируется шесть стадий одноэлектронного переноса, следовательно, из электрохимических измерений можно определить адиабатическое средство к электрону сольватированного фуллерена  $C_{60}$  и всех пяти его анионных частиц. Фуллерены являются высокосопряженными сферическими молекулами, в которых избыточный заряд в высокой степени делокализован и поэтому энергия реорганизации самой молекулы ничтожно мала  $\Delta G_0^i \approx 0$  [323, 324]. Поэтому экспериментально

измеряемые значения СЭ и их моно- и бисаддуктов при любом способе определения можно интерпретировать и как адиабатическое и как вертикальное СЭ.

Величина  $\Delta\Delta G_0^{\text{solv}}$  зависит от природы растворителя и способности молекулы к делокализации избыточной зарядовой и спиновой плотности. Чем труднее соединение восстанавливается или окисляется, тем выше  $\Delta\Delta G_0^{\text{solv}}$ . Например, для процесса одноэлектронного окисления фосфорорганических соединений в MeCN, потенциалы которых варьируются в очень широком диапазоне в 4,35 В, зависимость  $\Delta\Delta G_0^{\text{solv}}$  от вертикального потенциала ионизации ПИ<sub>В</sub> имеет вид [325]:

$$\Delta\Delta G_0^{\text{solv}} = 0,11\text{ПИ}_B + 0,57 \quad (5)$$

Поэтому в корреляциях  $E_0 \sim a\text{СЭ}$  и  $E_0 \sim a\text{ПИ}$  коэффициент  $a < 1$  [325–328].

Экспериментально измеряется не стандартный потенциал  $E_0$  в абсолютной шкале потенциалов, а потенциал полуволны  $E_{1/2}$  относительно какого-то электрода сравнения. Для обратимых процессов электронного переноса связь между этими величинами передается уравнением (6) [178]:

$$E_0 = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{red}} D_{\text{ox}}^{1/2}}{f_{\text{ox}} D_{\text{red}}^{1/2}} + E_{\text{эл.ср.}} \quad (6)$$

где  $f_{\text{red}}$  и  $f_{\text{ox}}$  — коэффициенты активности восстановленной и окисленной форм,  $D_{\text{red}}$  и  $D_{\text{ox}}$  — коэффициенты диффузии восстановленной и окисленной форм,  $E_{\text{эл.ср.}}$  — потенциал электрода сравнения в абсолютной шкале потенциалов. Если и окисленная, и восстановленная формы растворяются, их коэффициенты диффузии и коэффициенты активности отличаются незначительно, логарифмический член мал и уравнение (6) упрощается:

$$E_0 = E_{1/2} + E_{\text{эл.ср.}} \quad (7)$$

Для нормального водородного электрода дается значение  $E_{\text{нвэ}} = 4.48$  В в абсолютной шкале [329], для нас.к.э. — 4,71 В [325], а для Ag/0,01 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN — 5,03 В [325]. Однако при использовании этих электродов сравнения при исследовании фуллеренов в неводных средах появляется дополнительный градиент потенциала на границе электрод сравнения/исследуемый раствор, о чем говорилось выше. По-видимому, с этими проблемами связаны некоторые различия в потенциалах восстановления фуллеренов и их производных, определенных разными исследователями, казалось бы, в одних и тех же экспериментальных условиях. Эти же факторы делают невозможным сопоставление потенциалов в разных средах и точное определение  $E_0$ . В некоторых случаях [330, 331] просто пренебрегают этими скачками потенциала, в других случаях [332] частично решают проблему, используя внутренний стандарт (Fc, C<sub>60</sub>). В любом варианте существует некоторая ошибка в определении абсолютного значения  $E_0$ , постоянная для одной среды, но разная для разных сред.

Для фуллеренов и некоторых производных по соотношению (8)

$$E_{1/2}^{\text{red},1} = \text{СЭ} + \Delta\Delta G_0^{\text{solv}} - 4,71 \quad (8)$$

найдено, что  $\Delta\Delta G_0^{\text{solv}} = 1,76 \pm 0,06$  эВ в растворах ДМФА [330]. Эта величина свободной энергии реорганизации сольватной оболочки меньше, чем для ароматических углеводородов и металлопорфиринов ( $1,99 \pm 0,05$  эВ) и ацетилацетонатов металлов ( $2,19 \pm 0,14$  эВ). А.С. Лобач и В.В. Стрелец показали [242], что для фуллеренов, их производных и ароматических углеводородов существует единая линейная зависимость  $E_{1/2}^{\text{red},1}$ , измеренного в различных средах, от СЭ, которая описывается уравнением (9)

$$E_{1/2}^{\text{red},1}(\text{отн. Fc}^{0/+}) = - (3,04 \pm 0,04) + (0,81 \pm 0,02) \times \text{СЭ} \quad (9)$$

с коэффициентом корреляции  $r = 0,997$ . Угловым коэффициентом  $a = 0,81$  свидетельствует об увеличении  $\Delta\Delta G_0^{\text{solv}}$  с возрастанием  $E_{1/2}^{\text{red},1}$  (уменьшение СЭ). Хотя авторами [242] отмечается, что высокий коэффициент корреляции  $r = 0,997$  получается таким же, если принять  $a = 1$ , нам представляется, что истина находится посередине и для фуллереновых производных  $a = 0,90$ , т.е. имеет значение типичное для других органических и металлоорганических соединений [261–264]. Существование единой корреляции для разных сред (ТГФ, ДХМ, ДМФА, PhMe/ДМФА), по-видимому, означает незначительное различие в скачках потенциала на границе исследуемый раствор/электрод сравнения в разных средах.

Потенциал полуволны окисления ферроцена  $E_{1/2}(\text{Fc}^{0/+}) = +0,15$  В в MeCN [333] и среде ДХБ/ДМФА (3:1 по объему) [332] отн. Ag/0,01 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN, следовательно  $E_{1/2}(\text{Fc}^{0/+}) = +5,18$  В в абсолютной шкале. По уравнению (10)

$$E_0^{\text{red}} = E_{1/2}(\text{отн. Fc}^{0/+}) + 5,18 \quad (10)$$

определено СЭ<sub>а</sub> сольватированных фуллеренов, некоторых метанофуллеренов и их анион-радикалов в среде ДХБ/ДМФА (3:1 по объему)/0,1 M Bu<sub>4</sub>N-BF<sub>4</sub> (табл. 1.11) [332]. Для фуллерена C<sub>60</sub> СЭ = 2,65 эВ, а потенциал полуволны в этой среде  $E_{1/2}(\text{отн. Fc}^{0/+}) = -0,93$  В. По соотношению (11)

$$E_{1/2}(\text{отн. Fc}^{0/+}) = \text{СЭ} + \Delta\Delta G_0^{\text{solv}} - 5,18 \quad (11)$$

получаем  $\Delta\Delta G_0^{\text{solv}} = 1,60$  эВ. Значение несколько меньшее, чем в ДМФА (1,76 эВ), что вполне закономерно, поскольку смешанная среда менее полярная.

Для большинства производных фуллеренов известны потенциалы полуволн, но отсутствуют данные по экспериментальным значениям СЭ и энергий реорганизации сольватной оболочки. Эти значения для некоторых моно- и бисметанофуллеренов оценены [332] по уравнению (12)

$$E_{1/2}(\text{отн. Fc}^{0/+}) = 0,9 \text{ СЭ} - 5,18 + 1,86 \quad (12)$$

$$\Delta\Delta G_0^{\text{solv}} = -0,1 \text{ СЭ} + 1,86 \quad (13)$$

Полученные величины приведены в табл. 1.11. Как видно, СЭ и  $\Delta\Delta G_0^{\text{solv}}$  сольватной оболочки моно- и бисаддуктов фуллерена мало отличаются от соответствующих величин свободного фуллерена.

Таблица 1.11. Адиабатическое сродство к электрону и свободная энергия реорганизации сольватной оболочки при электронном переносе фуллеренов и метанофуллеренов. Растворитель — ДХБ/ДМФА (3:1 по объему).

Соединение	$S\mathcal{E}_a(B_{\text{solv}})$ , эВ	$S\mathcal{E}$ , эВ	$\Delta\Delta G_0^{\text{solv}}$ , эВ	$S\mathcal{E}_a(B^*_{\text{solv}})$ , эВ
C <sub>60</sub>	4,25	2,65	1,60	3,81
C <sub>70</sub>	4,24	2,80	1,44	3,82
<b>40</b>	4,18	2,58	1,60	3,69
<b>62</b>	4,18	2,58	1,60	3,69
<b>63</b>	4,18	2,58	1,60	3,69
<b>64</b>	4,18	2,58	1,60	3,69
<b>65</b>	4,17	2,57	1,60	3,72
<b>66</b>	4,14	2,53	1,61	3,71
<b>67</b>	4,19	2,59	1,60	3,76
<b>68</b>	4,18	2,58	1,60	3,75
<b>69</b>	4,18	2,58	1,60	3,75
<b>70</b>	4,19	2,59	1,60	3,78
<b>71</b>	4,22	2,62	1,60	3,78
<b>72</b>	4,22	2,62	1,60	3,76
<i>76-trans-1</i>	4,09	2,48	1,61	3,65
<i>76-trans-2</i>	4,10	2,49	1,61	3,68
<i>76-trans-3</i>	4,05	2,43	1,62	3,61
<i>76-trans-4</i>	4,05	2,43	1,62	3,62
<i>76-e</i>	4,04	2,42	1,62	3,62
<i>77-trans-1</i>	4,08	2,47	1,61	3,63
<i>77-trans-2</i>	4,07	2,46	1,61	3,59
<i>77-trans-3</i>	4,04	2,42	1,62	3,60
<i>77-trans-4</i>	4,03	2,41	1,62	3,59
<i>77-e</i>	4,03	2,41	1,62	3,59

<sup>a</sup>Для C<sub>60</sub>:  $S\mathcal{E}_a(B2\text{-solv}) = 3,31$  эВ,  $S\mathcal{E}_a(B.3\text{-solv}) = 2,83$  эВ. Для C<sub>70</sub>:  $S\mathcal{E}_a(B2\text{-solv}) = 3,37$  эВ,  $S\mathcal{E}_a(B.3\text{-solv}) = 2,92$  эВ.

## 1.6. Кинетика электрохимического восстановления фуллеренов и метанофуллеренов

Кинетика ЭВ фуллеренов экспериментально исследована в основном на примере фуллерена C<sub>60</sub> с использованием высокоскоростной ЦВА и высокочастотного адмиттанса [197, 201, 334]. Для C<sub>60</sub> в разных средах определены коэффициенты диффузии, энергия активации диффузии [183], стандартные константы скорости  $k_s$  и энергия активации для первых пяти стадий электронного переноса [197, 201, 334]. Полученные значения обобщены в табл. 1.12. Несмотря на некоторые расхождения величин  $k_s$  можно отметить, что фуллерены характеризуются достаточно высокой скоростью электронного

переноса, практически одинаковой для первых четырех стадий. По величине  $k_s$  процессы одноэлектронного переноса для них соответствуют критерию обратимости в стационарных электрохимических методах ( $k_s > 0,024$  см/с) [178].

Таблица 1.12. Кинетические параметры электрохимического восстановления фуллерена  $C_{60}$ , моно- и бисметано[60]фуллеренов.  $T = 298$  К.

Редокс-процесс	Растворитель	$-E_{1/2}$ , В отн. Fe <sup>0/+</sup>	$k_s$ , см/с	$E_{акт}$ , кДж/моль	Литература
$C_{60} + e \rightarrow C_{60}^-$	PhCN	0,92	0,5±0,7	14,3±15,1	197
$C_{60}^- + e \rightarrow C_{60}^{2-}$	PhCN	1,34	0,2		197
$C_{60} + e \rightarrow C_{60}^-$	PhCN	0,92	0,12		199
$C_{60} + e \rightarrow C_{60}^-$	ДХБ	1,11	0,46		199
$C_{60} + e \rightarrow C_{60}^-$	PhMe/MeCN, 5:1	1,03	0,19 <sup>a</sup>	25,6	334
$C_{60}^- + e \rightarrow C_{60}^{2-}$	PhMe/MeCN, 5:1	1,43	0,19 <sup>a</sup>	20,2	334
$C_{60}^{2-} + e \rightarrow C_{60}^{3-}$	PhMe/MeCN, 5:1	1,93	0,19 <sup>a</sup>	20,7	334
$C_{60}^{3-} + e \rightarrow C_{60}^{4-}$	PhMe/MeCN, 5:1	2,42	0,17 <sup>a</sup>	29,3	334
$C_{60}^{4-} + e \rightarrow C_{60}^{5-}$	PhMe/MeCN, 5:1	2,90	0,07 <sup>a</sup>	25,3	334
$C_{60} + e \rightarrow C_{60}^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	0,93	0,79		133
$C_{70} + e \rightarrow C_{70}^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	0,94	0,76		133
$40 + e \rightarrow 40^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	1,00	0,74		133
$62 + e \rightarrow 62^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	1,00	0,74		133
$65 + e \rightarrow 65^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	1,01	0,74		133
$66 + e \rightarrow 66^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	1,04	0,73		133
$67 + e \rightarrow 67^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	0,99	0,74		133
$68 + e \rightarrow 68^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	1,00	0,74		133
$70 + e \rightarrow 70^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	0,99	0,74		133
$71 + e \rightarrow 71^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	-0,96	0,74		133
$76-e + e \rightarrow 76-e^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	1,14	0,72		133
$77-e + e \rightarrow 77-e^-$	ДХБ/ДМФА, 3:1	1,15	0,72		133

<sup>a</sup>  $T = 293$  К.

В работах [320–322] дана эмпирическая зависимость константы скорости  $k_s$  от полной энергии реорганизации реагирующей частицы, которая определяется как разность  $E_0$  и СЭ:

$$k_s = k_0 \exp\left[-\frac{\rho(E_0 - CЭ)}{RT}\right] = 5.8 \exp\left[-\frac{0.032(E_0 - CЭ)}{RT}\right] \quad (14)$$

С использованием значений  $E_0$  и СЭ, приведенных в табл. 1.11, оценены  $k_s$  для фуллеренов, моно- и бисметанофуллеренов (табл. 1.12). Расчетные величины близки к наибольшим экспериментально наблюдаемым значени-

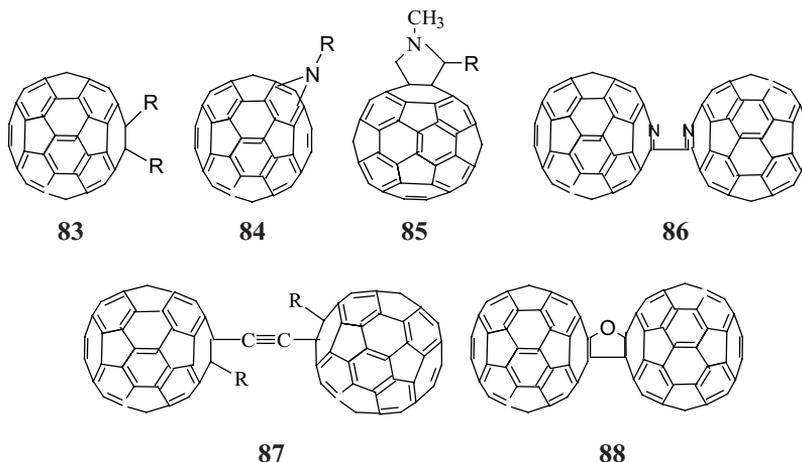
ям. Согласно уравнению (14) равенство значений  $k_s$  означает и равенство разности ( $E_0 - CЭ$ ), что делает возможным определение величин газофазного СЭ анионных интермедиатов фуллеренов:  $CЭ(C_{60}) = 2,65$  эВ,  $CЭ(C_{60}^{\cdot-}) = 2,21$  эВ,  $CЭ(C_{60}^{2-}) = 1,71$  эВ,  $CЭ(C_{60}^{3-}) = 1,23$  эВ.

### 1.7. Фуллерены и их производные в качестве медиаторов в электрохимических превращениях органических и неорганических субстратов

К медиаторам (катализаторам, переносчикам электронов) предъявляются [264] следующие требования: соответствующее субстрату значение редокс-потенциала и обратимость стадии переноса электрона (ПЭ), что предполагает стабильность интермедиатов и высокую скорость ПЭ. Катион-радикалы фуллеренов и их производных нестабильны, поэтому они не могут выступать медиаторами в реакциях окисления.

Устойчивость анионных интермедиатов, образующихся при восстановлении фуллеренов и их производных, определяется зарядом аниона, природой фуллерена и среды, природой и количеством аддендов. В общем случае с увеличением заряда стабильность анионов снижается. При переходе от низших фуллеренов к высшим и с уменьшением числа аддендов устойчивость таких частиц возрастает [335–337].

В апротонных средах анионные частицы фуллеренов и большинства их производных стабильны. Сказанное относится, в частности, к 1,2-дизамещенным фуллеренам **83** [39, 240, 241], метанофуллеренам, не содержащим ярко выраженных электроноакцепторных групп (**29**, **30**, **35**, **59**, **60**) [100, 149, 184, 265], азиридинофуллеренам **84** [144, 338, 339], N-метилфуллеропирролидинам **85** [180, 246, 247, 249, 340, 341], биазафуллеренам **86** [176], димерным фуллеренам, соединенным ацетиленовым мостиком **87** [257] или содержащим тетрагидрофурановый фрагмент **88** [227], и т.д.



Поскольку анионные интермедиаты фуллеренов и их производных стабильны, стадии ПЭ обратимы и характеризуются высокими константами скорости и малыми энергиями реорганизации (табл. 1.11, 1.12). Отсюда вполне естественно их роль в качестве переносчиков электрона (медиаторов) при восстановлении органических соединений, биомолекул и ионов металлов. В отличие от известных органических медиаторов они могут служить переносчиками одного, двух и т. д. (вплоть до шести) электронов. Кроме того, сферическая структура молекул фуллерена делает их идеальными объектами для проверки современных представлений о внешнесферном электронном переносе [342].

В присутствии пространственно затрудненных фенолов анион-радикалы, дианионы и радикал-трианионы  $C_{60}$  и монозамещенных [60]фуллеропирролидинов в среде толуол — ДМФА/0,1  $Me_4NBF_4$  во временной шкале вольтамперных измерений (секунды) не протонируются [180, 249]. Анион-радикалы и дианионы  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и их монометано производных в системе ДХБ–ДМФА (3:1 v/v)/0,1  $MBu_4NBF_4$  за такие времена также не протонируются даже при десятикратном избытке фенола, при этом протонируются только более основные радикал-трианионы [105, 108]. Более сильная уксусная кислота подобные АР также не протонирует, а дианионы протонирует с высокой скоростью с образованием гидрофуллеренов [108]. Эти результаты свидетельствуют о возможности использования АР фуллеренов и их производных в качестве медиаторов в условиях их генерирования не только в апротонных, но и в умеренно протондорных средах, в частности в нейтральных и щелочных водных растворах. Последнее обстоятельство очень важно, поскольку ферменты эффективно функционируют в водных средах, а АР большинства органических переносчиков электрона в этих условиях, как правило, дезактивируются за счет протонирования.

Медиаторные свойства фуллеренов исследованы в основном в реакциях восстановления галогеналканов в апротонных средах [47, 56–62], галогенкарбоновых кислот в водно-органических [63–66] и в биоэлектрокаталитических средах [62, 67–71]. Описано также применение фуллеренов в качестве медиаторов при ЭВ кислорода [72], нитробензола [73], нитритов [74] и никотинадениндинуклеотида ( $NAD^+$ ) [75], при электросинтезе наночастиц металлов [77–80], при электрохимическом окислении аскорбиновой кислоты [343] и восстановленной формы никотинадениндинуклеотида ( $NADH$ ) [344]. Медиаторы либо вводят в раствор, либо иммобилизируют на поверхности электрода в свободном состоянии [62, 72, 73] в виде комплексов с циклодекстринами [65, 67, 68, 71, 343], каликс[*n*]аренами [63, 64, 66, 74, 75] или путем ковалентного связывания [70, 344]. Во всех случаях отмечено функционирование фуллерена в качестве медиатора. Некоторые кинетические данные и исследованные системы представлены в табл. 1.13–1.14.

Таблица 1.13. Значение потенциала катодного пика субстратов ( $E_{\text{red}}$ ), потенциала полувольтны восстановления медиатора ( $E_{1/2}$ ) и константы скорости каталитического восстановления бромидов и вицинальных дибромидов в среде толуол-ацетонитрил (5,4:1).  $T = 295 \text{ K}$  [48]

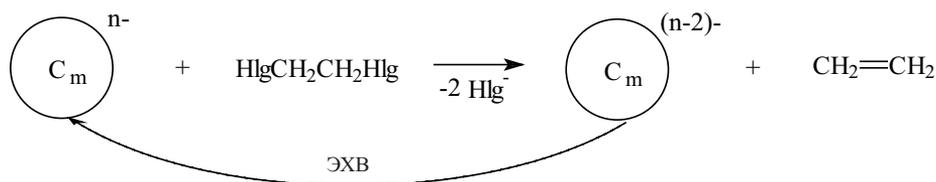
Субстрат ( $E_{\text{red}}$ , В отн. Fc/Fc <sup>+</sup> )	Медиатор (восстан. форма)	$-E_{1/2}$ , В отн. Fc/Fc <sup>+</sup>	$k_{\text{кат}}$ , М <sup>-1</sup> ×с <sup>-1</sup>
1,2-Дибромтетрахлорэтан (-1,41)	C <sub>60</sub> <sup>·-</sup>	0,99	$2,2 \pm 0,1 \times 10^3$
Этил 2,3-дибромпропионат (-1,98)	C <sub>60</sub> <sup>·-</sup>	0,99	0
	C <sub>60</sub> <sup>2-</sup>	1,41	$1,2 \pm 0,1 \times 10^4$
$\alpha, \alpha'$ -Дибром-п-ксилол (-2,05)	C <sub>60</sub> <sup>·-</sup>	0,99	0
	C <sub>60</sub> <sup>2-</sup>	1,41	$22,8 \pm 0,1$
Этил 2-бромпропионат (-2,41)	C <sub>60</sub> <sup>2-</sup>	1,41	0
	C <sub>60</sub> <sup>3-</sup>	1,95	$8,1 \pm 2 \times 10^2$
Этил 2-бромизобутират (-2,56)	C <sub>60</sub> <sup>2-</sup>	1,41	0
	C <sub>60</sub> <sup>3-</sup>	1,95	$4,5 \pm 2 \times 10^4$

Таблица 1.14. Значение потенциала полувольтны восстановления медиатора ( $E_{1/2}$ ) и константы скорости медиаторного восстановления 1,2-дигалогенэтанов в среде бензонитрил/0,1 МВu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.  $T = 295 \text{ K}$

Медиатор (восстан. форма)	$-E_{1/2}$ , В отн. Fc/Fc <sup>+</sup>	$k_{\text{кат}}$ , М <sup>-1</sup> × с <sup>-1</sup>			Литература
		ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	I CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	
C <sub>60</sub> <sup>2-</sup>	1,31	35	160	$2,8 \times 10^5$	58
C <sub>70</sub> <sup>2-</sup>	1,27	2,2	33	$1,1 \times 10^5$	59
C <sub>76</sub> <sup>2-</sup>	1,08	2,1	25	$3,3 \times 10^4$	62
C <sub>78</sub> <sup>2-</sup>	0,92	0	10	$9,8 \times 10^3$	62
C <sub>84</sub> <sup>2-</sup>	0,87	0	0	0	62
C <sub>60</sub> <sup>3-</sup>	1,79	55	320	$9,4 \times 10^5$	58
C <sub>70</sub> <sup>3-</sup>	1,71	3,3	130	$5,1 \times 10^5$	61
C <sub>76</sub> <sup>3-</sup>	1,57	3,2	83	$5,1 \times 10^4$	62
C <sub>78</sub> <sup>3-</sup>	1,29	0	8,9	$1,6 \times 10^4$	62
C <sub>84</sub> <sup>3-</sup>	1,23	0	1,7	$1,9 \times 10^2$	62

При ЭВ галогеналканов (RHlg) медиаторные свойства растворенных фуллеренов изучены в условиях генерирования AP, дианионов и радикал-трианионов [56–62]. Судя по константам скорости, эти частицы являются неэффективными восстановителями. К такому же выводу пришли и авторы [47], исследуя медиаторное ЭВ дигалогенидов более сложного строения (п-бромфениленкарбонилдибромметан, бис(диизопропоксифосфорил)-дибром-метан, дибромбензил, 1,3-дихлорацетон, 2-метил-2-метоксикарбонил-1,1-дихлорциклопропан). Значительно более эффективные медиаторные свойства фуллерен  $C_{60}$  проявляет при восстановлении геминальных дихлорциклопропанов в условиях генерирования тетраанионов [47]. Однако выбор субстратов для исследования медиаторных свойств фуллеренов в этих случаях не совсем удачен, поскольку наряду с электронным переносом происходит функционализация фуллерена и эффективные константы скорости каталитического восстановления  $k_{\text{кат}}$  не отражают истинные медиаторные свойства. Медиаторная способность более строго может быть установлена в реакциях так называемого восстановительного сопряженного элиминирования, в которых продукты ПЭ инертны по отношению к фуллерену. Именно такая реакция (схема 1.1) протекает при восстановлении 1,2-дигалогенэтанов [345]. В этом случае дианионы и радикал-трианионы фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$  являются достаточно эффективными восстановителями, причем скорость реакции закономерно возрастает при переходе от высших фуллеренов к низшим, от дихлор- к дибром- и далее к диодэтанам в соответствии с их редокс-свойствами (табл. 1.15).

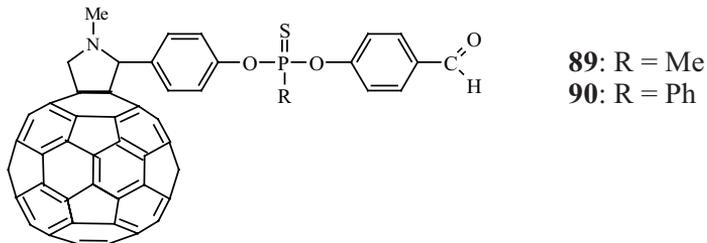
Схема 1.1



$$\begin{array}{l}
 m = 60, 70, 76, 78, 84 \\
 n = 2, 3
 \end{array}$$

Исследования, проведенные в последние годы [7–80], показали высокую медиаторную эффективность фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при потенциалах генерирования их анион-радикалов при электросинтезе наночастиц Ag и Au восстановлением соответственно ионов Ag(I) и Au(I) в неводных и водно-органических двухфазных системах.

Фуллереновая сфера часто служит внутри- и межмолекулярным ПЭ в реакциях ЭВ производных фуллерена. Так, внутримолекулярный ПЭ от радикал-трианиона фуллереновой сферы на тионфосфонатную группу наблюдается при восстановлении фуллеропирролидинов **89**, **90** [346].



Межмолекулярный ПЭ от дианиона фосфорилированного метанофуллерена **62** на нитроксильный радикал ТЕМПОЛ происходит в условиях ЭВ их смеси в среде ДХБ–ДМФА (3:1)/0,1 М  $MV_{14}NBF_4$  [81]. Аналогичный, но уже внутримолекулярный ПЭ имеет место при восстановлении нитроксилсодержащих метанофуллеренов **71**, **72** [71]. Внутримолекулярный диссоциативный ПЭ от фуллереновой сферы на трехчленный цикл реализуется при восстановлении метанофуллеренов с электроноакцепторными заместителями. Более подробно эти реакции будут рассмотрены в последующих разделах.

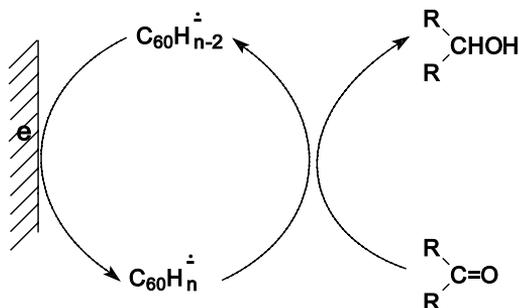
Что касается непосредственного исследования медиаторных свойств производных фуллерена, в литературе мы обнаружили лишь две работы. В одной из них [70] использовалась 1,2-дигидро-1,2-метано[60]фуллеро-61-карбоновая кислота, иммобилизованная на поверхности Au электрода путем ковалентного связывания по амино-группе адсорбированного цистамина, при биоэлектрокаталитическом окислении глюкозы до глюконовой кислоты в присутствии энзима — глюкозооксидазы. В этом процессе метанофуллерен выполняет функцию ПЭ между активной частью энзима (флавинадениндинуклеотид) и электродом, а роль электрохимии сводится к окислению AP метанофуллерена с регенерацией исходного нейтрального состояния. В другой работе [79] 61-бис(аллил)-61-(карбонил)метано[60]фуллерен и N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- $C_{60}$ -[1,2-с]пирролидин при потенциалах генерирования их анион-радикалов применяли для медиаторного электросинтеза НЧ-Au восстановлением Au(I).

В работе [108] высказано предположение о высокой электрокаталитической активности гидрофуллеренов, являющихся С–Н кислотами [236, 239, 347, 348]. При увеличении содержания водорода в молекуле кислотность гидрофуллеренов снижается. Так, для  $C_{60}H_2pK_1 = 4,7$ ,  $pK_2 = 16$  [207, 210], а для  $C_{60}H_{36}pK_1 = 31,3$  [347]. В то же время в условиях ЭВ гидрофуллерены восстанавливаются обратимо с образованием AP [236, 237, 239, 244], которые могут выступать в качестве ПЭ. Более гидрированные производные восстанавливаются при более отрицательных потенциалах.

Таким образом, AP гидрофуллеренов одновременно проявляют свойства доноров электрона и протона, т.е. частиц, необходимых при восстановлении абсолютного большинства органических соединений и малых молекул. Причем растворимость, электронодонорные и протондонорные свойства гидрофуллеренов можно достаточно широко варьировать и тонко регулировать, изменяя природу и число заместителей, в том числе и количество ато-

мов водорода. Это уникальная ситуация не имеет аналогов в органической химии. Если удастся синхронизировать эти два процесса переноса электронов и протонов и совместить их с электрохимическим генерированием гидрофуллеренов и их анион-радикалов, можно реализовать высокоэффективный электрокаталитический процесс восстановления органических соединений и малых молекул (схема 1.2). Вероятно, в этом направлении можно ожидать определенных перспектив.

Схема 1.2

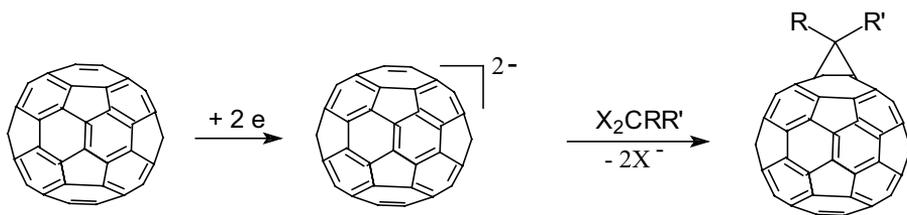


## 1.8. Электросинтез производных фуллерена

Электрохимический синтез производных фуллерена осуществляется функционализацией фуллеренов в процессах восстановления [39–55, 349–353]. Описанные методы электросинтеза неметановых фуллереновых производных предполагают электрохимическое генерирование анионных интермедиатов фуллеренов или их производных и их последующее взаимодействие с галогенсодержащими органическими [39, 42, 349, 350] и металлокомплексными [351–353] соединениями. В частности, реакцией электрохимически генерируемых дианионов фуллеренов и их производных получены диалкил- и диарилфуллерены  $C_{60}R_2$  ( $R = Me, Et, n-Bu, Ph$ ) [39, 350, 351], алкил- и арилгидрофуллерены  $C_{60}RH$  ( $R = Me, Ph$ ) [351], тетраалкил-фуллерены  $C_{60}R_4$  ( $R = Me, n-Bu, CH_2Ph$ ) [42, 350], а также экзоэдральные металлокомплексы  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [351–353]. Анион-радикалы [351] и радикал-трианионы [351] фуллеренов используются в синтетической практике значительно реже. Положительных примеров применения электрохимически генерируемых тетра-, пента- и гексаанионов фуллерена до настоящего времени в литературе не описано. Попытка использовать генерирование тетраанионов для получения диарилфуллеренов была неудачной [351].

Метанофуллерены электрохимически получают, исходя из фуллерена и геминальных дигалогенорганических соединений. Препаративный электросинтез осуществляют двумя способами. По одному метанофуллерены получают в результате двухстадийного процесса: электрохимического генерирования дианиона фуллерена и последующей реакции с гем-дигалогенидами (схема 1.3) [41].

Схема 1.3

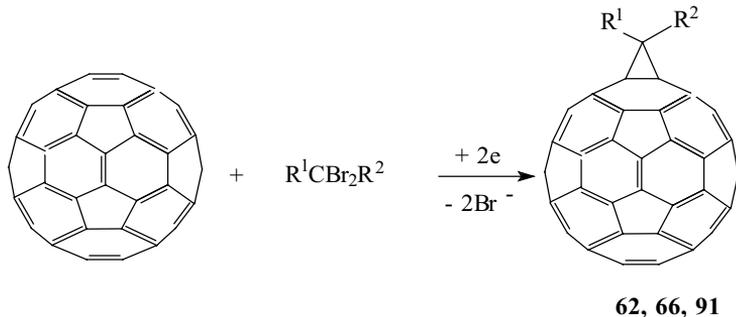


R = H, COOEt; R' = H, COOEt, t-Bu, CN; X = I, Br.

Интересен механизм этого процесса. Одноэлектронный перенос от дианиона фуллерена на дигалогенид приводит к элиминированию галогенид-иона с последующим формированием  $\sigma$ -связи между AP фуллерена и образующимся радикалом. В полученном интермедиате фуллерен выполняет функцию нуклеофила и по  $S_N2$  механизму происходит замыкание трехчленного цикла с элиминированием второго галогенид-иона. Таким образом, фуллерен выполняет функцию как медиатора, так и нуклеофила.

По другому способу метанофуллерены получают одностадийно, проводя ЭВ смеси фуллерена  $C_{60}$  с геминальными дибромидами (схема 1.4) [43, 44, 47].

Схема 1.4



**62:**  $R^1 = P(O)(OMe)_2$ ,  $R^2 = C(O)OMe$ ; **66:**  $R^1 = R^2 = P(O)(OPr^i)_2$

**91:**  $R^1 = H$ ,  $R^2 =$

Метанофуллерены образуются также при ЭВ фуллероидов ([5,6]-открытых структур) в результате изомеризации дианионов (медленно) и радикал-трианионов (быстро) [184, 354, 355] и при восстановлении фуллерена в  $CH_2Cl_2$  за счет взаимодействия радикал-трианионов с растворителем [90, 356]. Однако эти реакции не имеют препаративного значения.

В условиях ЭВ монометанофуллеренов, содержащих карбонильные группы у  $\alpha$ -углеродного атома, получают фуллеродигидрофураны и бисметанофуллерены. Эти реакции будут рассмотрены в разделе 1.9.

Необходимо отметить, что электрохимическим восстановлением  $[\text{Li}^+@C_{60}]\text{X}^-$  ( $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ , бис(трифторметаносульфонил)имид) в *o*-ДХБ в отсутствие фонового электролита получен один из эндоэдральных металлофуллеренов,  $\text{Li}^+@C_{60}^-$  [53,283].

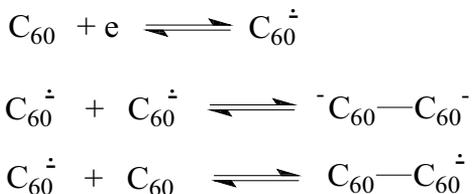
## 1.9. Особенности электрохимических превращений фуллеренов и их производных

Фуллерены и их производные при восстановлении образуют шесть типов анионных интермедиатов: AP, дианионы, радикал-трианионы, тетраанионы, радикал-пентаанионы и гексаанионы, часто характеризующиеся, как отмечалось, достаточно высокой стабильностью. При этом следует учитывать, что речь идет о кратковременной (секунды) стабильности, определяемой методами вольтамперометрии. При более длительных временах интермедиаты всех фуллеренов и их производных вступают в различные реакции. В общем случае при переходе от высших фуллеренов к низшим с увеличением заряда на фуллереновой сфере и числа аддендов реакционная способность анионных интермедиатов возрастает. Эти интермедиаты проявляют свойства основания, нуклеофила и донора электронов, а в случае парамагнитных интермедиатов (AP, радикал-трианионы, радикал-пентаанионы) еще и свойства радикалов. Данные свойства в зависимости от состава среды и температуры определяют их превращения в различных реакциях (сочетания, внутримолекулярной перегруппировки, элиминирования адденда и т.д.). Характер реакций в существенной степени зависит от природы соединения. В данном разделе рассмотрим особенности ЭВ конкретных фуллеренов.

**Фуллерены.** В протонодонорных средах анионные интермедиаты фуллеренов протонируются с образованием гидрофуллеренов [108]. В апротонной среде в условиях ЦВА при пониженной температуре все интермедиаты фуллеренов вполне стабильны, а при препаративном микроэлектролизе при комнатной температуре удается накопить только более устойчивые формы. Анионные частицы от AP до тетрааниона [60]фуллерена в ТГФ и смеси толуола с MeCN, в которых наблюдается шесть ступеней восстановления, вполне стабильны, и их удается накопить при потенциостатическом восстановлении [7, 51, 184]. Однако радикал-пентаанионы и гексаанионы в этих условиях не удается получить в заметных количествах. В  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при длительном электролизе стабильны только AP и дианионы, а радикал-трианионы взаимодействуют с растворителем, образуя смесь моно- и мультиметанофуллеренов [90, 356]. В системе ДХБ/ДМФА, в котором на ЦВА-кривых регистрируется четыре обратимых пика восстановления фуллерена, при длительном электролизе дианионы количественно взаимодействуют с ДХБ с образованием семи не идентифицированных продуктов [47].

Как и AP органических соединений, AP фуллеренов склонны к реакциям димеризации с образованием димерных дианионов и к взаимодействию с исходной молекулой фуллерена с образованием димерного AP, регистри-

руемого методом ЭПР [213, 218–221]. Однако, в отличие от ЭВ многих органических соединений, эти реакции в случае фуллеренов являются обратимыми:



Положение равновесия реакций зависит от природы фуллерена, среды и температуры. В случае  $\text{C}_{60}$  при комнатной температуре равновесие сильно смещено в сторону мономерного АР. Это следует из достаточно высокой интенсивности сигнала АР, получаемого при ЭВ как фуллерена  $\text{C}_{60}$ , так и димера  $\text{C}_{120}$  [250]. Напротив, в случае фуллерена  $\text{C}_{70}$  АР более склонны к димеризации и уже при комнатной температуре регистрируются в основном в димерной форме, и только при температурах выше 340 К обнаруживаются ощутимые количества АР [357].

При восстановлении твердофазного [60]фуллерена, нанесенного на поверхность электрода, в присутствии катионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  или  $\text{K}^+$  многократным сканированием потенциала в режиме генерирования АР и дианионов и их реокисления образуется стабильная редокс-активная пленка, которую авторы [358, 359] идентифицировали как полифуллерен. Предполагается, что полимеризация, инициируемая АР следовых количеств растворенного кислорода, происходит на стадии генерирования дианионов фуллерена и осуществляется по реакции [2+2]-циклоприсоединения. Известно [228], что АР фуллерена взаимодействуют с кислородом как доноры электрона, а дианионы и радикал-трианионы дают кислородные производные. ЭВ эпоксидов фуллерена приводит к  $\text{C}_{60}$  и гетерополимерам типа  $(-\text{C}_{60}-\text{O}-\text{C}_{60}-\text{O}-)_n$  [296, 297]. Такие же полимеры образуются и при восстановлении  $\text{C}_{60}$  в присутствии следовых количеств кислорода [362, 363]. В свете этих данных, а также учитывая склонность к диссоциации анионных интермедиатов димерного фуллерена [260], более вероятным представляется образование не гомо-, а гетерополимера и при восстановлении твердофазного фуллерена [358, 359].

Аналогичные реакции сочетания протекают и в случае производных фуллерена, которые при восстановлении образуют стабильные анионные интермедиаты. На это указывает, в частности, обнаружение димерных АР при ЭВ метанофуллеренов [46, 105, 106, 213] и фуллеропирролидинов [180, 249, 364]. Ниже на этих превращениях подробно останавливаться не будем, акцентируя внимание лишь на специфических реакциях рассматриваемых соединений.

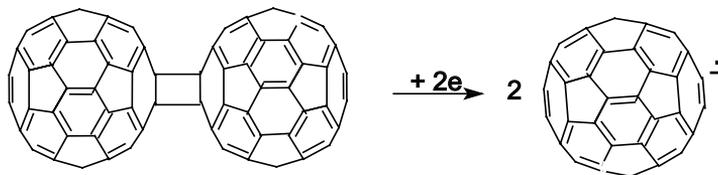
**Дигидрофуллерены и другие ациклические производные.** ЭВ дигидро[60]фуллерена  $\text{C}_{60}\text{H}_2$  изучено в различных апротонных средах [236, 237, 239]. На ЦВА-кривых регистрируются три или четыре пика восстановления в зависимости от состава среды (табл. 1.7). Во всех средах ПЭ сопровождается образованием фуллерена. Этот процесс контролируется кинетически,

поэтому в зависимости от температуры и скорости развертки потенциала обнаруживается на разных стадиях электронного переноса. При малых скоростях развертки потенциала и при комнатной температуре АР  $C_{60}$  появляется уже на первой стадии восстановления. Дигидрофуллерен  $C_{60}H_2$  является достаточно сильной С–Н-кислотой, и  $C_{60}$  в ходе восстановления может образовываться как в результате как электрохимического выделения водорода, так и автопротонирования анионных интермедиатов дигидрофуллерена. Нельзя исключить и параллельное протекание этих реакций в зависимости от материала электрода, потенциала электролиза и температуры. Поэтому простое соединение  $C_{60}H_2$  с точки зрения механизма его ЭВ является сложнейшим объектом, и неудивительно, что его аспекты до сих пор не выяснены.

О превращениях других электрохимически исследованных гидрофуллеренов (табл. 1.7) в литературе не сообщается, но, исходя из характерной для них кислотности, можно предположить те же превращения, что и для дигидрофуллерена. Алкильные производные фуллеренов вполне стабильны в процессах электронного переноса. ЭВ галогенфуллеренов изучено мало, известны только потенциалы восстановления полифторфуллеренов (табл. 1.7), превращения их анионных интермедиатов не описаны.

**Циклоаддукты.** Выше уже говорилось о раскрытии трехчленного цикла в анионных интермедиатах эпоксида фуллерена, приводящего к образованию фуллерена и гетерополимера. ЭВ циклоаддуктов фуллерена  $C_{60}$  с переходными металлами типа  $C_{60}ML_2$  (**28**) сопровождается элиминированием металлического фрагмента [253, 254, 365–368]. Остальные карбо- и гетероциклы в циклоаддуктах фуллеренов более устойчивы. Раскрытие пяти- и шестичленных карбоциклов и элиминирование адденда в анионных интермедиатах [6,6]-закрытых циклоаддуктов фуллерена до настоящего времени не зарегистрировано. Трех- и четырехчленные карбоциклы менее устойчивы и раскрываются при наличии в адденде электроноакцепторных групп. Так, ЭВ димерного фуллерена  $C_{120}$ , имеющего циклобутановый фрагмент, уже на первой стадии приводит к двум анион-радикалам [260] (схема 1.5).

Схема 1.5



**[5,6]-открытые аддукты.** При ЭВ [5,6]-открытых аддуктов **36** и **92** реализуется перегруппировка в термодинамически более стабильные [6,6]-закрытые аддукты (схема 1.6) [184, 354, 355]. Детальные исследования с варьированием скорости развертки потенциала, температуры и моделированием ЦВА-кривых привели авторов [156] к выводу о протекании ЭВ **36** через стадию образования [5,6]-закрытого аддукта **С** (схема 1.7).

Схема 1.6

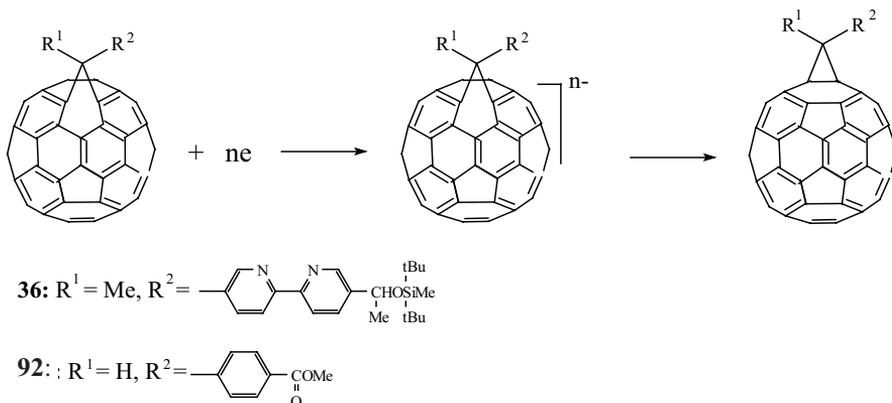
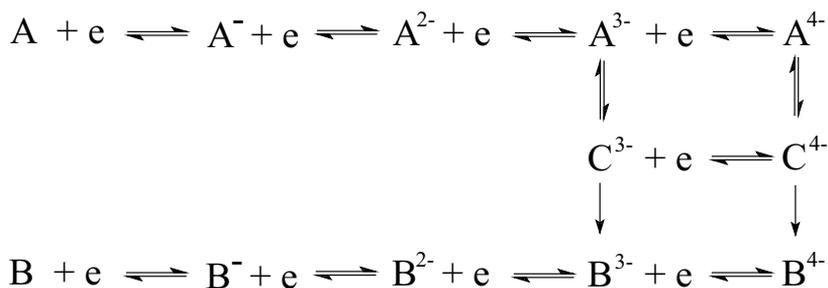


Схема 1.7



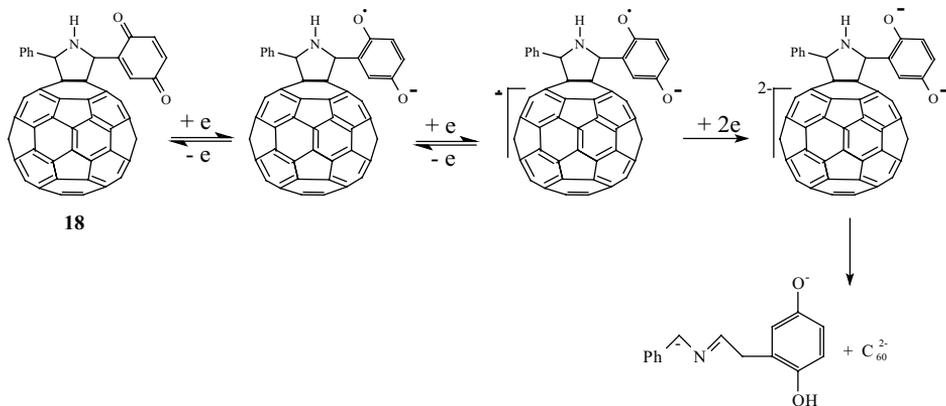
**A** — [5,6]-открытый изомер, **B** — [6,6]- и **C** — [5,6]-закрытые изомеры

При комнатной температуре и малых скоростях развертки потенциала на ЦВА-кривых раздваивается (восстановление **A** и **B**) третий пик восстановления, а при высоких скоростях и пониженной температуре — четвертый пик. На этом основании предполагается, что в первом случае превращения реализуются в радикал-трианионе, а во втором — в тетраанионе. Исходя из многочисленных данных о раскрытии трехчленного цикла при ЭВ метанофуллеренов вполне возможно и иное толкование механизма перегруппировки, отличающееся двумя моментами. Во-первых, появление двойного третьего пика на ЦВА-кривой, когда первичный [5,6]-открытый аддукт восстанавливается легче продукта перегруппировки — [6,6]-закрытого аддукта, означает, что [6,6]-аддукт образуется не на стадии радикал-трианиона, а на стадии образования дианиона. Соответственно, все превращения, отраженные на схеме 1.10, реализуются с участием менее заряженных частиц. Во-вторых, интермедиат **C**, скорее всего, является не [5,6]-закрытым аддуктом, а продуктом расщепления одной из двух связей экзоуглерода с

фуллереновой сферой. Ниже на примере метанофуллеренов будет показано, что такие интермедиаты восстанавливаются в той же области потенциалов, в которой предполагается восстановление интермедиата С.

**Фуллеропирролидины.** Пятичленный цикл в N-алкил-фуллеропирролидинах устойчив в процессах восстановления. Однако в случае N-Н-фуллеропирролидина **18**, содержащего в пирролидиновом цикле бензохиноидный фрагмент, наблюдалось [219] элиминирование адденда при переносе четырех электронов на молекулу: двух на бензохиноидную группу и двух на фуллереновую сферу. Механизм ЭВ, возможно, включает перенос N-Н-протона на дианион бензохинона (схема 1.8).

Схема 1.8



**Метанофуллерены.** К настоящему времени изучено ЭВ моно-, бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и гексакис-метанофуллеренов. Подавляющее большинство экспериментов проведено с производными фуллерена C<sub>60</sub>, но имеются также данные по ЭВ метанопроизводных высших фуллеренов C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>. Среди производных C<sub>60</sub> наибольшее внимание уделено моно- и бис-аддуктам. Из имеющихся данных прослеживаются вполне определенные закономерности в превращениях метанофуллеренов.

Для метанофуллеренов с нейтральными заместителями у экзоуглеродного атома, в частности, H и Ph (**29**, **30**), регистрируются четыре обратимые одноэлектронные стадии ПЭ на фуллереновую сферу. В анион-радикалах, дианионах, радикал-трианионах и тетраанионах этих соединений трехчленный цикл стабилен, и они вступают в те же реакции, что и анионные интермедиаты фуллерена C<sub>60</sub>. Картина ЭВ кардинально меняется при введении в молекулу электроноакцепторных заместителей. Для анионных интермедиатов таких метанофуллеренов наиболее типичен процесс раскрытия трехчленного цикла. Экспериментально зарегистрировано раскрытие цикла в AP, дианионах, радикал-трианионах и тетраанионах. При этом реализуется ряд весьма примечательных превращений: элиминирование адденда (ретроциклопропирование, ретро-реакция Бингеля), перегруппировка в фуллеродигидрофуран, перенос адденда на фуллереновую сферу другой молекулы с образованием бисметанофуллеренов (диспропорционирование), пере-

мещение аддендов по фуллереновой сфере в случае бисметанофуллеренов (изомеризация) или превращения адденда.

Раскрытие трехчленного цикла в АР с последующим элиминированием адденда происходит при ЭВ дициано-, циано(этоксикарбонил)- и нитрометано[60]фуллеренов **39**, **41**, **42** [78], спироаннелированных метано[60]фуллеренов с аддендами флуоренильного **93**, **94** [369], индандионового **57** [98, 369] и хиноидного **43** [98] типов, а также в АР метанофуллеренов, содержащих кето-группу у экзоуглеродного атома **91**, **95**, **96** [46, 369]. АР других изученных монометанофуллеренов более устойчивы и для большинства из них ретро-циклопропанирование (схема 1.9) наблюдали в дианионах (**40**, **56–57**, **59–66**, **71**, **72**) [44, 81, 84, 100, 104–108, 226, 273, 369]. Аналогично протекает процесс ЭВ малонатных монометанопроизводных высших фуллеренов  $C_{70}$  [83],  $C_{76}$  [83],  $C_{2v}-C_{78}$  [86],  $D_2-C_{84}$  [90] и других малонатных монометано[60]фуллеренов с более сложными группами **R** [103]. Во всех случаях фуллерен получается с хорошим выходом. Отмечается [92], что при переходе от низших фуллеренов к высшим стабильность дианионов возрастает и скорость элиминирования снижается. В смешанных бис-аддуктах  $C_{60}$  (*trans*-3) с аддендом Бингеля и вторым аддендом, не склонным к анионидному элиминированию (диарилметано, [1,2] бензено и др.), электролиз при потенциалах второй ступени восстановления приводит к селективному элиминированию адденда Бингеля с образованием моно-аддукта (выход 43–67%) [92]. Для фосфонатного **59** и сульфонового **60** метанофуллеренов АР и дианионы стабильны и ретро-циклопропанирование протекает только при потенциалах генерирования радикал-трианионов [100].

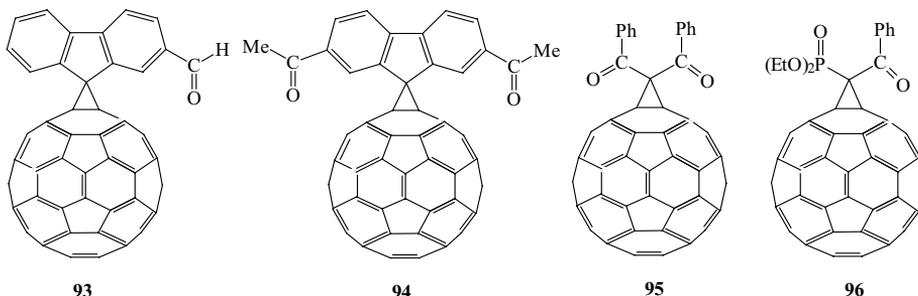
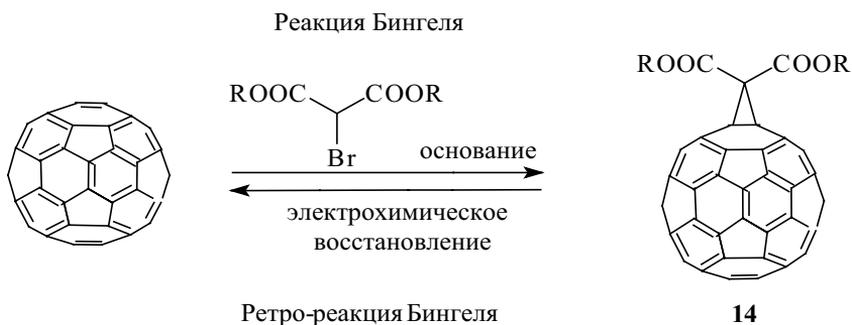


Схема 1.9

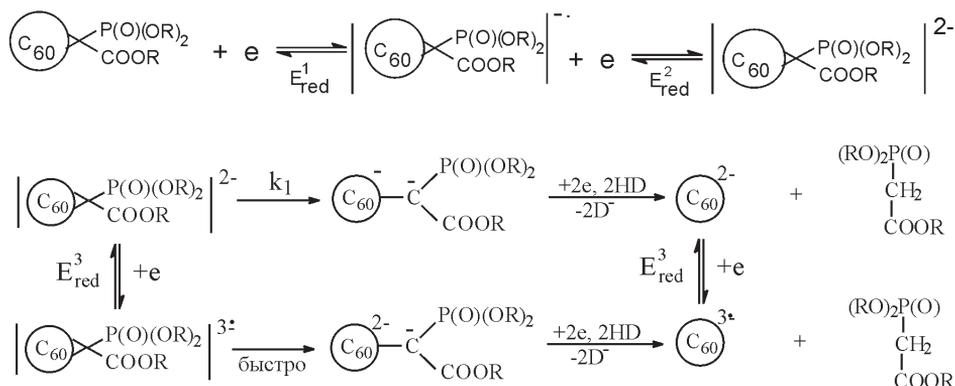


Элиминирование малонатных аддендов происходит не только в монометанофуллеренах, но и в бис-, трис-, тетракис-, пентакис- гексакис-аддуктах [86, 90, 95]. С увеличением числа аддендов элиминирование облегчается. В случае тетракис-, пентакис- и гексакис-аддуктов ретро-циклопропанирование с высокой скоростью реализуется уже на стадии генерирования AP. Электрохимическое элиминирование адденда протекает и в случае изомерных тетрафосфонбисметанофуллеренов **76**, **77** [44, 108, 273], а также и при ЭВ спироаннелированного бисметанофуллерена **58** [94]. Для *trans-4* изомеров **76**, **77** процесс происходит на стадии генерирования AP, для других изомеров — на стадии дианионов. Такое отличительное поведение *trans-4* изомеров связано с существенной ролью стерического фактора в дестабилизации AP.

Поскольку ретро-реакции Бингеля в ряду малонатных метанофуллеренов проходят селективно и с хорошими выходами, малонатную группу можно рассматривать в качестве защитной [92], введение которой и последующее снятие после функционализации фуллерена открывает определенные перспективы в синтезе новых производных фуллерена. Другим синтетическим приложением этой реакции является разделение энантиомеров высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$  [84, 86, 90]. Идея предложенного метода заключается в том, что при реакции рацемической смеси изомеров фуллеренов с хиральным аддендом Бингеля (например, бис[(S)-1-фенилбутил]-2-броммалонат) получаются диастереомерные аддукты, которые разделяют хроматографически. Каждый из них восстанавливают по отдельности и в результате получают энантиомеры высших фуллеренов. Еще лучшей уходящей группой является дифосфонметаногруппа в соединениях **65**, **66**,  $C_{70}C[P(O)(OEt)_2]_2$  [44, 105, 108]. Наличие двух диалкоксифосфорильных групп повышает нуклеофугность адденда. Поскольку эта группа и вводится легче [43, 44, 47, 370], представляется более предпочтительным ее использование в качестве защитной в реакциях функционализации фуллеренов.

Впервые механизм электрохимического ретро-циклопропанирования был предложен для фосфонаткарбоксилатных производных **61–64** и малонатного метанофуллерена **40** [44, 104, 106, 107]. В дианионах этих соединений происходит медленное стадийное расщепление двух C–C-связей фуллереновой оболочки с аддендами в сочетании со стадиями протонирования и переноса двух электронов с элиминированием соответствующих эфиров и образованием дианиона  $C_{60}^{2-}$  (схема 1.10). Из предложенной схемы процесса следует необходимость участия донора протонов для осуществления ретро-реакции Бингеля. Суммарно при потенциалах второй волны потребляются четыре электрона и два протона. С использованием эмпирического соотношения Николсона [371] для ECE процессов были оценены константы скорости  $k_1$  самой медленной стадии раскрытия цикла, которые оказались практически одинаковыми для соединений **40**, **62–64** ( $k_1 = 0,24 - 0,32 \text{ с}^{-1}$ ). Из схемы 1.10 также ясно, что продуктами восстановления являются анионные интермедиаты фуллеренов. Поэтому для их перевода в нейтральное состояние после восстановления всегда проводится и обратное мягкое окисление.

Схема 1.10



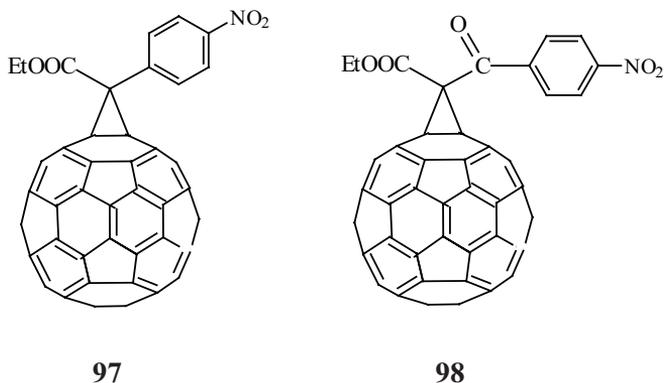
В дальнейшем предложенная схема процесса получила экспериментальное подтверждение. Образование эфиров фосфонуксусной кислоты показано методом ЯМР<sup>31</sup>P при восстановлении метанофуллеренов **71**, **72** [81, 106]. L.Echegoeyen с соавторами [103] провели полный анализ продуктов восстановления флюоресцирующих малонатных метанофуллеренов и обнаружили в продуктах эфиры малоновой кислоты. Эти авторы методом ЦВА в сочетании с теоретическими расчетами детально исследовали [101] механизм ЭВ метанофуллерена **40** в ТГФ на фоне 0,1 МВu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> в строго апротонных условиях и показали, что в дианионах происходит медленное обратимое раскрытие трехчленного цикла. В этих условиях продукт раскрытия цикла не протонируется и фиксируется четкий пик его восстановления, что дает возможность симулирования ЦВА-кривых и определения кинетических параметров. Константа скорости раскрытия цикла в этой среде оказалась в 50 раз меньше, чем в среде толуол–ДМФА (2:1)/0,1 МEt<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> [44] и в 15 раз меньше константы скорости обратного замыкания в цикл.

Ретро-циклопропанирование остальных моно- и мультиметанофуллеренов протекает по аналогичной схеме. Лишь в случае метанофуллеренов **93**, **94** адденды элиминируют также и в виде димеров [369]. Фуллереновая сфера при этом является уходящей (нуклеофугной) группой.

При ЭВ малонатных бис-метанофуллеренов наряду с элиминированием адденда происходит и внутримолекулярная изомеризация метанофуллеренов путем миграции адденда по фуллереновой сфере (walk on the sphere) [86]. В результате реакции получается иное соотношение изомеров по сравнению с химическим синтезом. Так, после одноэлектронного восстановления и реокисления *cis*-2 изомера бисметано[60]фуллерена **74** в продуктах этот изомер уже отсутствует, но получают другие изомеры: *e* (57%), *trans*-3 (31%), *trans*-4 (8%), *cis*-3 (4%). Остальные изомеры (*trans*-1 не исследован) при одноэлектронном восстановлении стабильны. При двухэлектронном восстановлении всех изомеров образуется монOMETANOфуллерен (выход 10–29%) и происходит изомеризация с суммарным выходом изомерных бис-метанофуллеренов 44–61%: *e* 22–26%, *trans*-4 5–10%, *trans*-3 8–12%, *trans*-2

44–53%, *trans*-1 8–12%. В отличие от химического метода синтеза при этом *cis*-2 и *cis*-3 изомеры вообще не получаются, резко возрастает выход *trans*-1 и *trans*-2 изомеров. Это связано с тем, что в условиях химической реакции образование продуктов протекает с кинетическим, а в электрохимической реакции — термодинамическим контролем [86]. Равновесие устанавливается между анионными интермедиатами изомеров и структурами с раскрытым трехчленным циклом. При более глубоком восстановлении и реокислении с 75%-ным выходом выделен фуллерен C<sub>60</sub>. Изомеризация, наряду с элиминированием адденда, наблюдалась и при двухэлектронном ЭВ трис-малонатного аддукта C<sub>60</sub> [91].

При ЭВ индандионового метанофуллерена **57** [97, 98, 369], дикетофлуоренильного **94** [369] и нитрофенилсодержащих **97** и **98** [87] метанофуллеренов наряду с ретро-циклопропанированием наблюдается и диспропорционирование с образованием бисметанофуллеренов. Для **57** и **94** эти процессы протекают при потенциалах генерирования AP, для **97** — радикал-трианиона, а для **98** — тетрааниона.



При ЭВ метанофуллеренов **67–70** элиминирование аддендов не происходит, а наблюдается индуцированная электронным переносом перегруппировка в фуллеродигидрофураны [45, 46]. В случае соединений **69**, **70** перегруппировка протекает в AP по механизму цепной реакции (схема 1.11). Процесс существенно ускоряется при переносе второго электрона на молекулу с образованием дианионов. AP и дианионы соединений **67** и **68** стабильны, и перегруппировка реализуется только в радикал-трианионах.

Электрохимические реакции метанофуллеренов, приводящие к ретро-циклопропанированию, переносу адденда на фуллереновую сферу другой молекулы с образованием бисметанофуллеренов (диспропорционирование), изомеризации и перегруппировке в фуллеродигидрофураны, имеют общие начальные стадии: ПЭ и раскрытие трехчленного цикла. Все эти реакции являются конкурентными процессами стабилизации анионных интермедиатов, в которых адденд связан с фуллереновой сферой одинарной связью. Выше говорилось о реакциях элиминирования, конкурирующих с процессами изомеризации и диспропорционирования. Существуют метано[60] фуллерены, при ЭВ которых реализуется другой, более сложный набор кон-



В случае метанофуллеренов **91, 95, 94**, содержащих кето-группу у экзоуглеродного атома, также наблюдаются [369] сложные конкурентные превращения в ходе ЭВ. Совокупность конкурентных процессов и соотношение между этими превращениями определяются природой соединения, протонодонорностью среды и зарядом фуллереновой сферы (потенциалом электрода, количества пропущенного электричества). Для метанофуллерена **95** наблюдается конкуренция трех реакций: ретро-циклопропанирования, перегруппировки в фуллеродигидрофуран и миграции адденда на фуллереновую сферу другой молекулы. ЭВ при потенциалах первого пика с последующим реокислением более благоприятно для получения фуллеродигидрофурана, а длительный электролиз при потенциалах последующих пиков — для переноса адденда с образованием бисметанофуллеренов и ретро-циклопропанирования. Если препаративное ЭВ проводить в строго апротонной среде при потенциалах первого пика с последующим реокислением интермедиатов, то в основном получается фуллеродигидрофуран по механизму цепной реакции, т.е. ретро-циклопропанирование и диспропорционирование протекают в незначительной степени. Если же ЭВ проводится при более отрицательных потенциалах, то снижается доля перегруппировки и возрастает вклад реакций ретро-циклопропанирования и диспропорционирования. По мере возрастания потенциала, количества пропущенного электричества, времени электролиза и протонодонорности среды возрастает вклад реакции ретро-циклопропанирования и снижается вклад реакции диспропорционирования. Следовательно, имеется и возможность направленного электрохимического превращения метанофуллерена.

В случае соединения **96**, имеющего менее акцепторный адденд, протекают те же конкурентные реакции с тем лишь отличием, что ретро-циклопропанирование происходит в значительно большей степени. Еще большее снижение электроноакцепторных свойств заместителей в адденде (метанофуллерен **91**) сопровождается существенным возрастанием вклада ретро-циклопропанирования и, соответственно, снижением вклада диспропорционирования.

Таким образом, при наличии в адденде электроноакцепторных групп стабильность первичных анионных интермедиатов метанофуллеренов снижается за счет достаточно легкого раскрытия трехчленного цикла при переносе одного, двух или трех электронов на фуллереновую сферу при комнатной температуре. Так, в случае метанофуллеренов **92 – 96** раскрытие трехчленного цикла быстро (или медленно) происходит при потенциалах генерирования AP, т.е. при потенциале  $\approx -1,0$  В отн. Fc/Fc<sup>+</sup>. Такое раскрытие протекает значительно труднее в случае простых циклопропанов и требует более высоких отрицательных потенциалов [367]. Например, ЭВ 1-бензоил-2-фенилциклопропана и 1-бензоил-2,3-диметилциклопропана в ДМФА наблюдается при потенциалах  $-2,27$  и  $-2,54$  В, соответственно [373].

На качественном уровне прослеживается вполне определенная закономерность. Скорость раскрытия трехчленного цикла в метанофуллеренах существенно увеличивается с возрастанием электроноакцепторных свойств заместителей в трехчленном цикле и увеличением заряда на фуллереновой сфере. Если раскрытие происходит в AP, в дианионе эта реакция проходит

со значительно большей скоростью. Соответственно, еще выше скорость реакции в радикал-трианионе и т.д.

Безусловно, отличительное поведение метанофуллеренов связано специфическими свойствами фуллереновой сферы, ее способностью к делокализации неспаренного электрона и отрицательного заряда. Все наблюдаемые факты становятся совершенно логичными и понятными, если представить процесс раскрытия трехчленного цикла как внутримолекулярный диссоциативный ПЭ с фуллереновой сферы на трехчленный цикл. Фуллереновая сфера при этом выполняет функцию как стабилизатора радикала или отрицательного заряда, возникающих при расщеплении связи, так и внутримолекулярного медиатора. Специфика фуллерена проявляется и в образовании фуллеродигидрофуранов, в то время как в случае циклопропилкетонов электрохимическое раскрытие трехчленного цикла не приводит к образованию дигидрофуранов [372]. По-видимому, формирование пятичленных циклов на фуллереновой сфере можно ожидать и при ЭВ метанофуллеренов, содержащих в  $\alpha$ -положении не только С=О группу, но и другие активированные двойные связи (С = С, С = N, N = С, N = N и др.), а также при наличии в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях двух групп, склонных к анионоидному элиминированию.

Ключевыми частицами, определяющими многообразие продуктов электролиза, являются анионные интермедиаты с раскрытым трехчленным циклом. Реакции таких частиц конкурентные, и поэтому выход того или иного продукта зависит не только от природы заместителей, но и от экспериментальных условий (среды, потенциала электрода, количества электричества, температуры).

## Литература

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163. DOI:10.1038/318162a0.
2. Смолин П.Е. Открывая фуллерены // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 3. С. 323–330. DOI:10.3367/UFNr.0168.199803e.0323.
3. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 3. С. 331–342. DOI:10.3367/UFNr.0168.199803f.0331.
4. Кромо Г. Симметрия, космос, звезды и C<sub>60</sub> // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 3. С. 343–358. DOI:10.3367/UFNr.0168.199803g.0343.
5. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354–358. DOI:10.1038/347354a0.
6. Haufler R.E., Conceicao J., Chibante L.P.F., Chai Y., Byrne N.E., Flanagan S., Haley M.M., O'Brien S.C., Pan C., Xiao Z., Billups W.E., Ciufolini M.A., Hauge R.H., Margrave J.L., Wilson L.J., Curl R.F., Smalley R.E. Efficient Production of C<sub>60</sub> (Buckminsterfullerene), C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, and the Solvated Buckide Ion // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. N 24. P. 8634–8636. DOI: 10.1021/j100387a005.
7. Echegoyen L., Diederich F., Echegoyen L.E. // Electrochemistry of Fullerenes / Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology, Edited by Karl M. Kadish and Rodney S. Ruoff. 2000. Lohm Wiley & Sons, Inc. Chapter 1. P. 1.
8. Wudl F. The chemical properties of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) and the birth and infancy of fulleroids // Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. P. 157–161. DOI: 10.1021/ar00015a009.

9. Suzuki T., Maruyama Y., Akasaka T., Ando W., Kobayashi K., Naguse S. Redox Properties of Organofullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 1359–1363. DOI: 10.1021/ja00083a022.
10. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H.M Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C<sub>60</sub> // *Nature*. 1991. V. 350. P. 600–601. DOI: 10.1038/350600a0.
11. Rosseinsky M.J., Ramirez A.P., Glarum S.H., Murphy D.W., Haddon R.C., Hebard A.F., Palstra T.T.M., Kortan A.R., Zahurak S.M., Makhija A.V. Superconductivity at 28 K in Rb<sub>x</sub>C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2830–2832. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2830>.
12. Keltly S.P., Chen C.-C., Lieber C.M. Superconductivity at 30-K in Cesium-doped C<sub>60</sub> // *Nature*. 1991. V. 352. P. 223–225. DOI: 10.1038/352223a0.
13. Chen C.-C., Lieber C.M. Isotope effect and superconductivity in metal-doped C<sub>60</sub> // *Science*. 1993. V. 259. P. 655–658. DOI: 10.1126/science.259.5095.655.
14. Holczer K., Klein O., Huang S.-M., Kaner R.B., Fu K.-J., Whetten R.L., Diederich F. Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding // *Science*. 1991. V. 252. P. 1154–1157. DOI: 10.1126/science.252.5009.1154.
15. Haddon R.C. Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C<sub>60</sub>) // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. P. 127–133. DOI: 10.1021/ar00015a005.
16. Murphy D.W., Rosseinsky M.J., Fleming R.M., Tycko R., Ramirez A.P., Haddon R.C., Siegrist T., Dabbagh G., Tully J.C., Walstedt R.E. Synthesis and characterization of alkali metal fullerenes: A<sub>x</sub>C<sub>60</sub> // *J. Phys. Chem. Solids*. 1992. V. 53. P. 1321–1322. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90230-B.
17. Cuniberti G., Gutierrez R., Fagas G., Grossmann F., Richter K., Schmidt R. Fullerene based devices for molecular electronics // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2002. V.12. P.749–752. DOI: 10.1016/S1386-9477(01)00469-6.
18. Guldi D.M., Illescas B.M., Atienza C.M., Wielopolski M., Martín N. Fullerene for organic electronics // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1587–1597. DOI: 10.1039/B900402P.
19. Maeyoshi Y., Saeki A., Suwa S., Omichi M., Marui M., Asano A., Tsukuda S., Sugimoto M., Kishimura A., Kataoka K., Seki S. Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics. // *Sci. Rep.* 2012. V. 2. P. 600–605. DOI: 10.1038/srep006600.
20. Zhang Y., Murtaza I., Meng H. Development of fullerenes and their derivatives as semiconductors in field-effect transistors: exploring the molecular design // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. P. 3514–3537. DOI: 10.1039/C7TC05079H.
21. Fu K., Kitaygorodskiy A., Sun Ya-P. Fullerene-Centered Macromolecules as Unimolecular Micellar Structures // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 2073–2075. DOI: 10.1021/cm000314l.
22. Quali L., Krasnikov V., Hadziioannou G. Fullerene–Oligophenylenevinylene Hybrids: Synthesis, Electronic Properties, and Incorporation in Photovoltaic Devices // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 7467–7479. DOI: 10.1021/ja9941072.
23. Peeters E., van Hal P.A., Knol J., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C., Janssen R.A.J. Synthesis, Photophysical Properties, and Photovoltaic Devices of Oligo(*p*-phenylene vinylene)-fullerene Dyads // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 10174–10190. DOI: 10.1021/jp001717b.
24. Hoppe H., Sariciftci N.S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. // *J. Mater. Chem.*, 2006, vol. 16, p. 45–61. DOI: 10.1039/b510618b.
25. Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития // *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. С. 242–263.
26. Wang Y., Suna A. Fullerenes in Photoconductive Polymers. Charge Generation and Charge Transport // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 5627–5638. DOI: 10.1021/jp964019t.

27. Ramos A.M., Rispens M.T., van Duren J.K.J., Hummelen J.C., Janssen R.A.J. Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with Pendant Fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 6714–6715. DOI: 10.1021/ja015614y.
28. Bonifazi D., Engerc O., Diederich F. Supramolecular [60]fullerene chemistry on surfaces // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 390–414. DOI: 10.1039/B604308A.
29. Prasad P.N., Williams D.J. // *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*; Wiley, New York. 1991. 320p.
30. Ma B., Riggs J.E., Sun Y.-P. Photophysical and Nonlinear Absorptive Optical Limiting Properties of [60]Fullerene Dimer and Poly[60]fullerene Polymer // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 5999–6009. DOI: 10.1021/jp981715f.
31. Wang S., Huang W., Liang R., Gong Q., Li H., Chen H., Qiang D. Transient Non-linear Optics of Organometallic Fullerene: Research on Iron(III) and Ruthenium(III) Derivatives of C<sub>60</sub> // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 10784–10787. DOI: 10.1021/jp012336g.
32. Prato M. [60]Fullerene chemistry for materials science applications // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1097–1109. DOI: <https://doi.org/10.1039/A700080D>.
33. Tabata Y., Murakami Y., Ikada Y. Photodynamic Effect of Polyethylene Glycol-modified Fullerene on Tumor // *Jpn. J. Cancer Res.* 1997. V. 88. P. 1108–1116. DOI: 10.1111/j.1349-7006.1997.tb00336.x.
34. Nakamura E., Tokuyama H., Yamago S., Shiraki T., Sugiura Y. Biological Activity of Water-Soluble Fullerenes. Structural Dependence of DNA Cleavage, Cytotoxicity, and Enzyme Inhibitory Activities Including HIV-Protease Inhibition // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996. V. 69. P. 2143–2151. DOI: 10.1246/bcsj.69.2143.
35. Vul' A.Ya., Huffman D.R. Fullerene applications: the first steps from dreams to reality // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. C.* 1998. V. 10. P. 37–46.
36. Pilehvar S., De Wael K. Recent Advances in Electrochemical Biosensors Based on Fullerene-C<sub>60</sub> Nano-Structured Platforms // *Biosensors.* 2015. V. 5. P. 712–735. DOI: 10.3390/bios5040712.
37. Afreen S., Muthoosamy K., Manickam S., Hashim U. Functionalized fullerene (C<sub>60</sub>) as a potential nanomediator in the fabrication of highly sensitive biosensors // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 63. P. 354–364. DOI: 10.1016/j.bios.2014.07.044.
38. Yáñez-Sedeño P., Campuzano S., Pingarrón J.M. Fullerenes in Electrochemical Catalytic and Affinity Biosensing: A Review // *C – Journal of Carbon Research.* V. 3. P. 21–38. DOI: 10.3390/c3030021.
39. Caron C., Subramanian R., D'Souza F., Kim J., Kutner W., Jones M.T., Kadish K.M. Selective electrosynthesis of dimethylfullerene [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>60</sub>]: a novel method for the controlled functionalization of fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8505–8506. DOI: 10.1021/ja00071a093.
40. Cliffel D.E., Bard A.J. Electrochemical Studies of the Protonation of C<sub>60</sub><sup>-</sup> and C<sub>60</sub><sup>2-</sup> // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 8140–8143. DOI: 10.1021/j100084a036.
41. Boulas P.L., Zuo Y., Echegoyen L. A new route for the selective synthesis of [6,6]-methanofullerenes. Electrosynthesis of C<sub>61</sub>H<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> and C<sub>61</sub>H<sub>2</sub>HCN // *Chem. Commun.* 1996. P. 1547–1548. DOI: 10.1039/CC9960001547.
42. Kadish K.M., Gao X., Van Caemelbecke E., Suenobu T., Fukuzumi S. Electrosynthesis and Structural Characterization of Two (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>60</sub> Isomers // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 563–570. DOI: 10.1021/ja993029f.
43. Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Nuretdinov I.A. Electrochemical synthesis of a phosphorylated monomethano[60]fullerene // *Mendeleev Commun.* 2003. P. 13–14. DOI: 10.1070/MC2003v013n01ABEH001708.
44. Yanilkin V.V., Morozov V.I., Toropchina A.V., Nastapova N.V., Gubskaya V.P., Berzhnaya L.Sh., Nuretdinov I.A. Electrochemical Synthesis and Transformations of Substi-

tuted Methano[60]fullerenes // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures, 2005. V. 12. P. 221–227. DOI:10.1081/FST-120027160.

45. Yanilkin V.V., Toropchina A.V., Morozov V.I., Nastapova N.V., Gubskaya V.P., Sibgatullina F.G., Azancheev N.M., Efremov Y.Y., Nuretdinov I.A. Chain reaction of methano[60]fullerene transformation into dihydrofullerenofurane initiated by single electron transfer // Mendeleev Commun. 2004. P. 12–14. DOI:10.1070/MC2004v014n01A-BEH001869.

46. Yanilkin V.V., Toropchina A.V., Morozov V.I., Nastapova N.V., Gubskaya V.P., Sibgatullina F.G., Azancheev N.M., Efremov Yu.Ya., Nuretdinov I.A. Transformation of methano[60]fullerenes in dihydrofullerenofuranes induced by electron transfer // Electrochim. Acta, 2004. V. 50. P. 1005–1014. DOI:10.1016/j.electacta.2004.07.042.

47. Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Nastapova N.V., Berezhnaya L.Sh., Ismaev I.E., Efremov Yu.Ya., Nuretdinov I.A. Electrochemical synthesis of carbonyl- and phosphoroyl-containing methano[60]fullerenes // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. P. 2793–2797. DOI:10.1007/s11172-005-0192-9. (Изв.АН. Сер.хим. 2004. С. 2681–2685).

48. Настапова Н.В., Янилкин В.В., Торопчина А.В., Морозов В.И., Губская В.П., Сибгатуллина Ф.Г., Азанчиев Н.М., Ефремов Ю.Я., Нуретдинов И.А. Цепной механизм электрохимической перегруппировки карбонилсодержащих метанофуллеренов в фуллеродигидрофураны // Вестник Харьковского национального университета. № 648. Химия. Вып. 12 (35). Харьков, 2005. С. 326–328

49. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Торопчина А.В., Морозов В.И., Губская В.П., Нуретдинов И.А. Электросинтез и электрохимическое восстановление карбонил- и фосфорилсодержащих производных фуллерена // Вестник Харьковского Национального Университета. № 648. Химия. Вып.12 (35). Харьков, 2005. С. 365–367.

50. Настапова Н.В., Янилкин В.В., Торопчина А.В., Морозов В.И., Губская В.П., Сибгатуллина Ф.Г., Азанчиев Н.М., Ефремов Ю.Я., Нуретдинов И.А. Электрохимическая перегруппировка карбонилсодержащих метанофуллеренов в фуллеродигидрофураны // Вестник национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Сб. научных трудов. Вып. «Химия, химическая технология и экология». Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. С. 110–113.

51. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Торопчина А.В., Морозов В.И., Губская В.П., Нуретдинов И.А. Электросинтез и электрохимические превращения карбонил- и фосфорил-содержащих метанофуллеренов // Вестник национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Сб. научных трудов. Вып. «Химия, химическая технология и экология». Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. С. 170–173.

52. Czichy M., Wagner P., Lapkowski M., Officer D.L. Effect of  $\pi$ -conjugation on electrochemical properties of poly(terthiophene)s 3'-substituted with fullerene C<sub>60</sub> // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 772. P. 103–109. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.009.

53. Ueno H., Aoyagi S., Yamazaki Y., Ohkubo K., Ikuma N., Okada H., Kato T., Matsuo Y., Fukuzumi S., Kokubo K. Electrochemical reduction of cationic Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> to neutral Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub><sup>-</sup>: isolation and characterisation of endohedral [60]fulleride // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 5770–5774. DOI: 10.1039/c6sc01209d.

54. Niu C., Li B., Yin Z.-C., Yang S., Wang G.-W. Electrochemical Benzoylation of [60] Fullerene-Fused Lactones: Unexpected Formation of Ring-Opened Adducts and Their Photovoltaic Performance // Org. Lett. 2019. V. 21. P. 7346–7350. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02635.

55. Yan X.-X., Li B., Lin H.-S., Jin F., Niu C., Liu K.-Q., Wang G.-W., Yang S. Successively Regioselective Electrosynthesis and Electron Transport Property of Stable Multiply Functionalized [60]Fullerene Derivatives // Research. 2020. V. 2020. Article ID 2059190, 9 pages. DOI: 10.34133/2020/2059190.

56. *Fuchigami T., Kasuga M., Konno A.* Electro-organic chemistry of fullerenes. Part 1. Indirect cathodic reduction of *vic*-dihalides and perfluoroalkyl halides using C<sub>60</sub> as mediator. Cyclic voltammetric study and preparative-scale electrolysis // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 411. P. 115–119. DOI:10.1016/0022-0728(96)04583-4.
57. *Huang Y., Wayner D.D.M.* Selective catalytic debromination by C<sub>60</sub> mono-, di-, and trianion // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 367–368. DOI:10.1021/ja00054a065.
58. *D'Souza F., Choi J.-P., Hsick Y.-Y., Skriver K., Kutner W.* Electrocatalytic Reduction of  $\alpha,\omega$ -Diiodoalkanes I(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>I (m = 1–8) by C<sub>60</sub><sup>n-</sup> (n = 1–3) Anions in Solution and at the C<sub>60</sub> Film-Modified Electrodes // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 212–217. DOI:10.1021/jp972606o.
59. *D'Souza F., Choi J.-S., Kutner W.* Catalytic Reduction of  $\alpha,\omega$ -Dihaloalkanes, X(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>X (X = Cl, Br, or I and m = 2–8), by Electrochemically Generated C<sub>70</sub><sup>n-</sup> (n = 2 or 3) in Benzonitrile Solutions // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4247–4252. DOI:10.1021/jp980713s.
60. *D'Souza F., Choi J.-p., Kutner W.* Electrocatalytic Dehalogenation of 1,2-Dihaloethanes by the C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, and C<sub>84</sub> Fullerene Anions: Structure–Reactivity Aspects // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 2892–2896. DOI:10.1021/jp984780y.
61. *Allard E., Riviere L., Delaunay J., Dubois D., Cousseau J.* Chemical generation and reactivity of C<sub>60</sub><sup>2-</sup>. High-yield and regioselective alkylation of [60, I<sub>h</sub>] fullerene // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. P. 7223–7226. DOI:10.1016/S0040-4039(99)01467-7.
62. *Li M.X., Xu M., Li N., Gu Z., Zhou X.* Electrocatalysis of Hemoglobin at C<sub>70</sub>/DDAB Films in an Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 4197–4202. DOI:10.1021/jp013467k.
63. *Liu T., Li M., Li N., Shi Z., Gu Z., Zhou X.* Voltammetric behavior of C<sub>60</sub>-octasodium calix[8]aryloxy octakis-(propane-3-sulphonate) complex and Nafion films // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 2743–2751. DOI:10.1016/S0013-4686(99)00444-2.
64. *Liu T., Li M., Li N., Gu Z., Zhou X.* Electrocatalytic reduction of halogenated acid at electrodes chemically modified with C<sub>60</sub>-octasodium calix[8]aryloxy octakis-(propane-3-sulphonate) complex and Nafion films // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 4457–4465. DOI:10.1016/S0013-4686(00)00501-6.
65. *Li M., Gao Y., Li N., Shi Z., Gu Z., Zhou X.* Electrocatalytic Reduction of Some  $\alpha$ -Halogenated Acids at Electrodes Chemically Modified with the C<sub>60</sub>-( $\gamma$ -Cyclodextrin)<sub>2</sub> Complex and Nafion Films // *Electroanalysis.* 2001. V. 13. P. 1253–1257. DOI:10.1002/1521-4109(200110)13:15<1253::AID-ELAN1253>3.0.CO;2-B.
66. *Luo H., Li N., He W., Shi Z., Gu Z., Zhou X.* The electrochemical behavior of (C<sub>70</sub>)<sub>2</sub>-p-tert-butylcalix[8]arene complex film // *J. Solid State Electrochem.* 1998. V. 2. P. 432–436. DOI: 10.1007/s100080050122.
67. *Li M.-X., Li N.-Q., Gu Z.-N., Zhou X.-H., Sun Y.-L., Wu Y.-Q.* Electrocatalysis by a C<sub>60</sub>- $\gamma$ -cyclodextrin (1 : 2) and nafion chemically modified electrode of hemoglobin // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 356. P. 225–229. DOI:10.1016/S0003-2670(97)00523-0.
68. *Bensasson R.V., Bienvenne E., Dellinger M., Leach S., Seta P.J.* C<sub>60</sub> in Model Biological Systems. A Visible-UV Absorption Study of Solvent-Dependent Parameters and Solute Aggregation // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 3492–3500. DOI:10.1021/j100064a035.
69. *Bartlet P.N., Tebbut P., Whitaker R.G.* Kinetic aspects of the use of modified electrodes and mediators in bioelectrochemistry // *Prog. Reaction Kinetics.* 1991. V. 16. P. 55–155. DOI:10.1002/chin.199205314.
70. *Patolsky F., Tao G., Katz E., Willner I.* C<sub>60</sub>-mediated bioelectrocatalyzed oxidation of glucose with glucose oxidase // *J. Electroanal. Chem.* 1998. V. 454. P. 9–13. DOI:10.1016/S0022-0728(98)00257-5.

71. *Li M.X., Li N.Q., Gu Z.N., Zhou X.H., Sun Y.I., Wu Y.Q.* Electro catalysis of DNA at C<sub>60</sub>: $\gamma$ -Cyclodextrin and Nafion Chemically Modified Electrodes // *Microchem. J.* 1999. V. 61. P. 32–39. DOI:10.1006/mchj.1998.1672.
72. *Shi Z.-L., Mao Y.-P., Tong W., Jin L.T.* Electrochemical behavior of C<sub>60</sub> modified electrode in aqueous solutions // *Chinese J. Chem.* 1994. V. 12. P. 117–122. DOI:10.1002/cjoc.19940120204.
73. *Qian H., Ye J., Jin L.* Study of the Electrochemical Properties of C<sub>60</sub> Modified Carbon Paste Electrode and Its Application for Nitrobenzene Quantitation Based on Electrocatalytic Reduction // *Anal. Lett.* 1997. V. 30. P. 367–381. DOI:10.1080/00032719708002809.
74. *Liu T., Li M.X., Li N.Q., Shi Z.J., Gu Z.N., Zhou X.H.* (C<sub>70</sub>)<sub>2</sub>-p-tert-butylcalix[6] arene complex films on electrodes catalyze the reduction of nitrite ions // *Talanta.* 2000. V. 50. P. 1299–1305. DOI:10.1016/S0039-9140(99)00237-4.
75. *Luo H., Li N., Shi Z., Gu Z., Zhou X.* Electro catalysis of nicotinamide adenine dinucleotide at a (C<sub>70</sub>)<sub>2</sub>-p-tert-butylcalix[8]arene chemically modified electrode // *Microchem. J.* 2000. V. 65. P. 17–22. DOI:10.1016/S0026-265X(00)00007-2.
76. *Sherigara B.S., Kutner W., D'Souza F.* Electro catalytic Properties and Sensor Applications of Fullerenes and Carbon Nanotubes // *Electroanalysis.* 2003. V. 15. P. 753–772. DOI: 10.1002/elan.200390094.
77. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Gubaidullin A.T.* Fullerene Mediated Electrosynthesis of Au/C<sub>60</sub> Nanocomposite // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6. P. M19–M23. DOI:10.1149/2.0011704jss.
78. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Samigulina A.T., Gubaidullin A.T., Ivshin Ya.V., Evtuyugin V.G., Osin Yu.N.* Fullerene-mediated electrosynthesis of Ag–C<sub>60</sub> nanocomposite in a water-organic two-phase system // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 577–579. DOI:10.1016/j.memcom.2017.11.013.
79. *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 C<sub>70</sub> and Some Derivatives of C<sub>60</sub> Fullerene // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6. P. M143–M151. DOI:10.1149/2.0141712jss.
80. *Yanilkin V.V., Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Nastapova N.V., Osin Yu. N.* Fullerene Mediated Electrosynthesis of Silver Nanoparticles in Toluene-DMF // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018. V. 7. P. M55–M62. DOI:10.1149/2.0091804jss.
81. *Gubskaya V.P., Berezhnaya L.S., Yanilkin V.V., Morozov V.I., Nastapova N.V., Efremov Yu.Ya., Nuretdinov I.A.* Phosphorylated methano[60]fullerenes containing nitroxyl radicals: synthesis, structures, and electrochemical behavior // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. P. 1642–1655. DOI: 10.1007/s11172-006-0017-5.] (*Изв.АН. Сер.хим.* 2005. С. 1594–1608).
82. *Keshavarz K.M., Knight B., Haddon R.C., Wudl F.* Linear free energy relation of methanofullerene C<sub>61</sub>-substituents with cyclic voltammetry: Strong electron withdrawal anomaly // *Tetrahedron.* 1996. V. 52. P. 5149–5159. DOI:10.1016/0040-4020(96)00121-4.
83. *Knight B., Martin N., Ohno T., Orti E., Rovira C., Veciana J., Vidol-Gancedo J., Viruela P., Viruela R., Wudl F.* Synthesis and Electrochemistry of Electronegative Spiroannulated Methanofullerenes: Theoretical Underpinning of the Electronic Effect of Addends and a Reductive Cyclopropane Ring-Opening Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 9871–9882. DOI:10.1021/ja962299k.
84. *Kessinger R., Crassous J., Herrmann A., Ruttimann M., Echegoyen L., Diederich F.* Herstellung von enantiomerenreinem C<sub>76</sub> durch Retro-Bingel-Reaktion // *Angew. Chem.* 1998. V. 110. P. 2022–2025. DOI:10.1002/(SICI)1521-3757(19980703)110:13/14<2022::AID-ANGE2022>3.0.CO;2-Q.
85. *Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Gross M., Herrmann A., Ruttimann M., Crassous J., Cardullo F., Echegoyen L., Diederich F.* Redox Characteristics of Covalent Derivatives of

the Higher Fullerenes C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, and C<sub>78</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 7860–7868. DOI:10.1021/ja981334f.

86. *Kessinger R., Gomez-Lopez M., Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Gross M., Echegoyen L., Diederich F.* Walk on the Sphere: Electrochemically Induced Isomerization of C<sub>60</sub> Bis-adducts by Migration of Di(alkoxycarbonyl)methano Bridges // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 8545–8546. DOI:10.1021/ja981387x.

87. *Echegoyen L., Echegoyen L.E.* Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. P. 593–601. DOI:10.1021/ar970138v.

88. *Diekers M., Hirsch A., Pyo S., Rivera J., Echegoyen L.* Synthesis and Electrochemical Properties of New C<sub>60</sub>-Acceptor and -Donor Dyads // *Eur. J. Org. Chem.* 1998. P. 1111–1121. DOI:10.1002/(SICI)1099-0690(199806)1998:6<1111::AID-EJOC1111>3.0.CO;2-B.

89. *Shu L., Pyo S., Rivera J., Echegoyen L.* Synthesis and electrochemical properties of a new C<sub>60</sub>-phenanthroline derivative and its dimeric complex with silver // *Inorg. Chim. Acta.* 1999. V. 292. P. 34–40. DOI:10.1016/S0020-1693(99)00167-X.

90. *Crassous J., Rivera J.A., Fender N.S., Shu L., Echegoyen L., Diederich F.* Chemistry of C<sub>84</sub>: Separation of Three Constitutional Isomers and Optical Resolution of D<sub>2</sub>-C<sub>84</sub> by Using the “Bingel–Retro-Bingel” Strategy // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1999. V. 38. P. 1613–1617. DOI:10.1002/(SICI)1521-3773(19990601)38:11<1613::AID-ANIE1613>3.0.CO;2-M.

91. *Echegoyen L.E., Djojo F.D., Hirsch A., Echegoyen L.* Electrochemical Studies of Seven Regioisomers of Tris[di(ethoxycarbonyl)methano][60]fullerene: Umpolung of Regiochemistry in Retro-Bingel Reactions and Walk-on-the-Sphere Rearrangements // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. P. 4994–5000. DOI:10.1021/jo000524h.

92. *Kessinger R., Fender N.S., Echegoyen L.E., Thilgen C., Echegoyen L., Diederich F.* Selective Electrolytic Removal of Bis(alkoxycarbonyl)methano Addends from C<sub>60</sub> Bis-adducts and Electrochemical Stability of C<sub>70</sub> Derivatives // *Chem. Eur. J.* 2000. V. 6. P. 2184–2192. DOI:10.1002/1521-3765(20000616)6:12<2184::AID-CHEM2184>3.0.CO;2-6.

93. *Moonen N.N.P., Thilgen C., Echegoyen L., Diederich F.* The chemical retro-Bingel reaction: selective removal of bis(alkoxycarbonyl)methano addends from C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> with amalgamated magnesium // *Chem. Commun.* 2000. P. 335–336. DOI:10.1039/A909704J.

94. *Beulen M.W.J., Echegoyen L., Rivera J.A., Herranz M.A., Martin-Domenech A., Martin N.* Adduct removal from methanofullerenes via reductive electrochemistry // *Chem. Commun.* 2000. P. 917–918. DOI:10.1039/B001428L.

95. *Fender N.S., Nuber B., Schuster D.I., Wilson S.R., Echegoyen L.* Preparation of [60]fullerene tris-malonate adducts by addend removal from higher adducts via the electrochemical retro-Bingel reaction // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 2000. P. 1924–1928. DOI:10.1039/B002458I.

96. *Herranz M.A., Rivera J.A., Alvarado R.J., Martin N., Thilgen C., Diederich F., Echegoyen L.* Chemical retro-cyclopropanation reactions in methanofullerenes: effect of the 18-crown-6 moiety // *J. Supramol. Chem.* 2001. V. 1. P. 299–303. DOI:10.1016/S1472-7862(02)00075-8.

97. *Beulen M.W.J., Rivera J.A., Herranz M.A., Martin-Domenech A., Martin N., Echegoyen L.* Reductive electrolysis of [60]fullerene mono-methanoadducts in THF leads to the formation of bis-adducts in high yields // *Chem. Commun.* 2001. P. 407–408. DOI:10.1039/B008769F.

98. *Beulen M.W.J., Rivera J.A., Herranz M.A., Illescas B., Martin N., Echegoyen L.* Reductive Electrochemistry of Spiromethanofullerenes // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. P. 4393–4398. DOI:10.1021/jo010297z.

99. *Beulen M.W.J., Rivera J.A., Herranz M.A., Diaz M.C., Illescas B.M., Martin N., Echegoyen L.* Electroreductive retro-cyclopropanation reactions of nitrophenyl-methanofullerene derivatives // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 2048–2053. DOI:10.1039/B202040H.

100. *Ocafrain M., Herranz M.A., Marx L., Thilgen C., Diederich F., Echegoyen L.* Evidence for the Formation of Singly Bonded Dimers During the Reductive Electrochemistry of Methanofullerenes // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. P. 4811–4819. DOI:10.1002/chem.200304935.

101. *Carano M., Echegoyen L.* Mechanisms of Electrochemically-Induced Retro-Cyclopropanation Reactions of Fullerene Derivatives Using Digital Simulations // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. P. 1974–1981. DOI:10.1002/chem.200204407.

102. *Herranz M.A., Diederich F., Echegoyen L.* Electrochemically Induced Retro-Cyclopropanation Reactions // *Eur. J. Org. Chem.* 2004. P. 2299–2316. DOI:10.1002/ejoc.200300741.

103. *Herranz M.A., Cox C.T., Echegoyen L.* Retrocyclopropanation Reactions of Fullerenes: Complete Product Analyses // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. P. 5009–5012. DOI:10.1021/jo034102u.

104. *Nuretdinov I.A., Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Maksimiyuk N.I., Berezhnaya L.Sh.* Electrochemical reduction of some methanofullerenes. On the mechanism of the retro-Bingel reaction // *Russ. Chem. Bull.* 2000. V. 49. P. 427–430. DOI:10.1007/BF02494770. (Изв. АН.Сер. хим. 2000. С. 426–429).

105. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Gubskaya V.P., Morozov V.I., Berezhnaya L.Sh., Nuretdinov I.A.* Retro-Bingel reaction in the electrochemical reduction of bis(dialkoxyphosphoryl)methanofullerenes // *Russ. Chem. Bul., Int. Ed.* 2002. V. 51. P. 72–77. DOI:10.1023/A:1015005628871. (Изв.АН.Сер. хим. 2002. С. 70–75).

106. *Nuretdinov I.A., Morozov V.I., Gubskaya V.P., Yanilkin V.V., Berezhnaya L.Sh., Il'yasov A.V.* ESR parameters and transformations of the products of reduction of methanofullerenes. // *Russ. Chem. Bul., Int. Ed.* 2002. V. 51. P. 813–816. DOI: 10.1023/A:1016028732548. (Изв.АН. Сер. хим. 2002. С. 750–753).

107. *Нуретдинов И.А., Губская В.П., Янилкин В.В., Зверев В.В.* Направленный синтез новых производных фуллерена // Юбилейный сборник избранных трудов членов Академии наук Республики Татарстан. Отделение химии и химической технологии, ФЭН, Казань. 2002. С. 109–136.

108. *Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Morozov V.I., Nastapova N.V., Zverev V.V., Berdnikov E.A., Nuretdinov I.A.* Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives // *Russ. J. Electrochem.* 2003. V. 39. P. 1147–1165. DOI:10.1023/B:RUEL.0000003442.51938.5f. (Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 1285–1303).

109. *Mirkin C.A., Caldwell W.B.* Thin film, fullerene-based materials // *Tetrahedron.* 1996. V. 52. P. 5113–5130. DOI:10.1016/0040-4020(96)00118-4.

110. *Chlistunov J., Cliffel D., Bard A.J.* Electrochemistry of fullerene films // *Thin Solid Films.* 1995. V. 257. P. 166–184. DOI:10.1016/0040-6090(94)05703-6.

111. *Caldwell W.B., Chen K., Mirkin C.A., Babinec S.J.* Self-assembled monolayer films of fullerene C60 on cysteamine-modified gold // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 1945–1947. DOI:10.1021/la00032a002.

112. *Shi X., Caldwell W.B., Chen K., Mirkin C.A.* A well-defined surface-confined fullerene: monolayer self-assembly on Au(111) // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 11598–11599. DOI:10.1021/ja00104a062.

113. *Arias F., Godinez L.A., Wilson S.R., Kaifer A.E., Echegoyen L.* Interfacial Hydrogen Bonding. Self-Assembly of a Monolayer of a Fullerene–Crown Ether Derivative on Gold Surfaces Derivatized with an Ammonium-Terminated Alkanethiolate // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 6086–6087. DOI:10.1021/ja960445g.

114. *Dominguez O., Echegoyen L., Cunha F., Tao N.* Self-Assembled Fullerene-Derivative Monolayers on a Gold Substrate Using Phenanthroline-Au Interactions // *Langmuir*. 1998. V. 14. P. 821–824. DOI:10.1021/la9709498.
115. *Nakanishi T., Ohwaki H., Tanaka H., Murakami H., Sagara T., Nakashima N.* Electrochemical and Chemical Reduction of Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Embedded in Cast Films of Artificial Lipids in Aqueous Media // *J. Phys. Chem. B*. V. 108. P. 7754–7762. DOI: 10.1021/jp049364u.
116. *Song F., Echegoyen L.* In Situ Spectroelectrochemistry and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Characterization of C<sub>60</sub> Embedded in a Tetraoctylammonium Bromide Film in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. B*. V. 107. P. 5844–5850. DOI: 10.1021/jp0278420.
117. *Gol'dshleger, N.F., Lapshin, A.N., Yudanova, E.I., Alpatova, N.M. and Ovsyannikova, E.V.* Electrochemical and chemical reduction of pyridyl-substituted pyrrolidinofullerenes // *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. P. 16–21. DOI: 10.1134/S1023193506010034. (Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 19–24).
118. *Alpatova N.M., Gol'dshleger N.F., Ovsyannikova E.V.* Electrochemistry of fullerenes immobilized on the electrodes // *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. P. 78–90. DOI: 10.1134/S1023193508010126. (Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 85–98).
119. *Gol'dshleger N.F., Ovsyannikova E.V., Goryachev A.E., Troshin P.A., Alpatova N.M.* Electrochemistry of Methanofullerenes Embedded in Hydrophobic Ammonium Cation Films // *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, Vol. 49, No. 4, pp. 324–335. DOI:10.1134/S102319351304006X. (Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 367–379).
120. *Goldshleger N.F., Shestakov A.F., Ovsyannikova E.V., Alpatova N.M.* The formation and functioning of electroactive coatings based on fullerenes and their derivatives. The role of Non-covalent interactions // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. P. 815–835. DOI: 10.1070/RC2008v077n09ABEH003877. (Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 870–891).
121. *Gol'dshleger N.F., Ovsyannikova E.V., Troshin P.A., Alpatova N.M.* Effect of addends in C<sub>60</sub> derivatives on the electrochemical behavior of the compounds in salt matrices of artificial lipids // *Russ. J. Electrochem.* 2010. V. 46. P. 588–593. DOI: 10.1134/S1023193510050149. (Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 623–628).
122. *Nakai H., Ito S., Fujihara H.* Electrochemical Properties of Redox-active Tetraethiafulvalene and Fullerene C<sub>60</sub>-functionalized Gold Nanoparticles, and Their Nanocomposite Films-modified Electrodes // *J. Jap. Soc. Col. Mat.* 2005. V. 78. P. 507–513. DOI: 10.4011/shikizai1937.78.507.
123. *Sood P., Kim K.C., Jang S.S.* Electrochemical Properties of Boron-Doped Fullerene Derivatives for Lithium-Ion Battery Applications // *ChemPhysChem*. 2018. V. 19. P. 753–758. DOI: 10.1002/cphc.201701171.
124. *Bhavani K. S., Anusha T., Brahman P.K.* Fabrication and characterization of gold nanoparticles and fullerene-C<sub>60</sub> nanocomposite film at glassy carbon electrode as potential electro-catalyst towards the methanol oxidation // *Int. J. Hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 25863–25873. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.005.
125. *Ceron M.R., Zhan C., Campbell P.G., Freyman M., Santoyo C., Echegoyen L.A., Wood B.C., Biener J., Pham T.A., Biener M.M.* Integration of Fullerenes as Electron-Acceptors in 3D Graphene Networks: Enhanced Charge Transfer and Stability Through Molecular Design // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019. V. 11. P. 28818–28822. DOI: 10.1021/acsmi.9b06681.
126. *Yong V., Hahn T.* Synergistic Effect of Fullerene-Capped Gold Nanoparticles on Graphene Electrochemical Supercapacitors // *Adv. Nanoparticles*. 2013. V. 2. P. 1–5. DOI: 10.4236/anp.2013.21001.

127. *Hasanzadeh A., Khataee A., Zarei M., Zhang Y.* Two-electron oxygen reduction on fullerene C<sub>60</sub>-carbon nanotubes covalent hybrid as a metal-free electrocatalyst // *Sci. Rep.* 22019. V. 9. P. 13780–13793. DOI: 10.1038/s41598-019-50155-7.
128. *Saito J., Akiyama T., Suzuki A., Oku T.* Fabrication and electrochemical properties of insoluble fullerene-diamine adduct thin-films as buffer layer by alternate immersion process // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1807. P. 020017-1– 020017-6. DOI:10.1063/1.4974799.
129. *Chang, C.-L.; Hu, C.-W.; Tseng, C.-Y.; Chuang, C.-N.; Ho, K.-C.; Leung, M.-K.* Ambipolar freestanding triphenylamine/fullerene thin-film by electrochemical deposition and its read-writable properties by electrochemical treatments // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 116. P. 69–77. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.005.
130. *Reed C.A., Bolskar R. D.* Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1075–1120. DOI:10.1021/cr980017o.
131. В кн. «Фуллерены» / Л.Н.Сидоров, М.А. Юровская и др. М.: Экзамен, 2004. 688 с.
132. *Синяшин О.Г., Романова И.П.* Органические акцепторы на основе производных [60] фуллерена // *Вестник РФФИ*. 2004. С. 29–65.
133. *Янилкин В.В.* // *Электрохимия фуллеренов / Электрохимия органических соединений в начале XXI века*. Под ред. В.П. Гультия, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. М.: Компания «Спутник», 2008. С. 178.
134. *Echegoyen L., Melin F., Chaur M.N.* // *Endohedral Fullerenes: From Fundamentals to Applications*. CHAPTER 10: Electrochemical Properties of Endohedral Metallofullerenes. 2014. P. 253–279. DOI: 10.1142/9789814489843\_0010.
135. *Chaur M.N., Melin F., Ortiz A., Echegoyen L.* Chemical, Electrochemical, and Structural Properties of Endohedral Metallofullerenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 7514–7538. DOI: 10.1002/anie.200901746.
136. *Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю.* Фуллерены — основа материалов будущего. Киев: АДЕФ-Украина, 2001. 148 с.
137. *Хаматгалимов А.Р.* Геометрическая и электронная структура молекул фуллеренов C<sub>72</sub>, C<sub>74</sub> и C<sub>82</sub>. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань: КГТУ, 2003. 136 с.
138. *Hirsch A.* Chemistry of fullerenes. ThiemeVerlag, Stuttgart. 1994. 203 p.
139. *Ettl R., Chao I., Diederich F., Whetten R.L.* Isolation of C<sub>76</sub>, a chiral (D<sub>2</sub>) allotrope of carbon // *Nature*. 1991. V. 353. P. 149–153. DOI:10.1038/353149a0.
140. *Sokolov V.I., Stankevich I.V.* The fullerenes — new allotropic forms of carbon: molecular and electronic structure, and chemical properties // *Russ. Chem. Rev.* 1993. V. 62. P. 419–435. DOI: 10.1070/RC1993v062n05ABEH000025. (*Успехи химии*. 1993. V. 62. P. 455–473).
141. *Buhl M., Hirsch A.* Spherical Aromaticity of Fullerenes // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1153–1184. DOI:10.1021/cr990332q.
142. *Powell W.H., Cozzi F., Moss G.P., Thilgen C., Hwu R.J.-R., Yerin A.* Nomenclature for the C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub> and C<sub>70</sub>-D<sub>5h(6)</sub> fullerenes (IUPAC Recommendations 2002) // *Pure Appl. Chem.* 2002. V. 74. P. 629–695. DOI:10.1351/pac200274040629.
143. *Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Gross M., Isaacs L., Anderson H.L., Faust R., Diederich F.* Electrochemistry of Mono-through Hexakis-adducts of C<sub>60</sub> // *Helv. Chem. Acta*. 1995. V. 78. P. 1334–1344. DOI:10.1002/hlca.19950780523.
144. *Sinyashin O.G., Romanova I.P., Yusupova G.G., Kovalenko V.I., Yanilkin V.V., Azanchev N.M.* Synthesis and electrochemical properties of N-isocyanurate-substituted aziridino[1,6][60]fullerene, an unusual product of cycloaddition to the 5,6-junction of fullerene // *Mendeleev Commun.* 2000. P. 96–98. DOI:10.1070/MC2000v010n03A-BEH001202.

145. *Brotsman V.A., Ioutsy V.A., Rybalchenko A.V., Bogdanov V.P., Sokolov S.A., Belov N.M., Lukonina N.S., Markov V.Yu., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Magdesieva T.V., Trukhanov V.A., Paraschuk D. Yu., Goryunkov A.A.* Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes  $C_{60}(CF_2)_2$ : Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 219. P. 130–142. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.09.106.
146. *Samoylova N.A., Belov N.M., Brotsman V.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V.Yu., Ruff A., Rybalchenko A.V. Schuler P., Semivrazhskaya O.O., Speiser B., Troyanov S.I., Magdesieva T.V., Goryunkov A.A.* [6,6]-Open and [6,6]-Closed Isomers of  $C_{70}(CF_2)$ : Synthesis, Electrochemical and Quantum Chemical Investigation // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 17969–17979. DOI: 10.1002/chem.201302946.
147. *Goryunkov A., Kornienko E.S., Magdesieva T.V., Kozlov A.A., Vorobiev V.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Yu., Khavrel P.A., Vorobiev A.Kh. Sidorov L.N.* Electrochemical, ESR and theoretical studies of [6,6]-opened  $C_{60}(CF_2)$ , *cis*-2- $C_{60}(CF_2)_2$  and their anions // *Dalton Trans.* 2008. P. 6886–6893. DOI: 10.1039/b809957j.
148. *Haddon R.C., Raghavachari K.* Electronic structure of the fullerenes: Homoconjugation in bridged  $C_{60}$  derivatives // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 5207–5220. DOI:10.1016/0040-4020(96)00125-1.
149. *Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F.* Dihydrofulleroid H3C61: synthesis and properties of the parent fulleroid // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 7301–7302. DOI:10.1021/ja00044a055.
150. *Isaacs L., Wehrsig A., Diederich F.* Improved Purification of  $C_{60}$  and Formation of  $\sigma$ - and  $\pi$ -Homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates // *Helv. Chim. Acta*. 1993. V. 76. P. 1231–1250. DOI:10.1002/hlca.19930760310.
151. *Prato M., Lucchini V., Maggini M., Stinepfl E., Scorrano G., Eierman M., Suzuki T., Wudl F.* Energetic preference in 5,6 and 6,6 ring junction adducts of  $C_{60}$ : fullerenes and methanofullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8479–8480. DOI:10.1021/ja00071a080.
152. *Arias F., Xie Q., Wu Y., Lu Q., Wilson S.R., Echegoyen L.* Kinetic Effects in the Electrochemistry of Fullerene Derivatives at Very Negative Potentials // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 6388–6394. DOI:10.1021/ja00093a045.
153. *Hall M.N., Lu H., Shevlin P.B.* Observation of Both Thermal First-Order and Photochemical Zero-Order Kinetics in the Rearrangement of [6,5] Open Fullerenes to [6,6] Closed Fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 1349–1354. DOI:10.1021/ja003042w.
154. *Bingel C.* Cyclopropanierung von Fullerenen // *Chem. Ber.* 1993. V. 126. P. 1957–1959. DOI:10.1002/cber.19931260829.
155. *Prato M., Maggini M.* Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. P. 519–526. DOI:10.1021/ar970210p.
156. *Kordatos K., Bosi S., Da Ros T., Zambon A., Lucchini V., Prato M.* Isolation and Characterization of All Eight Bisadducts of Fulleropyrrolidine Derivatives // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. P. 2802–2808. DOI:10.1021/jo001708z.
157. *Hirsch A., Lamparth I., Karfunkel H.R.* Fullerene Chemistry in Three Dimensions: Isolation of Seven Regioisomeric Bisadducts and Chiral Trisadducts of  $C_{60}$  and Di(ethoxycarbonyl)methylene // *Angew. Chem., Int. ed. Engl.* 1994. V. 33. P. 437–438. DOI: 10.1002/anie.199404371.
158. *Hirsch A.* Aspects of organic chemistry of fullerenes // *J. Phys. Chem. Solids*. 1997. V. 58. P. 1729–1740. DOI:10.1016/S0022-3697(97)00058-9.
159. *Hirsch A., Lamparth I., Grosser T., Karfunkel H.R.* Regiochemistry of Multiple Additions to the Fullerene Core: Synthesis of a Th-Symmetric Hexakis adduct of  $C_{60}$  with Bis(ethoxycarbonyl)methylene // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 9385–9386. DOI:10.1021/ja00099a088.

160. *Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F., Hirsch A.* Regiochemistry of Two-fold Additions to [6,6] Bonds in C<sub>60</sub>: Influence of the Addend-Independent Cage Distortion in 1,2-Monoadducts // *Chem. Eur. J.* 1996. V. 2. P. 1537–1547. DOI:10.1002/chem.19960021211.

161. *Schick G., Hirsch A., Mauser H., Clark T.* Opening and Closure of the Fullerene Cage in *cis*-Bisimino Adducts of C<sub>60</sub>: The Influence of the Addition Pattern and the Addend // *Chem. Eur. J.* 1996. V. 2. P. 935–943. DOI:10.1002/chem.19960020807.

162. *Diederich F., Kessinger R.* Templated Regioselective and Stereoselective Synthesis in Fullerene Chemistry // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. P. 537–545. DOI:10.1021/ar970321o.

163. *Ishi-i T., Iguchi R., Shinkai S.* Selective re-binding of saccharide-imprinted [60] fullerene-bisadducts based on a saccharide-boronic acid interaction: Development of a molecular imprinting technique useful in a homogeneous system // *Tetrahedron.* 1999. V. 55. P. 3883–3892. DOI:10.1016/S0040-4020(99)00117-9.

164. *Ishi-i T., Shinkai S.* Synthesis of chiral [60]fullerene-steroid bisadducts using steroid templates // *Tetrahedron.* 1999. V. 55. P. 12515–12530. DOI:10.1016/S0040-4020(99)00742-5.

165. *Nakamura Y., Asami A., Inokuma S., Ogawa T., Kikuyama M., Nishimura J.* Regioselective synthesis and complexation behavior of novel [60]fullerene bisadducts containing dibenzo-18-crown-6 moiety // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. P. 2193–2197. DOI:10.1016/S0040-4039(00)00134-9.

166. *Isaacs L., Haldimann R.F., Diederich F.* Tether-Directed Remote Functionalization of Buckminsterfullerene: Regiospecific Hexaadduct Formation // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994. V. 33. P. 2339–2342. DOI:10.1002/anie.199423391.

167. *Dietel E., Hirsch A., Eichhom E., Rieker A., Hackbarth S., Roder B.* A macrocyclic [60]fullerene-porphyrin dyad involving  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions // *Chem. Commun.* 1998. P. 1981–1982. DOI:10.1039/A804047H.

168. *Bourgeois J.-P., Echegoyen L., Fibbioli M., Pretsch E., Diederich F.* Regioselective Synthesis of *trans*-1 Fullerene Bis-Adducts Directed by a Crown Ether Tether: Alkali Metal Cation Modulated Redox Properties of Fullerene-Crown Ether Conjugates // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998. V. 37. P. 2118–2121. DOI:10.1002/(SICI)1521-3773(19980817)37:15<2118::AID-ANIE2118>3.0.CO;2-9.

169. *Qian W., Rubin Y.* Towards Sixfold Functionalization of Buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) at Fully Addressable Octahedral Sites // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1999. V. 38. P. 2356–2360. DOI:10.1002/(SICI)1521-3773(19990816)38:16<2356::AID-ANIE2356>3.0.CO;2-Y.

170. *Da Ros T., Prato M., Lucchini V.* Additions of Azomethine Ylides to Fullerene C<sub>60</sub> Assisted by a Removable Anchor // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. P. 4289–4297. DOI:10.1021/jo000076d.

171. *Nakamura E., Isobe H., Tokuyama H., Sawamura M.* Regio- and diastereo-controlled double cycloaddition to [60] fullerene: one-step synthesis of C<sub>s</sub> and C<sub>2</sub> chiral organofullerenes with new tris-annulating reagents // *Chem. Commun.* 1996. P. 1747–1748. DOI:10.1039/CC9960001747.

172. *Isobe H., Tokuyama H., Sawamura M., Nakamura E.* Synthetic and Computational Studies on Symmetry-Defined Double Cycloaddition of a New Tris-Annulating Reagent to C<sub>60</sub> // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 5034–5041. DOI:10.1021/jo970685u.

173. *Ishi-I T., Nakashima K., Shinkai S.* Regioselective introduction of two boronic acid groups into [60]fullerene using saccharides as imprinting templates // *Chem. Commun.* 1998. P. 1047–1048. DOI:10.1039/A801648H.

174. *Taki M., Sugita S., Nakamura Y., Kasashima E., Yashima E., Okamoto Y., Nishimura J.* Selective Functionalization on [60]Fullerene Governed by Tether Length // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 926–932. DOI:10.1021/ja960873m.

175. *Kanakamma P.P., Huang S.-L., Juo C.-G., Her G.-R., Luh T.-Y.* Aza-aziridino-fullerene: Interconversion between Aza-aziridinofullerene and Bisazafulleroid // *Chem. Eur. J.* 1998. V. 4. P. 2037–2042. DOI:10.1002/(SICI)1521-3765(19981002)4:10<2037::AID-CHEM2037>3.0.CO;2-K.
176. *Hummelen J.C., Knight B., Pavlovich J., Gonzalez R., Wudl F.* Isolation of the Heterofullerene  $C_{59}N$  as Its Dimer  $(C_{59}N)_2$  // *Science*. 1995. V. 269. P. 1554–1556. DOI:10.1126/science.269.5230.1554.
177. *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C.* Solubility of fullerene ( $C_{60}$ ) in a variety of solvents // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 3379–3383. DOI:10.1021/j100115a049.
178. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
179. *Xie Q., Perez-Cordero E., Echegoyen L.* Electrochemical detection of  $C_{60}^{6-}$  and  $C_{70}^{6-}$ : Enhanced stability of fullerides in solution // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 3978–3980. DOI:10.1021/ja00036a056.
180. *Nuretdinov I.A., Yanilkin V.V., Morozov V.I., Gubskaya V.P., Zverev V.V., Nastapova N.V., Fazleeva G.M.* Electrochemical reduction and oxidation of fulleropyrrolidines and the ESR spectra of paramagnetic intermediates // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2002. V. 51. P. 263–268. DOI:10.1023/A:1015499425490. (Изв.АН.Сер. хим. 2002. С. 250–255).
181. *Ohsawa Y., Saji T.* Electrochemical detection of  $C_{60}^{6-}$  at low temperature // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992. P. 781–782. DOI:10.1039/C39920000781.
182. *Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Wilson L.J.* Electrochemical detection of fulleranium and highly reduced fulleride ( $C_{60}^{5-}$ ) ions in solution // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 7773–7774. DOI:10.1021/ja00020a056.
183. *Dubois D., Moninot G., Kutner W., Jones M.T., Kadish K.M.* Electroreduction of Buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , in aprotic solvents. Solvent, supporting electrolyte, and temperature effects // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 7137–7145. DOI:10.1021/j100196a056.
184. *Paolucci F., Marcaccio M., Roffa S., Orlandi G., Zerbetto F., Prato M., Maggini M., Scorrano G.* Electrochemical Monitoring of Valence Bond Isomers Interconversion in Bipyridyl-C61 Anions // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 6572–6580. DOI:10.1021/ja00129a022.
185. *Xie O., Arias F., Echegoyen L.* Electrochemically-reversible, single-electron oxidation of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 9818–9819. DOI:10.1021/ja00074a066.
186. *Komatsu K., Takimoto N., Murata Y., Wan T.S., Wong T.* Synthesis and properties of dialkyl derivatives of di[60]fullerenylbutadiyne and di[60]fullerenylacetylene: the bucky dumbbells // *Tetrahedron Lett.* 1996. V. 37. P. 6153–6156. DOI:10.1016/0040-4039(96)01335-4.
187. *Zhou F., Jebolet C., Bard A.J.* Reduction and electrochemistry of fullerene  $C_{60}$  in liquid ammonia // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 11004–11006. DOI:10.1021/ja00053a072.
188. *Янилкин В.В., Настапова Н.В.* // Неопубликованные данные.
189. *Selegue J.P., Shaw J.P., Guarr T.F., Meier M.S.* Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials; Kadish K.M., Ruoff R.S., Eds.; The Electrochemical Society Inc.: Pennington, NJ. 1994. P. 1274.
190. *Yang Y., Arias F., Echegoyen L., Chibante L.P.F., Flanagan S., Robertson A., Wilson L.J.* Reversible Fullerene Electrochemistry: Correlation with the HOMO-LUMO Energy Difference for  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ , and  $C_{84}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 7801–7804. DOI:10.1021/ja00134a027.

191. Suzuki T., Kikuchi K., Oguri F., Nakao Y., Suzuki S., Ahiba Y., Yamamoto K., Funasaka H., Takahashi T. Electrochemical properties of fullereneolanthanides // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 4973–4982. DOI:10.1016/0040-4020(96)00105-6.
192. Fujitsuka M., Watanabe A., Ito O., Yamamoto K., Funasaka H., Akasaka T. Laser Flash Photolysis Study on Photophysical and Photochemical Properties of  $C_{82}$  // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 9519–9523. DOI:10.1021/jp991983t.
193. Allemand P.-M., Koch A., Wudl F., Rubin Y., Diederich F., Alvarez M.M., Anz R.J., Whetten R.L. Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 1050–1051. DOI:10.1021/ja00003a053.
194. Brink C., Andersen H.L., Hvelplund P., Mathur D., Volstad J.D. Laser photodetachment of  $C_{60}^-$  and  $C_{70}^-$  ions cooled in a storage ring // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 233. P. 52–56. DOI:10.1016/0009-2614(94)01413-P.
195. Yoo R.K., Ruscic B., Berkowitz J. Vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometric study of  $C_{60}^-$  // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 911–918. DOI:10.1063/1.462112ю.
196. Noviantri I., Bolskar R.D., Lay P.A., Reed C.A. Solvent Effects on the Electrochemistry of  $C_{60}$ . Thermodynamics of Solvation of  $C_{60}$  and Fullerides // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 6350–6358. DOI:10.1021/jp9707403.
197. Fawcett W.R., Opallo M., Fedurco M., Lee J.W. Kinetics and thermodynamics of the electroreduction of buckminsterfullerene in benzonitrile // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 196–200. DOI:10.1021/ja00054a027.
198. Krishnan V., Moninot G., Dubois D., Kutner W., Kadisch K.M. Electroreduction of buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) in aprotic solvents.: Part 2. Role of solvation // *J. Electroanal. Chem.* 1993. V. 356. P. 93–107. DOI:10.1016/0022-0728(93)80513-H.
199. Mirkin M.V., Bulhoes I.O.S., Bard A.J. Determination of the kinetic parameters for the electroreduction of fullerene  $C_{60}$  by scanning electrochemical microscopy and fast scan cyclic voltammetry // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 201–204. DOI:10.1021/ja00054a028.
200. Compton R.G., Spackman R.A., Riley D.J., Wellington R.G., Eklund J.C., Fisher A.C., Green M.L.H., Douthwaite R.E., Stephens A.H.H., Turner J. Voltammetry at  $C_{60}$ -modified electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1993. V. 344. P. 235–247. DOI:10.1016/0022-0728(93)80058-P.
201. Jeboulet C., Bard A., Wudl F. Electrochemical reduction and oxidation of  $C_{60}$  films // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 5456–5457. DOI:10.1021/ja00014a049.
202. Komatsu K., Murata Y., Takimoto N., Mori S., Sugita N., Wan T.S.M. Synthesis and Properties of the First Acetylene Derivatives of  $C_{60}$  // *J. Org. Chem.* 1994. V. 59. P. 6101–6102. DOI:10.1021/jo00099a051ю
203. Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Wilson L.J. Spectroelectrochemical study of the  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes and their mono-, di-, tri- and tetraanions // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 4364–4366. DOI:10.1021/ja00011a069.
204. *Appl. Magn. Reson.* 1996. 11. N 2.
205. Eaton S.S., Eaton G.R. EPR spectra of  $C_{60}$  anions // *Appl. Magn. Reson.* 1996. V. 11. P. 155–170. DOI:10.1007/BF03162051.
206. Tumanskii B.L. An ESR study of radical reactions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* V. 45. P. 2267–2278. DOI:10.1007/BF01435367. (Изв. АН. Сер. хим. 1996. С. 2396–2406).
207. Федорук Г.Г. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. Мн.: УП «Технопринт», 2002. С. 183.
208. Dubois D., Jones M.T., Kadish K.M. Electroreduction of buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , in aprotic solvents: electron spin resonance characterization of singly, doubly, and triply reduced  $C_{60}$  in frozen solutions // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 6446–6451. DOI:10.1021/ja00042a023.

209. *Khaled M.M., Carlin R.T., Trulove P.C., Eaton G.R., Eaton S.S.* Electrochemical Generation and Electron Paramagnetic Resonance Studies of  $C_{60}^-$ ,  $C_{60}^{2-}$ , and  $C_{60}^{3-}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 3465–3474. DOI:10.1021/ja00087a037.
210. *Trulove P.C., Carlin R.T., Eaton G.R., Eaton S.S.* Determination of the singlet-triplet energy separation for  $C_{60}^{2-}$  in DMSO by electron paramagnetic resonance // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 6265–6272. DOI:10.1021/ja00128a014.
211. *Eaton S.S., Kee A., Konda R., Eaton G.R., Trulove P.C., Carlin R.T.* Comparison of Electron Paramagnetic Resonance Line Shapes and Electron Spin Relaxation Rates for  $C_{60}^-$  and  $C_{60}^{3-}$  in 4:1 Toluene:Acetonitrile and Dimethyl Sulfoxide // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 6910–6919. DOI:10.1021/jp953220l.
212. *Paul P., Bolskar R.D., Clark A.M., Reed C.A.* The origin of the ‘spike’ in the EPR spectrum of  $C_{60}^-$  // *Chem. Commun.* 2000. P. 1229–1230. DOI:10.1039/B003428M.
213. *Brezova V., Stasko A., Rapta P., Guldi D.M., Asmus K.-D., Dinse K.-P.* Anion radicals of mono- and bisfunctionalized [60]fullerene derivatives. Evidence for  $^{13}C$  satellites in their EPR spectra // *Magn. Reson. Chem.* 1997. V. 35. P. 795–801. DOI:10.1002/(SICI)1097-458X(199711)35:11<795::AID-OMR180>3.0.CO;2-0.
214. *Piekara-Sady L., Il'yasov A.V., Morozov V., Stankovski J., Kempinski W., Trybula Z.* Simultaneous electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of fullerene anion radicals  $C_{60}^{1-}$  and  $C_{60}^{3-}$  // *Appl. Magn. Reson.* 1995. V. 9. P. 367–372. DOI:10.1007/BF03161959.
215. *Klemt R., Roduner E., Fischer H.* EPR-Active Intermediates During Photochemical Reactions of Fullerenes with Anthracenes // *Acta Chem. Scand.* 1996. V. 50. P. 1050–1059. DOI:10.3891/acta.chem.scand.50-1050.
216. *Lobach A.S., Goldschleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V.* Near-IR and ESR studies of the radical anions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in the system fullerene-primary amine // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 243. P. 22–28. DOI:10.1016/0009-2614(95)00811-H.
217. *Bennati M., Grupp A., Mehring M.* Electron paramagnetic resonance line-shape analysis of the photoexcited triplet state of  $C_{60}$  in frozen solution. Exchange narrowing and dynamic Jahn–Teller effect // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 9457–9464. DOI:10.1063/1.468814.
218. *Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V.* Reduction of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  by primary amines: Optical and ESR studies // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 1996. V. 45. P. 93–98. DOI:10.1007/BF01433740. (Изв. АН.Сер. хим. 1996. С. 103–108).
219. *Stasko A., Brezova V., Rapta P., Dinse K.-P.* Narrow and Wide EPR Lines of  $C_{60}^-$  // *Fullerene Sci. Technol.* 1997. V. 5. P. 593–605. DOI:10.1080/15363839708015910.
220. *Stasko A., Brezova V., Biskupic S., Dinse K.-P., Schweitzer P., Baumgarten M.* EPR Study of Fullerene Radicals Generated in Photosensitized  $TiO_2$  Suspensions // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 8782–8789. DOI:10.1021/j100021a052.
221. *Brezova V., Stasko A., Rapta P., Domschke G., Bartl A., Dunsch L.* Fullerene Anion Formation by Electron Transfer from Amino Donor to Photoexcited  $C_{60}$ . Electron Paramagnetic Resonance Study // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 16234–16241. DOI:10.1021/j100044a006.
222. *Borshch S.A., Prassides K.* Fullerene Anions: Jahn–Teller or Pseudo-Jahn–Teller Effects? // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 9348–9351. DOI:10.1021/jp960015c.
223. *Fukuzumi S., Mori H., Suonobu T., Imahori H., Gao X., Kadish K.M.* Effects of Lowering Symmetry on the ESR Spectra of Radical Anions of Fullerene Derivatives and the Reduction Potentials // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. P. 10688–10694. DOI:10.1021/jp002375c.
224. *Boulas P.L., Subramanian R., Jones M.T., Kadish K.M.* ESR spectroscopic studies of alkylammonium, pyridinium and arsonium solid salts of  $C_{60}^-$  // *Appl. Magn. Reson.* 1996. V. 11. P. 239–251. DOI:10.1007/BF03162056.

225. *Stinchcombe J., Penicaud A., Bhyrappa P., Boyd P.D.W., Reed C.A.* Buckminsterfulleride(1-) salts: synthesis, EPR, and the Jahn-Teller distortion of  $C_{60}^-$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 5212–5217. DOI: 10.1021/ja00065a037.
226. *Морозов В.И.* Электрохимия и ЭПР фосфорилированных метанофуллеренов и фуллеропирролидинов. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 2003. 118 с.
227. *Balch A.L., Costa D.A., Fawcett W.R., Winkler K.* Electronic Communication in Fullerene Dimers. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Study of the Reduction of  $C_{120}O$  // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 4823–4827. DOI:10.1021/jp953144m.
228. *Wei X., Suo Z., Zhou K., Xu Z., Zhang W., Wang P., Shen H., Li X.* New chemical method for selective generation of  $C_{70}^{n-}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) anions and formation and properties of an aqueous colloidal solution of  $C_{70}^-$  // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1999. P. 121–126. DOI:10.1039/A804093A.
229. *Penicaud A., Perez-Benitez A., Escudero R., Coulon C.* Single crystal synthesis of  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$  by electrocrystallization and experimental determination of the g-value anisotropy of  $C_{70}^{\cdot-}$  and  $C_{60}^{\cdot-}$  at 4.2 K // *Solid State Commun.* 1995. V. 96. P. 147–150. DOI:10.1016/0038-1098(95)00427-0.
230. *Azamar-Barrios J.A., Munoz P.E., Penicaud A.* Electrochemical generation of the higher fullerene radicals  $C_{76}^{\cdot-}$ ,  $C_{78}^{\cdot-}$  and  $C_{84}^{\cdot-}$  under oxygen- and moisture-free conditions and their observation by EPR // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. P. 3119–3123. DOI:10.1039/A700768J.
231. *Boulas P.L., Jones M.T., Ruoff R.S., Lorents D.C., Malhotra R., Tse D.S., Kadisch K.M.* Electrochemical and ESR Characterization of  $C_{84}$  and Its Anions in Aprotic Solvents // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 7573–7579. DOI:10.1021/jp952228s.
232. *Kukolich S.G., Huffman D.R.* EPR spectra of  $C_{60}$  anion and cation radicals // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 182. P. 263–265. DOI: 10.1016/0009-2614(91)80212-G.
233. *Bolskar R.D.* Ph. D. Dissertation, University of Southern California, Los Angeles, CA, 1997.
234. *Fukuzumi S., Suenobu T., Urano T., Tanaka K.* Formation of  $C_{60}$  Radical Cation in Iron(III)-Exchanged Zeolite Y // *Chem. Lett.* 1997. P. 875–876. DOI:10.1246/cl.1997.875.
235. *Bolskar R.D., Mathur R.S., Reed C.A.* Synthesis and Isolation of a Fullerene Carbocation ( $C_{76}^+$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 13093–13094. DOI:10.1021/ja962294n.
236. *Niyazymbetov M.E., Evans D.E., Lerke S.A., Cahill P.A., Henderson C.C.* Study of Acid-Base and Redox Equilibria for the  $C_{60}/C_{60}H_2$  System in Dimethyl Sulfoxide Solvent // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 13093–13098. DOI:10.1021/j100100a045.
237. *Boulas P., D'Souza F., Henderson C.C., Cahill P.A., Jones M.T., Kadish K.M.* Electrochemical properties of fullerene dihydrides  $C_{60}H_2$  and  $C_{70}H_2$  // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 13435–13437. DOI:10.1021/j100153a003.
238. *Wakahara T., Maeda Y., Kako M., Akasaka T., Kobayashi K., Nagase S.* Silylation of fullerenes with active species in photolysis of polysilane // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 685. P. 177–188. DOI:10.1016/S0022-328X(03)00264-X.
239. *Guarr T.F., Meier M.S., Vance V.K., Clayton M.* Electrochemistry of the  $C_{60}H_2$  fullerene // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 9862–9863. DOI:10.1021/ja00074a088.
240. *Boulas P., D'Souza F., Jones M.T., Kadish K.M., Henderson C.C., Cahill P.A.* Electrochemical properties of  $C_{60}H_2$  and  $C_{70}H_2$  // *J. Phys. Chem. (United States).* 1993. V. 97. P. 13435–13437. DOI:10.1021/j100153a003.
241. *Subramanian R., Kadish K.M., Vijayashree M.N., Gao X., Jones M.T., Miller M.D., Krause K.L., Suenobu T., Fukuzumi S.* Chemical Generation of  $C_{60}^{2-}$  and Elec-

tron Transfer Mechanism for the Reactions with Alkyl Bromides // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 16327–16335. DOI:10.1021/jp961412q.

242. *Lobach A.S., Strelets V.V.* Relationship between reduction potentials and electron affinities of fullerenes and their derivatives // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2001. V. 50. P. 1593–1595. DOI:10.1023/A:1013030401047. (Изв. АН. Сер.хим. 2001. С. 1516-1518).

243. *Wang W., Ding J., Yang S., Li X.-Y.* Electrochemical properties of higher fullerenes  $C_{86}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{92}$  // *Electrochem. Soc. Proc.* 1997. V. 97–14. P. 186–198. DOI: ecsdl.org › site › misc › proceedings\_volumes.

244. *Lobach A.S., Strelets V.V.* Electrochemical behavior and parameters of hydrofullerene  $C_{60}H_{36}$  // V. 48. P. 2060–2064. DOI:10.1007/BF02494846]. (Изв. АН.Сер.хим. 1999. С. 2083–2087).

245. *Fernandez-Paniagua U.M., Illeskas B., Martin N., Seoane C., Cruz P., Hoz A., Langa F.* Thermal and Microwave-Assisted Synthesis of Diels–Alder Adducts of [60] Fullerene with 2,3-Pyrazinoquinodimethanes: Characterization and Electrochemical Properties // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 3705–3710. DOI:10.1021/jo9701344.

246. *Maggini M., Karlsson A., Scoranno G., Sandona G., Farnia G., Prato M.* Ferrocenyl fulleropyrrolidines: a cyclic voltammetry study // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. P. 589–590. DOI:10.1039/C39940000589.

247. *Prato M., Maggini M., Giacometti C., Scoranno G., Sandona G., Farina G.* Synthesis and electrochemical properties of substituted fulleropyrrolidines // *Tetrahedron.* 1996. V. 52. P. 5221–5234. DOI:10.1016/0040-4020(96)00126-3.

248. *Iyoda M., Sultana F., Kato A., Yoshida M., Kuwatani Y., Komatsu M., Nagase S.* Benzoquinone-Linked Fullerenes with a Pyrrolidine Spacer // *Chem. Lett.* 1997. P. 63–64. DOI:10.1246/cl.1997.63.

249. *Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Yanilkin V.V., Morozov V.I., Zverev V.V., Il'yasov A.V., Fazleeva G.M. Nastapova N.V., Il'matova D.V.* Fulleropyrrolidine-containing sterically hindered phenol. Synthesis, structure, and properties // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2001. V. 50. P. 607–613. DOI:10.1023/A:1011392207814. (Изв. АН.Сер.хим. 2001. С. 582–587).

250. *Da Ros T., Prato M., Carano M., Ceroni P., Paolucci F., Roffia S.* Enhanced Acceptor Character in Fullerene Derivatives. Synthesis and Electrochemical Properties of Fulleropyrrolidinium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 11645–11648. DOI:10.1021/ja9827705.

251. *Kordatos K., Da Ros T., Prato M., Carano M., Paolucci F., Roffia S.* Synthesis and electrochemical properties of ionic fullerene derivatives // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 1557–1563. DOI:10.1016/S0008-6223(99)00287-0.

252. *Carano M., Da Ros T., Fanti M., Kordatos K., Marcaccio M., Paolucci F., Prato M., Roffia S., Zerbetto F.* Modulation of the Reduction Potentials of Fullerene Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 7139–7144. DOI:10.1021/ja034795w.

253. *Lerke S.A., Parkinson B.A., Evans D.H., Fagan P.J.* Electrochemical studies on metal derivatives of buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 7807–7813. DOI:10.1021/ja00046a029.

254. *Koefod R.S., Xu C., Lu W., Shapley J.P., Hill M., Mann K.R.* An electrochemical and spectroelectrochemical study of an iridium-buckminsterfullerene complex: evidence for  $C_{60}$ -localized reductions // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 2928–2930. DOI:10.1021/j100186a029.

255. *Cheng F., Murata Y., Komatsu K.* Synthesis, X-ray Structure, and Properties of the Singly Bonded  $C_{60}$  Dimer Having Diethoxyphosphorylmethyl Groups Utilizing the Chemistry of  $C_{60}^{2-}$  // *Org. Lett.* 2002. V. 4. P. 2541–2544. DOI:10.1021/ol026281s.

256. *Murata Y., Motoyama K., Komatsu K., Wan T.S.M.* Synthesis, properties, and reactions of a stable carbanion derived from alkynyldihydrofullerene: 1-octynyl- $C_{60}$  carbanion // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 5077–5090. DOI:10.1016/0040-4020(96)00115-9.
257. *Tanaka T., Komatsu K.* Synthesis of the singly bonded fullerene dimer  $C_{120}H_2$  and the difullerenylacetylene  $C_{122}H_2$ , and generation of the all-carbon dianion  $C_{122}^{2-}$  // *J. Phys. Chem., Perkin Trans.1*. 1999. P. 1671–1676. DOI:10.1039/A902178G.
258. *Liu N., Okino F., Touhara H., Morio Y., Boltalina O.V., Pavlovich V.K.* Electrochemical properties of  $C_{60}F_{36}$  // *Synth. Met.* 1997. V. 86. P. 2289–2290. DOI:10.1016/S0379-6779(97)81130-7.
259. *Zhou F., Van Berkel G.J., Donovan B.T.* Electron-Transfer Reactions of fluorofullerene  $C_{60}F_{48}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 5485–5486. DOI:10.1021/ja00091a069.
260. *Wang G.-W., Komatsu K., Murata Y., Shiro M.* Synthesis and X-ray structure of dumb-bell-shaped  $C_{120}$  // *Nature*. 1997. V. 387. P. 583–586. DOI:10.1038/42439.
261. *Komatsu K., Wang G.-W., Murata Y., Tanaka T., Fujiwara K.* Mechanochemical Synthesis and Characterization of the Fullerene Dimer  $C_{120}$  // *J. Org. Chem.* 1998. V. 63. P. 9358–9366. DOI:10.1021/jo981319t.
262. *Cox D.M., Bethal S., Disko M., Gorun S.M., Greaney M., Hsu C.S., Kollin E.B., Millar J., Robbins J., Robbins W., Sherwood R.D., Tindall P.* Characterization of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  clusters // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 2940–2944. DOI:10.1021/ja00008a023.
263. *Lobach A.S., Strelets V.V.* Molecular electrochemistry of hydrofullerenes  $C_{70}H_{36-46}$  // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2001. V. 50. P. 996–999. DOI:10.1023/A:1011304915878. (Изв. АН. Сер. хим. 2001. С. 954–957).
264. *Баўзер М.М.* В сб. Органическая электрохимия, пер. англ. кн. вторая, М.: Химия, 1988, 626 с. (Organic Electrochemistry, Second Ed., Ed. by М.М. Baizer, M. Dekker, N.Y., 1983.
265. *Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F., Almarsson O.* Systematic Inflation of Buckminsterfullerene  $C_{60}$ : Synthesis of Diphenyl Fulleroids  $C_{61}$  to  $C_{66}$  // *Science*. 1991. V. 254. P. 1186–1188. DOI:10.1126/science.254.5035.1186.
266. *Zhou J., Rieker A., Grosser T., Skiebe A., Hirsch A.* Electrochemical investigations of singly and doubly bridged imino[60]fullerenes // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*. 1997. P. 1–6. DOI:10.1039/A605363G.
267. *Eiermann M., Haddon R.C., Knight B., Li Q.C., Maggini M., Martin N., Ohno T., Prato M., Suzuki T., Wudl F.* Electrochemical Evidence for Through-Space Orbital Interactions in Spiromethanofullerenes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. 34. P. 1591–1594. DOI:10.1002/anie.199515911.
268. *Tuktarov A.R., Shakirova Z.R., Khalilov L.M., Dudkina Yu.B., Budnikova Yu.H., Salikhov R.B., Safargalin I.N., Dzhemilev U.M.* Electrochemical and electrophysical properties of aminomethano- and tetrahydropyridino- $C_{60}$ -fullerenes // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 201–203. DOI:10.1016/J.MENCOM.2017.03.032.
269. *Tuktarov A.R., Chobanov N.M., Budnikova Yu.H., Dudkina Yu.B., Dzhemilev U.M.* Synthesis and Electrochemical Properties of Fullerenylstyrenes // *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. P. 16333–16337. DOI: 10.1021/acs.joc.9b02728.
270. *Santos L.J., CarvalhoDa-Silva D., Rebouc J.S., Alves M.R.A., Idemori Y.M., Matencio T., Freitas R.P., Alves R.B.* Synthesis of new porphyrin/fullerene supramolecular assemblies: a spectroscopic and electrochemical investigation of their coordination equilibrium in solution // *Tetrahedron*. 2011. V. 67. P. 228–235. DOI: 10.1016/j.tet.2010.10.066.
271. *Damlin P., Hatonen M., Dominguez S.E., Aaritalo T., Kivela H., Kvarnstroma C.* Study of the electrochemical and optical properties of fullerene and methano[60]-

fullerenediphosphonate derivatives in solution and as self-assembled structures // RSC Adv., 2014, 4. P. 8391–8401. DOI: 10.1039/c3ra46740f.

272. Ma Y., Uchiyama K., Ueno H., Okada H., Moriyama H., Matsuo Y. Highly soluble  $C_{2v}$ -symmetrical fullerene derivatives: efficient synthesis, characterization, and electrochemical study // Org. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 1372–1377. DOI: 10.1039/c9qo00056a.

273. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Губская В.П., Морозов В.И., Бережная Л.Ш., Нуретдинов И.А. // Неопубликованные данные.

274. Arias F., Echegoyen L., Wilson S.R., Lu Q. Methanofullerenes and Methanofulleroids Have Different Electrochemical Behavior at Negative Potentials // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 1422–1427. DOI:10.1021/ja00109a029.

275. Dietel E., Hirsch A., Zhou J., Rieker A. Synthesis and electrochemical investigations of molecular architectures involving  $C_{60}$  and tetraphenylporphyrin as building blocks // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1998. P. 1357–1364. DOI:10.1039/A801079J.

276. Bourgeois J.-P., Diederich F., Echegoyen L., Nierengarten J.-F. Synthesis, and Optical and Electrochemical Properties of Cyclophane-Type Molecular Dyads Containing a Porphyrin in Close, Tangential Orientation Relative to the Surface of trans-1 Functionalized  $C_{60}$ . Preliminary Communication // Helv. Chim. Acta. 1998. V. 81. P. 1835–1844. DOI:10.1002/(SICI)1522-2675(19981007)81:10<1835::AID-HLCA1835>3.0.CO;2-N.

277. Nierengarten, Habicher T., Kessinger R., Cardullo F., Diederich F., Gramlich V., Gisselbrecht J.-P., Boudon C., Gross M. Macrocyclization on the fullerene core: Direct regio- and diastereoselective multi-functionalization of [60]fullerene, and synthesis of fullerene-dendrimer derivatives // Helv. Chim. Acta. 1997. V. 80. P. 2238–2276. DOI:10.1002/hlca.19970800721.

278. Bourgeois J.-P., Seiler P., Fibbioli M., Pretsch E., Diederich F., Echegoyen L. Cyclophane-Type Fullerene-dibenzo[18]crown-6 Conjugates with trans-1, trans-2, and trans-3 Addition Patterns: Regioselective Templated Synthesis, X-Ray Crystal Structure, Ionophoric Properties, and Cation-Complexation-Dependent Redox Behavior // Helv. Chim. Acta. 1999. V. 82. P. 1572–1595. DOI:10.1002/(SICI)1522-2675(19991006)82:10<1572::AID-HLCA1572>3.0.CO;2-B.

279. Лакиминараянайах Н. Мембранные электроды. Пер. с англ. под ред. Бельюстина А.А., Л.: Химия, 1979. 360 с.

280. Morf W.E. The principles of ion-selective and of membrane transport. // Elsevier: Amsterdam, Oxford, NY, 1981.

281. Johnson R.D., Bachas L.G. Ionophore-based ion-selective potentiometric and optical sensors // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 376. P. 328–341. DOI:10.1007/s00216-003-1931-0.

282. Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1593–1688. DOI:10.1021/cr970113+.

283. Ueno H., Kokubo K., Nakamura Y., Ohkubo K., Ikuma N., Moriyama H., Fukuzumi S., Oshima T. Ionic conductivity of  $[Li^+@C_{60}](PF_6^-)$  in organic solvents and its electrochemical reduction to  $Li^+@C_{60}^-$  // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 7376–7378. DOI: 10.1039/C3CC43901A.

284. Akasaka T., Okubo S., Kondo M., Maeda Y., Wakahara T., Kato T., Suzuki T., Yamamoto K., Kobayashi K., Nagase S. Isolation and characterization of two  $Pr@C_{82}$  isomers // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 153–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00120-2.

285. Sun B., Li M., Luo H., Shi Z., Gu Z. Electrochemical properties of metallofullerenes and their anions // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3545–3549. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00355-9.

286. *Xu J., Li M., Shi Z., Gu Z.* Electrochemical Survey: The Effect of the Cage Size and Structure on the Electronic Structures of a Series of Ytterbium Metallofullerenes // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 562–567. DOI: 10.1002/chem.200500210.

287. *Zhang Y., Xu J., Hao C., Shi Z., Gu Z.* Synthesis, isolation, spectroscopic and electrochemical characterization of some calcium-containing metallofullerenes // *Carbon* 2006. V. 44. P. 475–479. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.08.018.

288. *Burbank P.B., Gibson J.R., Dorn H.C., Anderson M.R.* Electrochemistry of  $C_{82}$ : relationship to metallofullerene electrochemistry // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 417. P. 1–4. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)01015-7.

289. *Lu X., Nikawa H., Nakahodo T., Tsuchiya T., Ishitsuka M.O., Maeda Y., Akasaka T., Toki M., Sawa H., Slanina Z., Mizorogi N., Nagase S.* Chemical Understanding of a Non-IPR Metallofullerene: Stabilization of Encaged Metals on Fused-Pentagon Bonds in  $La_2@C_{72}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 9129–9136. DOI: 10.1021/ja8019577.

290. *Cao B., Wakahara T., Tsuchiya T., Kondo M., Maeda Y., Aminur Rahman G.M., Akasaka T., Kobayashi K., Nagase S., Yamamoto K.* Isolation, Characterization, and Theoretical Study of  $La_2@C_{78}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 9164–9165. DOI: 10.1021/ja048599g.

291. *Suzuki T., Maruyama Y., Kato T., Kikuchi K., Nakao Y., Achiba Y., Kobayashi K., Nagase S.* Electrochemistry and Ab Initio Study of the Dimetallofullerene  $La_2@C_{80}$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. V. 34. P. 1094–1096. DOI: 10.1002/anie.199510941.

292. *Yamada M., Nakahodo T., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Kako M., Yoza K., Horn E., Mizorogi N., Kobayashi K., Nagase S.* Positional Control of Encapsulated Atoms Inside a Fullerene Cage by Exohedral Addition // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 14570–14571. DOI: 10.1021/ja054346r.

293. *Yamada M., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Mizorogi N., Nagase S.* Spectroscopic and Theoretical Study of Endohedral Dimetallofullerene Having a Non-IPR Fullerene Cage:  $Ce_2@C_{72}$  // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 7627–7631. DOI: 10.1021/jp804260d.

294. *Anderson M.R., Dorn H.C., Stevenson S.A.* Making connections between metallofullerenes and fullerenes: electrochemical investigations // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 1663–1670. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00089-0.

295. *Maeda Y., Matsunaga Y., Wakahara T., Takahashi S., Tsuchiya T., Ishitsuka M.O., Hasegawa T., Akasaka T., Liu M.T.H., Kokura K., Horn E., Yoza K., Kato T., Okubo S., Kobayashi K., Nagase S., Yamamoto K.* Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of  $La@C_{82}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 6858–6859. DOI: 10.1021/ja0316115.

296. *Yamada M., Feng L., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Lian Y.F., Kako M., Akasaka T., Kato T., Kobayashi K., Nagase S.* Synthesis and Characterization of Exohedrally Silylated  $M@C_{82}$  ( $M = Y$  and  $La$ ) // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 6049–6051. DOI: 10.1021/jp050647b.

297. *Feng L., Tsuchiya T., Wakahara T., Nakahodo T., Piao Q., Maeda Y., Akasaka T., Kato T., Yoza K., Horn E., Mizorogi N., Nagase S.* Synthesis and Characterization of a Bisadduct of  $La@C_{82}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 5990–5991. DOI: 10.1021/ja058390i.

298. *Feng L., Nakahodo T., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Kato T., Horn E., Yoza K., Mizorogi N., Nagase S.* A Singly Bonded Derivative of Endohedral Metallofullerene:  $La@C_{82}CBr(COOC_2H_5)_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 17136–17137. DOI: 10.1021/ja055484j.

299. *Takano Y., Yomogida A., Nikawa H., Yamada M., Wakahara T., Tsuchiya T., Ishitsuka M.O., Maeda Y., Akasaka T., Kato T., Slanina Z., Mizorogi N., Nagase S.* Radi-

cal Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene La@C<sub>82</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 16224–16230. DOI: 10.1021/ja802748q.

300. Wang W., Ding J., Yang S., Li X.-Y. Electrochemical properties of 4f-block metallofullerenes // *Proc. Electrochem. Soc.* 1997. V. 97–14. P. 417–428.

301. Lu X., Xu J., He X., Shi Z., Gu Z. Addition of Benzyne to Gd@C<sub>82</sub> // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 953–955. DOI: 10.1021/cm0353207.

302. Lu X., Nikawa H., Tsuchiya T., Maeda Y., Ishitsuka M.O., Akasaka T., Toki M., Sawa H., Slanina Z., Mizorogi N., Nagase S. Bis-Carbene Adducts of Non-IPR La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub>: Localization of High Reactivity around Fused Pentagons and Electrochemical Properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 8642–8645. DOI: 10.1002/anie.200803529.

303. Cao B., Nikawa H., Nakahodo T., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Sawa H., Slanina Z., Mizorogi N., Nagase S. Addition of Adamantylidene to La<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>: Isolation and Single-Crystal X-ray Structural Determination of the Monoadducts // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 983–989. DOI: 10.1021/ja076462v.

304. Yamada M., Someya C., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Yoza K., Horn E., Liu M.T.H., Mizorogi N., Nagase S. Metal Atoms Collinear with the Spiro Carbon of 6,6-Open Adducts, M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(Ad) (M = La and Ce, Ad = Adamantylidene) // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 1171–1176. DOI: 10.1021/ja073924w.

305. Cardona C.M., Elliott B., Echegoyen L. Unexpected Chemical and Electrochemical Properties of M<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> (M = Sc, Y, Er) // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 6480–6485. DOI: 10.1021/ja061035n.

306. Krause M., Dunsch L. Isolation and Characterisation of Two Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> Isomers // *ChemPhysChem* 2004. V. 5. P. 1445–1449. DOI: 10.1002/cphc.200400085.

307. Iiduka Y., Ikenaga O., Sakuraba A., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Nakahodo T., Akasaka T., Kako M., Mizorogi N., Nagase S. Chemical Reactivity of Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> and La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 9956–9957. DOI: 10.1021/ja052534b.

308. Cai T., Xu L., Anderson M.R., Ge Z., Zuo T., Wang X., Olmstead M. M., Balch A.L., Gibson H.W., Dorn H.C. Structure and Enhanced Reactivity Rates of the D<sub>5h</sub> Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> and Lu<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> Metallofullerene Isomers: The Importance of the Pyracylene Motif // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 8581–8589. DOI: 10.1021/ja0615573.

309. Zuo T., Olmstead M.M., Beavers C.M., Balch A.L., Wang G., Yee G.T., Shu C., Xu L., Elliott B., Echegoyen L. J. C. Duchamp, H. C. Dorn, Preparation and Structural Characterization of the I<sub>h</sub> and the D<sub>5h</sub> Isomers of the Endohedral Fullerenes Tm<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>: Icosahedral C<sub>80</sub> Cage Encapsulation of a Trimetallic Nitride Magnetic Cluster with Three Uncoupled Tm<sup>3+</sup> Ions // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 5234–5244. DOI: 10.1021/ic800227x.

310. Yang S., Zalibera M., Rapta P., Dunsch L. Charge-Induced Reversible Rearrangement of Endohedral Fullerenes: Electrochemistry of Tridysprosium Nitride Clusterfullerenes Dy<sub>3</sub>N@C<sub>2n</sub> (2n=78, 80) // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 7848–7855. DOI: 10.1002/chem.200501578.

311. Chen N., Zhang E.Y., Wang C.R. C<sub>80</sub> Encaging Four Different Atoms: The Synthesis, Isolation, and Characterizations of ScYErN@C<sub>80</sub> // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 13322–13325. DOI: 10.1021/jp062982l.

312. Chaur M.N., Melin F., Elliott B., Athans A.J., Walker K., Holloway B.C., Echegoyen L. Gd<sub>3</sub>N@C<sub>2n</sub> (n = 40, 42, and 44): Remarkably Low HOMO–LUMO Gap and Unusual Electrochemical Reversibility of Gd<sub>3</sub>N@C<sub>88</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 14826–14829. DOI: 10.1021/ja075930y.

313. Chaur M.N., Melin F., Elliott B., Kumbhar A., Athans A.J., Echegoyen L. New M<sub>3</sub>N@C<sub>2n</sub> Endohedral Metallofullerene Families (M=Nd, Pr, Ce; n=40–53): Expanding the Preferential Templating of the C<sub>88</sub> Cage and Approaching the C<sub>96</sub> Cage // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 4594–4599. DOI: 10.1002/chem.200800044.

314. *Chaur M.N., Athans A.J., Echegoyen L.* Metallic nitride endohedral fullerenes: synthesis and electrochemical properties // *Tetrahedron*. 2008. V. 64. P. 11387–11393. DOI: 10.1016/j.tet.2008.08.060.

315. *Chaur M.N., Valencia R., Rodriguez-Forteza A., Poblet J.M., Echegoyen L.* Trimetallic Nitride Endohedral Fullerenes: Experimental and Theoretical Evidence for the  $M_3N^{6+}@C_{2n}^{6-}$  model // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 1425–1428. DOI: 10.1002/anie.200802777.

316. *Yang S., Rapta P., Dunsch L.* The spin state of a charged non-IPR fullerene: the stable radical cation of  $Sc_3N@C_{68}$  // *Chem. Commun.* 2007. P. 189–191. DOI: 10.1039/B610550E.

317. *Cai T., Xu L., Shu C., Champion H.A., Reid J.E., Anklin C., Anderson M.R., Gibson H.W., Dorn H.C.* Selective Formation of a Symmetric  $Sc_3N@C_{78}$  Bisadduct: Adduct Docking Controlled by an Internal Trimetallic Nitride Cluster // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 2136–2137. DOI: 10.1021/ja077630m.

318. *Wakahara T., Sakuraba A., Iiduka Y., Okamura M., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Okubo S., Kato T., Kobayashi K., Nagase S., Kadish K.M.* Chemical reactivity and redox property of  $Sc_3@C_{82}$  // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 398. P. 553–556. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.09.135.

319. *Johnson R.D., de Vries M.S., Salem J., Bethune D.S., Yannoni C.S.* Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes // *Nature*. 1993. V. 366. P. 123–128. DOI:10.1038/366123a0.

320. *Янилкин В.В.* Гетерогенные и медиаторные электрохимические реакции органических соединений с расщеплением одинарных (C–Hal, C–O, N–N) связей // Дисс. ... докт. хим. наук, Казань, КГУ. 1998. 412 с.

321. *Yanilkin V.V.* Reversibility of electrode reactions involving organic compounds // *Russ. J. Electrochem.* 2000. V. 36. P. 219–226. DOI:10.1007/BF02827963. (Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 245–253).

322. *Yanilkin V.V., Mamedov V.A., Berdnikov E.A.* Reversible electron transfer in electroorganic chemistry // In «Novel Trends in Electroorganic Synthesis». S.Torii (Ed.), Springer-Verlag, Tokyo. 1998. P. 457–458.

323. *Fukuzumi S., Nakanishi I., Suenobu T., Kadish K.M.* Electron-Transfer Properties of  $C_{60}$  and tert-Butyl- $C_{60}$  Radical // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 3468–3474. DOI:10.1021/ja9838615.

324. *Guldi D.M., Fukuzumi S.* In: “Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 2002. P. 237.

325. *Yanilkin V.V., Zverev V.V.* Total reorganization energy and its components in processes of one-electron oxidation of phosphorus compounds in acetonitrile // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 1999. V. 48. P. 677–685. DOI:10.1007/BF02496245. (Изв. АН, сер.хим. 1999. С. 682–689).

326. *Muller L.L., Nordblom G.D., Mayeda E.A.* Simple, comprehensive correlation of organic oxidation and ionization potentials // *J. Org. Chem.* 1972. V. 37. P. 916–918. DOI:10.1021/jo00971a023.

327. *Mochida K., Itani A., Yokoyama M., Tsuchiya T., Worley S.D., Kochi J.K.* A Correlation of Electrochemical Oxidation and Ionization Potentials of Group 4B Dimetals // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985. V. 58. P. 2149–2150. DOI:10.1246/bcsj.58.2149.

328. *Zverev V.V., Musin B.M., Yanilkin V.V.* Ionization and Oxidation Potentials and Structure of Radical Cations Derived from Sulfenamides, Thiobisamines, and Aminosulfenates // *Russ. J. Gen. Chem.* 1997. V. 67. 1254–1259. (Ж. общ. химии. 1997. Т. 67. С. 1337–1342).

329. *Трассатти С.* Электродный потенциал с точки зрения химии и физики // *Рос. хим. журн.* 1993. Т. 37. С. 7–15.

330. *Shalev H., Evans D.H.* Solvation of anion radicals: gas-phase versus solution // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 2667–2674. DOI:10.1021/ja00189a048.
331. *Ruoff R.S., Kadish K.M., Boulas P., Chen E.C.M.* Relationship between the Electron Affinities and Half-Wave Reduction Potentials of Fullerenes, Aromatic Hydrocarbons, and Metal Complexes // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 8843–8850. DOI:10.1021/j100021a060.
332. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Toropchina A.V., Morozov V.I., Gubskaya V.P., Berezhnaya L.Sh., Sibgatullina F.G., Nuretdinov I.A.* // VIII International Conference “Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, Crimea-UKRAINE, 14–20 September 2003, ICHMS’2003, Abstracts. P. 654.
333. *Мани Ч., Барнес К.* Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974. 480 с.
334. *Diao G., Zhang Z.* Determination of heterogeneous rate constants for the electrochemical reduction of fullerene C<sub>60</sub> by the method of cyclic voltammetry on a hemispherical ultramicroelectrode // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 414. P. 177–181. DOI:10.1016/0022-0728(96)04694-3.
335. *Cardullo F., Seiler P., Isaacs L., Nierengarten J.-F., Haldimann R.F., Diederich F., Mordasini-Denti T., Thiel W., Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Gross M.* Bis-through Tetrakis-Adducts of C<sub>60</sub> by Reversible Tether-Directed Remote Functionalization and systematic investigation of the changes in fullerene properties as a function of degree, pattern, and nature of functionalization // *Helv. Chim. Acta.* 1997. V. 80. P. 343–371. DOI:10.1002/hlca.19970800203.
336. *Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Gross M., Cardullo F., Seiler P., Isaacs L., Nierengarten J.-F., Haldimann R.F., Diederich F., Mordasini-Denti T., Thiel W.* Propriétés rédox de fullerènes fonctionnalisés // *Can. J. Chem. Engineering.* 1998. V. 76. P. 1008–1012. DOI:10.1002/cjce.5450760606.
337. *Avent A.G., Birkett P.R., Carano M., Darwish A.D., Kroto H.W., Lopez J.O., Paolucci F., Roffia S., Taylor R., Wachter N., Walton D.R., Zerbetto F.* Saturation versus inductive effects: the electrochemistry of the C<sub>70</sub>Ph<sub>2n</sub> (n = 1–5) series // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* 2001. P. 140–145. DOI:10.1039/B000754O.
338. *Sinyashin O.G., Romanova I.P., Yusupova G.G., Nafikova A.A., Kovalenko V.I., Azanchev N.M., Yanilkin V.V., Budnikova Yu.H.* Synthesis and electrochemical properties of the N-isocyanurate derivative of azahomo[60]fullerene // *Mendeleev Commun.* 2000. P. 61–63. DOI:10.1070/MC2000v010n02ABEH001159.
339. *Romanova I.P., Yusupova G.G., Fattakhov S.G., Nafikova A.A., Kovalenko V.I., Yanilkin V.V., Kataev V.E., Azanchev N.M., Reznik V.S., Sinyashin O.G.* The synthesis of N-isocyanurato-substituted aziridino[1,2][60]fullerenes // *Russ. Chem. Bull Int. Ed.* 2001. V. 50. P. 445–452. DOI:10.1023/A:1011305122679]. (*Изв. АН. Сер.хим.* 2001. С. 426–433).
340. *Konarev D.V., Lyubovskaya R.N.* Donor–acceptor complexes and radical ionic salts based on fullerenes // *Russ. Sem. Rev.* 1999. V. 68. P. 19–38. DOI:10.1070/RC1999v068n01ABEH000460]. (*Успехи химии.* 1999. Т. 68. С. 23–44).
341. *Martin N., Sanchez L., Illescas B., Perez I.* C<sub>60</sub>-Based Electroactive Organofullerenes // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 2527–2548. DOI:10.1021/cr9701039.
342. *Fukuzumi S.* New perspective of electron transfer chemistry // *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. P. 609–620. DOI:10.1039/B300053B.
343. *Wei M., Li M., Li N., Gu Z., Zhou X.* Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid at a Reduced C<sub>60</sub>-[dimethyl-(β-cyclodextrin)]<sub>2</sub> and Nafion Chemically Modified Electrode // *Electroanalysis.* 2002. V. 14. P. 135–140. DOI:10.1002/1521-4109(200201)14:2<135::AID-ELAN135>3.0.CO;2-M.
344. *Fang C., Zhou X.* The Electrochemical Characteristics of C<sub>60</sub>-Glutathione Modified Au Electrode and the Electrocatalytic Oxidation of NADH // *Electroanaly-*

sis. 2001. V. 13. P. 949–954. DOI:10.1002/1521-4109(200107)13:11<949::AID-ELAN949>3.0.CO;2-U.

345. Бердников Е.А., Федоров С.Б., Каргин Ю.М. Сопряженное элиминирование галогенид-иона и сульфонильной группы при электрохимическом восстановлении галогенэтилсульфонов // Ж. общ. Химии. 1978. Т. 48. С. 875–878.

346. Fazleeva G.M., Gubskaya V.P., Sibgatullina F.G., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Latypov Sh.K., Balandina A.A., Ismaev I.E., Zverev V.V., Efremov Yu.Ya., Nuretdinov I.A. Synthesis, structure, and properties of new thiohosphorylated fullerene pyrrolidines. First example of the Pischimuka reaction in fullerene derivatives // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2006. V.55. P. 507–516. DOI:10.1007/s11172-006-0284-1. (Изв.АН. Сер.хим. 2006. С. 489–497).

347. Choho K., Van Lier G., Van de Woude G., Geerlings P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. P. 1723. DOI:

348. Tkachenko L.I., Lobach A.S., Strelets V.V. Redox-induced hydrogen transfer from hydrofullerene C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> to fullerene C<sub>60</sub> // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 1998. V. 47. P. 1105–1107. DOI:10.1007/BF02503479. (Изв. АН.Сер. хим. 1998. С. 1136–1139).

349. Kadish K.M., Gao X., Van Caemelbecke E., Hirasaka T., Suenobu T., Fukuzumi S. Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Di- and Tetrasubstituted C<sub>60</sub> Derivatives // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 3898–3806. DOI:10.1021/jp981060i.

350. Mangold K.-M., Kutner W., Dunsch L., Frohner J. Derivatization of Fullerenes by Electrosynthesis // Synth. Methods. 1996. V. 77. P. 73–76. DOI:10.1016/0379-6779(96)80061-0.

351. Magdesieva T.V., Bashilov V.V., Kravchuk D.N., Sokolov V.I., Butin K.P. Electrochemical Metallation and Arylation of C<sub>60</sub> // Russ. J. Electrochem. 1999. V. 35. P. 992–999. (Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1124–1131).

352. Bashilov V.V., Magdesieva T.V., Kravchuk D.N., Petrovskii P.V., Ginzburg A., Butin K.P., Sokolov V.I. A new heterobimetallic palladium–[60]fullerene complex with bidentate bis-1,1'-[P]<sub>2</sub>-ferrocene ligand // J. Organomet. Chem. 2000. V. 599. P. 37–41. DOI:10.1016/S0022-328X(99)00687-7.

353. Magdesieva T.V., Kravchuk D.N., Bashilov V.V., Kusnetsova I.V., Sokolov V.I., Butin K.P. Metallation of fullerenes: electrochemical synthesis and voltammetric study of heterometallic C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> complexes // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. P. 1588–1592. DOI:10.1023/A:1020900131485. (Изв. АН. Сер. хим. 2002. С. 1459–1463).

354. Eiarmann M., Wudl F., Prato M., Maggini M. Electrochemically Induced Isomerization of a Fulleroid to a Methanofullerene // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 8364–8365. DOI:10.1021/ja00097a053.

355. Ceroni P., Conti F., Corvaja, Maggini C.M., Paolucci F., Roffia S., Scorrano G., Toffoletti A. Tempo-C<sub>61</sub>: An Unusual Example of Fulleroid to Methanofullerene Conversion // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 156–163. DOI:10.1021/jp9929014.

356. Beulen M.W.J., Echegoyen L. Instability of [60]fullerene anions in dichloromethane: a synthetic avenue to C<sub>60</sub>>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> methanofullerenes // Chem. Commun. 2000. P. 1065–1066. DOI:10.1039/B001021I.

357. Konarev D.V., Khasanov S.S., Vorontsov I.I., Saito G., Antipin M.Y., Otsuka A., Lyubovskaya R.N. The formation of a single-bonded (C<sub>70</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> dimer in a new ionic multicomponent complex of cyclotrivertylene: (Cs<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(C<sub>70</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>·CTV·(DMF)<sub>7</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>0.75</sub> // Chem. Commun. 2002. P. 2548–2549. DOI:10.1039/B207035A.

358. Moravskii A.P., Bashkin I.O., Efimov O.N., Krinichnaya E.P., Ponyatovskii E.G., Strelets V.V. Electrochemical polymerization of fullerene C<sub>60</sub> // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 1997. V. 46. P. 830–831. DOI:10.1007/BF02495224. (Изв. АН.Сер. хим. 1997. С. 863–865).

359. *Strasser P., Ata M.* Electrochemical Synthesis of Polymerized LiC<sub>60</sub> Films // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4131–4134. DOI:10.1021/jp980431s.
360. *Fedurco M., Costa D.A., Balch A.L., Fawcett W.R.* Electrochemical Synthesis of a Redox-Active Polymer Based on Buckminsterfullerene Epoxide // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1995. V. 34. P. 194–196. DOI:10.1002/anie.199501941.
361. *Winkler K., Costa D.A., Balch A.L., Fawcett W.R.* A Study of Fullerene Epoxide Electroreduction and Electropolymerization Processes// *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 17431–17436. DOI:10.1021/j100048a019.
362. *Anderson H.L., Boudon C., Diederich F., Geisellbrecht J. P., Gross M., Seiler P.* 61,61-Bis(trimethylsilyl)butadiynyl-1,2-dihydro-1,2-methanofullerene[60]: Crystal Structure at 100 K and Electrochemical Conversion to a Conducting Polymer// *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1994. V. 33. P. 1628–1632. DOI:10.1002/anie.199416281.
363. *Benincori T., Brenna E., Sannicolo F., Trimarco L., Zotti G., Sozzani P.* The First “Charm Bracelet” Conjugated Polymer: An Electroconducting Polythiophene with Covalently Bound Fullerene Moieties// *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1996. V. 35. P. 648–651. DOI:10.1002/anie.199606481.
364. *Gubskaya V.P., Ovechkina E.V., Yanilkin V.V., Morozov V.I., Nastapova N.V., Zverev V.V., Azancheev N.M., Nuretdinov I.A.* Synthesis of new carbazole-containing fulleropyrrolidines // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed. V.* 54. P. 334–341. DOI:10.1007/s11172-005-0256-x. (Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 329–335).
365. *Fagan P.J., Chase B., Calabrese J.C., Dixon D.A., Harlow R., Krusic P.J., Matsuzawa N., Tebbe F.N., Thorn D.L., Wasserman E.* Some well characterized chemical reactivities of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>)// *Carbon.* 1992. V. 30. P. 1213–1226. DOI:10.1016/0008-6223(92)90063-3.
366. *Balch A.L., Olmstead M.* Reactions of Transition Metal Complexes with Fullerenes (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, etc.) and Related Materials // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 2123–2166. DOI:10.1021/cr960040e.
367. *Lerke S.A., Evans D.H., Fagan P.J.* Voltammetric study of the oxidation of metal derivatives of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 383. P. 127–132. DOI:10.1016/0022-0728(94)03630-L.
368. *Denisovich L.I., Peregudova S.M., Usatov A.V., Sigan A.L., Novikov Y.N.* Electrochemical oxidation and reduction of rhodium and iridium complexes with fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>// *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. P. 1251–1257. DOI:10.1007/BF02495922.
369. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Morozov V.I., Gubskaya V.P., Sibgatullina F.G., Berezhnaya L.Sh., Nuretdinov I.A.* Competitive Conversions of Carbonyl-Containing Methanofullerenes Induced by Electron Transfer // *Russ. J. Electrochem.* 2007. V. 43. P. 184–203. DOI:10.1134/S1023193507020073. (Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 195–214).
370. *Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Shishikina N.I., Fazleeva G.M., Berezhnaya L.Sh., Karaseva I.P., Sibgatullina F.G., Zverev V.V.* Reactions of carbanions of bis(dialkoxyphosphoryl)bromomethane with fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2002. V.51. P. 337–341. DOI:10.1023/A:1015472114103. (Изв. АН.Сер. хим. 2002. С. 317–321).
371. *Nicholson R.S., Shain J.* Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of *p*-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography // *Anal. Chem.* 1965. V. 37. P. 190–195. DOI:10.1021/ac60221a003.
372. *Becker J.Y.* In: “The Chemistry of the Cyclopropyl Group”. Ed. by Z. Rappoport. John Wiley & Son, Chichester. 1987. P. 930.
373. *House H.O., Prabhn A.V., Witkins J.M., Lee L.F.* Reactions involving electron transfer. 9. Reaction of lithium dimethylcuprate with alkyl aryl ketones // *J. Org. Chem.* 1976. V. 41. P. 3067–3076. DOI:10.1021/jo00881a001.

## Глава 2. Молекулярные машины и устройства с электрохимическим двигателем

Человечество на протяжении всего существования человека разумного всегда стремилось к созданию управляемых систем — вначале макро-, а затем и микро-, наноуровня. К концу XX столетия химическая наука достигла таких успехов в управлении химическими реакциями, что способна синтезировать практически любое соединение разумно заданной структуры. Абсолютное большинство реализованных реакций связано с разрывом и образованием ковалентных связей. На стыке XX и XXI веков проявился широкий интерес к управлению нековалентными межмолекулярными взаимодействиями в надмолекулярных образованиях (супрамолекулярных системах) [1–11]. Целенаправленное управляемое изменение этих взаимодействий позволяет придать веществам и материалам новые свойства. Как отмечено в “SRD Annual Report 2002/03 — Structural and Environmental Chemistry”, «развитие в инженерии кристаллов, супрамолекулярной химии, полимерной электронике, фотонике и молекулярных магнетиках всецело зависит от понимания природы межмолекулярных или второго порядка взаимодействий». По образному выражению академика Коновалова А.И. [10] «супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей», и на сегодняшний день неоспорима биомиметическая роль искусственно созданных супрамолекулярных систем в понимании функционирования подобных конструкций в живых системах. Управление нековалентными взаимодействиями в данном случае необходимо для максимального приближения свойств моделей к свойствам живой системы. С развитием химии супрамолекулярных систем связано создание молекулярных машин, переключателей и иных молекулярных устройств. Эти новые необычные системы рассматриваются [1–4, 12] в качестве материалов для создания наноразмерных устройств и компонентов в электронике. Искусственные молекулярные машины могут найти широкое применение и в медицине, например, для адресной доставки лекарств в пораженные ткани человека [13], в биосенсорах [14]. За разработку и создание молекулярных машин Stoddart J., Sauvage J.-P., Feringa B. в 2016 году присуждена Нобелевская премия по химии.

Отдельно взятые связи, образуемые за счет нековалентных взаимодействий, являются слабыми по сравнению с ковалентными связями. Но за счет многоточечных кооперативных нековалентных взаимодействий в целом можно достигнуть достаточно сильного суммарного связывания. Управление нековалентными взаимодействиями сводится к изменению сил связывания в пределе от сильного связывания до сильного отталкивания: сильное связывание  $\leftrightarrow$  слабое связывание  $\leftrightarrow$  несвязывание  $\leftrightarrow$  отталкивание. Очевидно, что такое изменение сил можно достигнуть варьированием природы взаимодействующих субстратов за счет трех эффектов: изменения силы каждого взаимодействия, не меняя природы самого взаимодействия,

изменения количества точек взаимодействия и изменения природы сил взаимодействия. В растворах определенного эффекта можно достигнуть также изменением среды за счет изменения энергии сольватации. Весь этот комплекс исследований проводится достаточно масштабно.

Силами межмолекулярных взаимодействий можно управлять и сохраняя неизменными соединения и среду, но прикладывая определенные внешние воздействия. Особый интерес вызывают такие воздействия, которые селективно изменяют силу нековалентных взаимодействий, не затрагивая ковалентные связи. Поскольку межмолекулярные взаимодействия слабее ковалентных, принципиально такая возможность имеется. При этом появляется возможность и обратимого изменения этих взаимодействий: при внешнем воздействии меняется сила нековалентных взаимодействий и меняются свойства отдельных компонентов и системы в целом, после обратного воздействия нековалентные взаимодействия и система возвращаются в исходное состояние.

На этих идеологических предпосылках построены практически все искусственно созданные молекулярные машины, молекулярные переключатели и другие молекулярные устройства. В качестве внешнего воздействия применялись изменение температуры, изменение pH, фотооблучение, электронный перенос. Электронный перенос был осуществлен в результате окислительно-восстановительной химической реакции, фотоиндуцированный и электрохимический. Непрерывное увеличение температуры приводит к непрерывному снижению свободной энергии связывания за счет увеличения вклада энтропийного фактора. При этом можно непрерывно изменять нековалентное взаимодействие от сильного связывания до несвязывания. Это вызовет движение компонентов системы относительно друг друга. Обратным уменьшением температуры до исходного значения можно вызвать обратное движение и вернуть систему в исходное состояние. Во всех остальных случаях изменение сил межмолекулярных взаимодействий происходит дискретно от сильного связывания до отталкивания в результате скачкообразного изменения свойств компонентов системы. При уменьшении pH соединения из депротонированного состояния можно перевести в протонированное с кардинальным изменением его свойств и сил связывания с другими соединениями. Обратным увеличением pH до исходного значения можно вернуть исходное депротонированное состояние, его свойства и силы связывания. При воздействии излучения определенной длины волны возможны обратимые изменения конформации, структуры молекул (например, переход цис-изомера в транс-изомер), что приведет к изменению межмолекулярных взаимодействий. При электронном переносе также происходит кардинальное изменение свойств соединений и сил нековалентного связывания, обратный электронный перенос возвращает все в исходное состояние. С точки зрения практической реализации молекулярных устройств более привлекательными представляются фотоиндуцированный и электрохимический электронные переносы, поскольку они достаточно просто реализуемы и не сопровождаются изменением состава раствора.

В данной главе обобщены данные о надмолекулярных системах, в которых нековалентное взаимодействие между компонентами системы управля-

ется электрохимическим электронным переносом. Рассмотрены молекулярные машины и устройства катенанового, ротаксанового и иного строения, проводящие редокс-активные полимеры, в которых вызванное электронным переносом изменение межмолекулярных взаимодействий индуцирует движение компонентов системы относительно друг друга. Они получили название «молекулярные машины» и «устройства с электрохимическим двигателем» [15] или «электрохимические молекулярные машины» [16]. Молекулярные двигатели или машины широко распространены в биологии [5–9] и играют важную роль в биохимии живой клетки. Поэтому приведен также пример машины обратного действия из живой природы, в которой, наоборот, механическое движение вызывает электронный перенос. Обсуждены отдельные примеры молекулярных переключателей, позволяющие обратимо переключать цвет и люминесценцию, переводить молекулярную систему в супрамолекулярную, в ассоциат, агрегат, мономер в олигомер и супрамолекулярный полимер, трансформировать одну супрамолекулярную систему в другую, раствор в гель.

Все обсуждаемые машины и устройства имеют нанометровый размер, и, следовательно, они представляют собой наномашинны и наноустройства. Кроме того, все рассмотренные системы являются также супрамолекулярными, в которых движение компонентов относительно друг друга управляется электрохимическим электронным переносом.

В литературе обзоров, в полной мере учитывающих последние достижения в этой области, нет, хотя в целом исследования по молекулярным машинам и моторам обобщены достаточно полно и детально [3, 4, 16–29]. В нашей стране это направление исследований не получило должного развития, и в отечественной литературе имеются лишь единичные примеры подобного обобщения [30, 31].

## **2.1. Молекулярные машины и устройства псевдоротаксанового, ротаксанового и катенанового строения на основе донорно-акцепторных комплексов**

Под молекулярной машиной понимают ансамбль дискретного числа молекулярных компонентов, выполняющих движения, подобные механическим, в результате соответствующих внешних воздействий [11]. Известны [1–4, 16, 19, 24, 32] различные типы молекулярных машин: молекулярные моторы, роторы, челноки, переключатели, пинцеты, пропеллеры, логические вентили, искусственные мышцы. Искусственно созданные молекулярные машины и устройства с электрохимическим двигателем — это прежде всего катенаны, ротаксаны и псевдоротаксаны (рис. 2.1). В катенанах осуществляется вращение кольца, а в ротаксанах — вращение и поступательное челночное движение (рис. 2.2). Псевдоротаксан может быть прекурсором в синтезе катенанов и ротаксанов: если осевую молекулу псевдоротаксана замкнуть саму на себя, получится катенан, если же на концы этой молекулы навесить объемные группы, то это будет ротаксан. Эти объемные группы

называются стопперами, фиксаторами, и их размер больше полости макроцикла. Они не проходят через макроцикл, поэтому ротаксаны при разумных внешних воздействиях вполне стабильны. Псевдоротаксаны содержат одну или вообще не содержат блокирующую группу, у осевой молекулы всегда есть конец, свободно проходящий через макроцикл. Вследствие этого псевдоротаксаны существуют в растворе в равновесии с отдельными компонентами, неустойчивы и часто распадаются на составные части даже при мягком окислении или восстановлении.

Большинство созданных молекулярных машин построено на основе донорно-акцепторных ароматических комплексов [33–65]. В таких машинах катананового строения один макроцикл является электронодонором, а второй — электроноакцептором [33–57]. В ротаксанах может быть два варианта: донорная ось — акцепторный макроцикл и, наоборот, акцепторная ось — донорный макроцикл. Реализованы оба варианта молекулярных машин [33, 55–64].

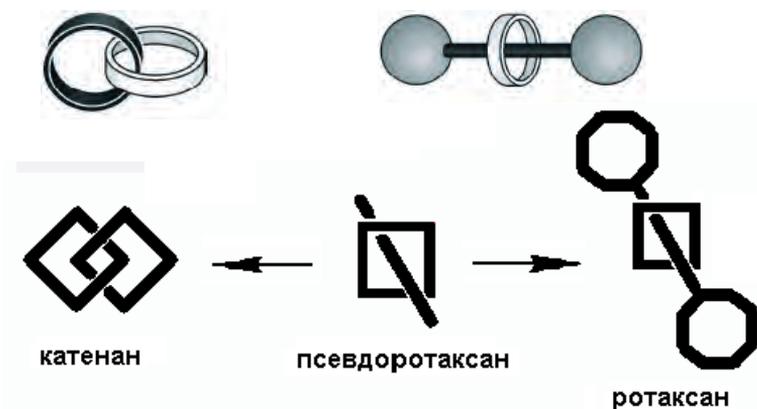


Рис. 2.1. Схематическое изображение [2]катананов, [2]ротаксанов и псевдоротаксанов

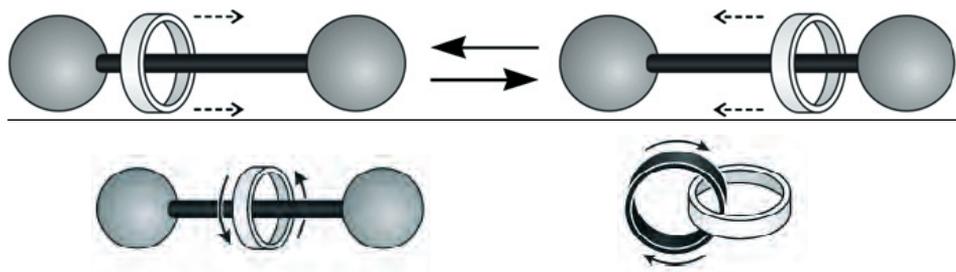


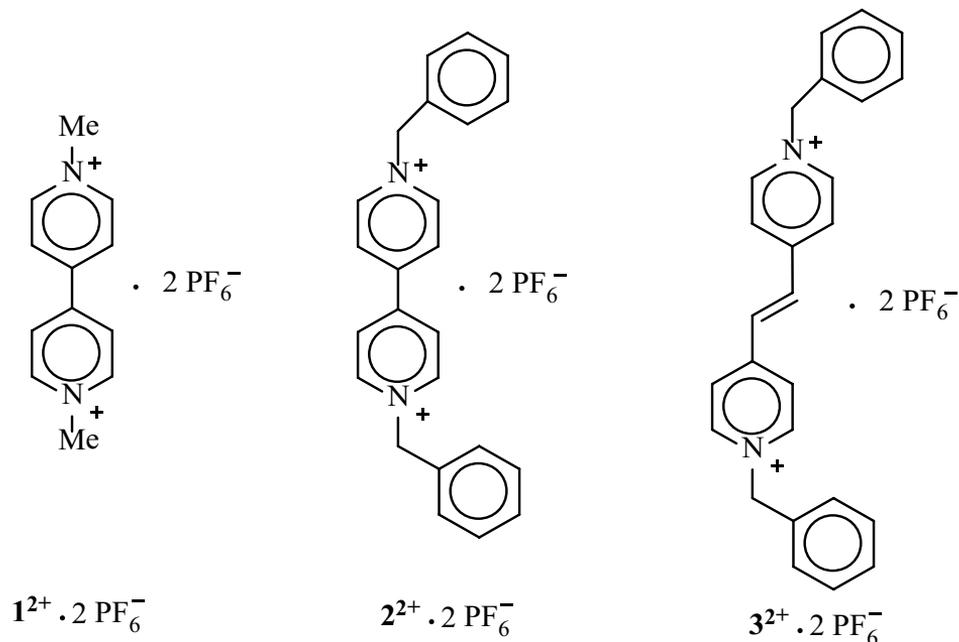
Рис. 2.2. Схематическое представление движений в молекулярных машинах ротаксанового и катананового строения

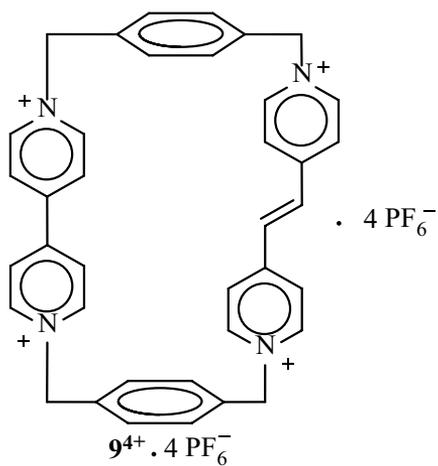
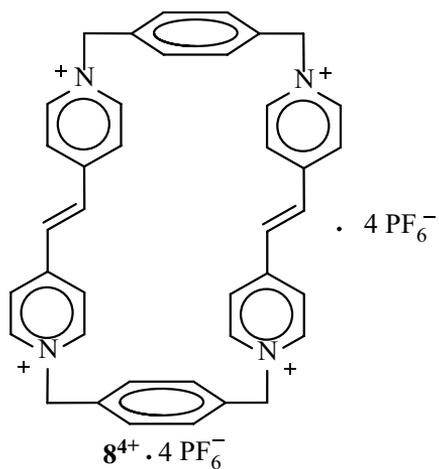
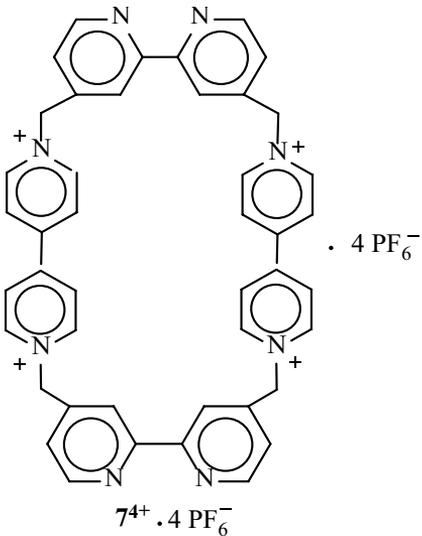
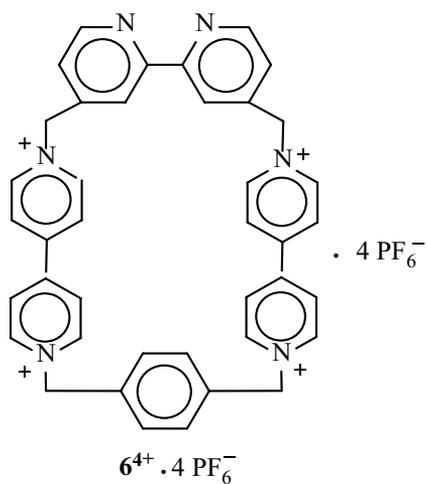
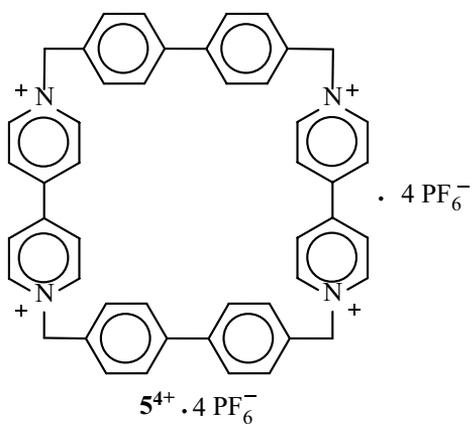
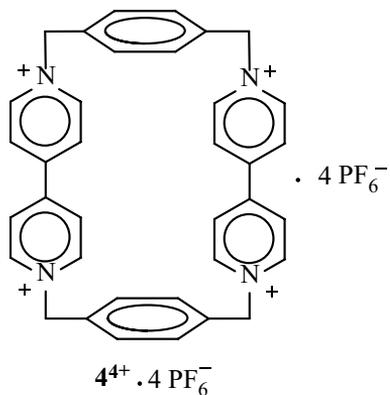
Поскольку речь идет о машинах и устройствах, при электронном переносе должно реализоваться движение, причем обратный электронный перенос должен приводить к обратному движению к исходному состоянию.

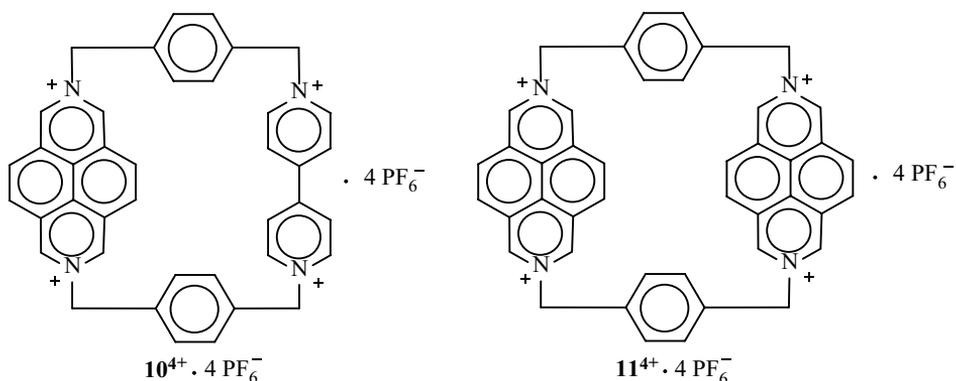
Этот цикл должен повторяться многократно без разрушения системы. Отсюда требования к компонентам молекулярной машины: процессы электронного переноса в этих системах должны протекать химически обратимо. Иначе говоря, компоненты системы при электронном переносе не должны подвергаться необратимым химическим реакциям образования и разрыва ковалентных связей. Это требование сильно ограничивает набор электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов и систем, которые могли бы функционировать как молекулярные машины. И поэтому далеко не все созданные катенаны, ротаксаны и псевдоротаксаны являются молекулярными машинами и устройствами с электрохимическим двигателем.

### 2.1.1. Донорные, акцепторные структурные блоки и макроциклические соединения

В машинах в качестве электроноакцепторного фрагмента используются в основном сопряженные биспиридиновые дикатионы  $1^{2+}$ – $3^{2+}$ , в которых пиридиновые единицы связаны между собой непосредственно (виологен, паракват) или через этиленовый мостик. Из таких фрагментов формируют циклофаны  $4^{4+}$ – $11^{4+}$ . Они симметричные или несимметричные, большего или меньшего размера, но все являются жестко зафиксированными циклами. В полярных средах, таких как ацетонитрил, который чаще всего и используется в качестве растворителя, соли циклофанов хорошо диссоциируют, и они существуют в растворе в виде тетракатиона. Противоионы не играют какой-либо ключевой роли в функционировании машин и устройств, поэтому в дальнейшем для упрощения записи их будем опускать.







Биспиридиновые единицы восстанавливаются двухступенчато с переносом по одному электрону на каждой ступени с образованием устойчивых катион-радикала и диамина (схема 2.1) [33, 34]. Симметричные циклофаны также восстанавливаются двухступенчато, но уже с переносом двух электронов на каждой ступени, т. е. по одному электрону на каждую биспиридиновую единицу (схема 2.2) [33, 36, 37]. Соответственно, при частичном восстановлении получается ди(катион-радикал), а при полном восстановлении — нейтральное соединение — тетраамин. Интересно, что перенос электрона на оба биспиридиновых фрагмента происходит при одном потенциале, что означает практическое отсутствие их взаимного влияния друг на друга. Точно так же восстанавливается и другой симметричный циклофан  $84^+$ , содержащий две биспиридинийэтиленовые субъединицы (схема 2.3) [34]. В случае же несимметричного макроцикла  $94^+$  фиксируется уже четыре отдельные ступени одноэлектронного переноса (схема 2.4) [34]. Перенос первого электрона легче происходит на метилвиологеновый фрагмент, а перенос второго, наоборот, — на биспиридинийэтиленовую субъединицу. В [31] в обобщенном виде приведены потенциалы всех ступеней электронного переноса для всех субстратов.

Схема 2.1

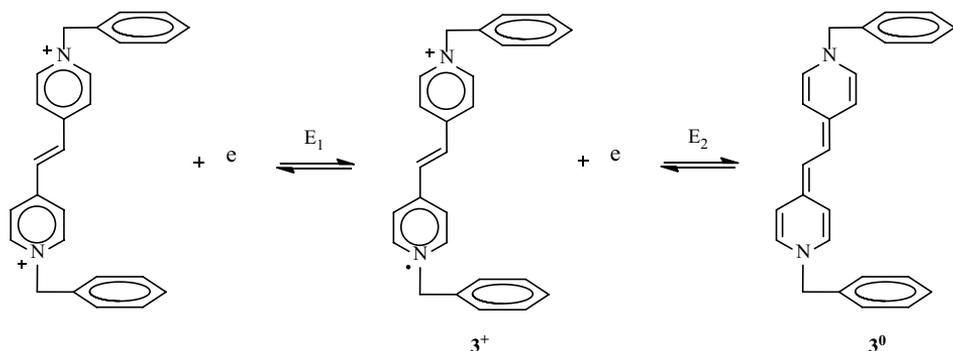


Схема 2.2

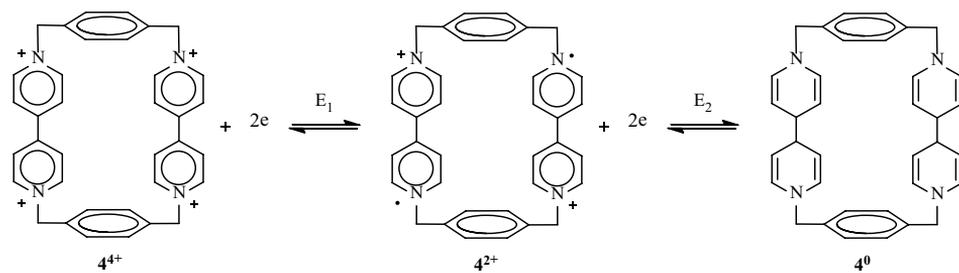


Схема 2.3

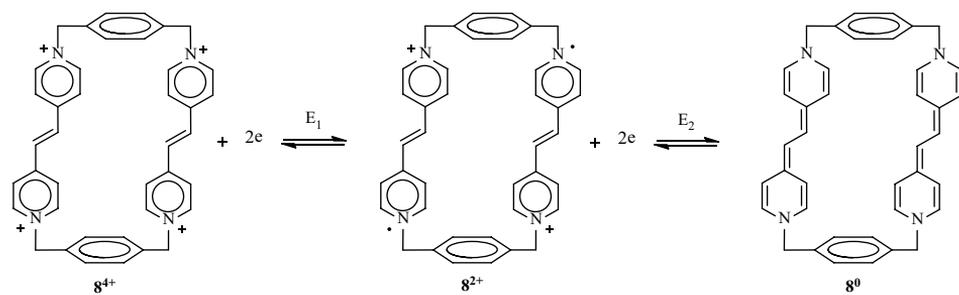
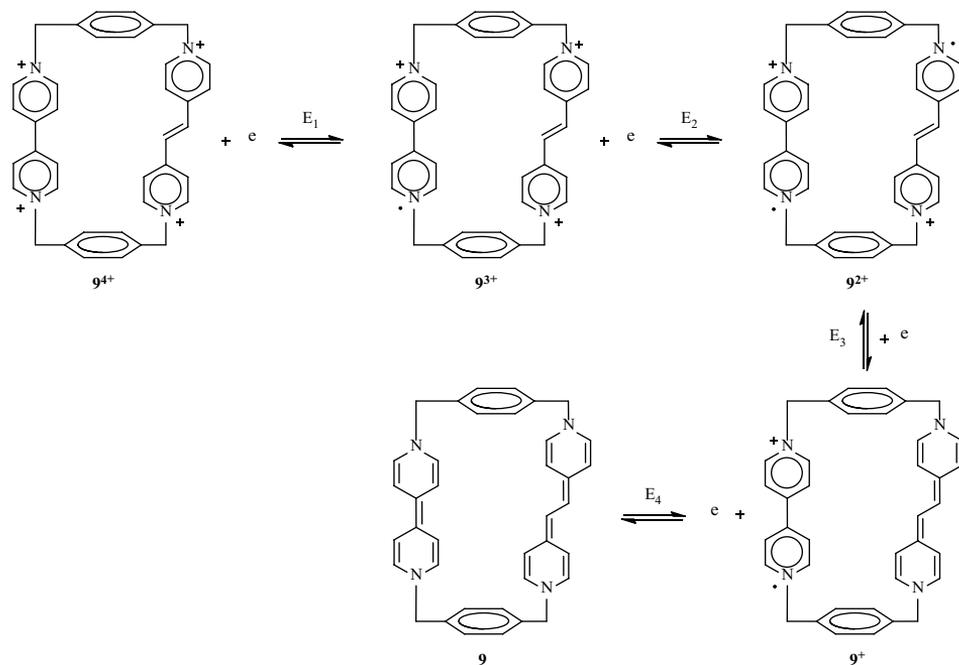
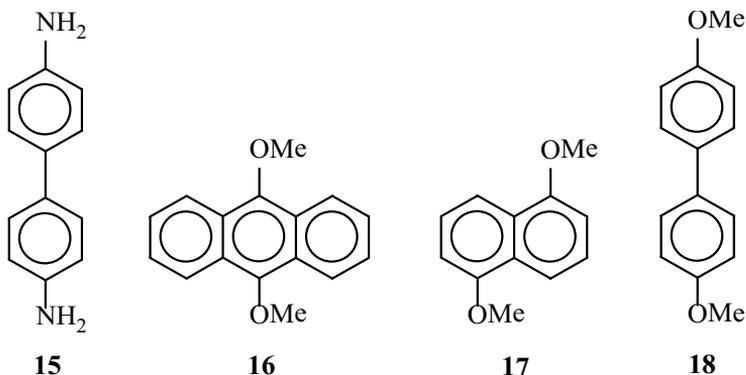
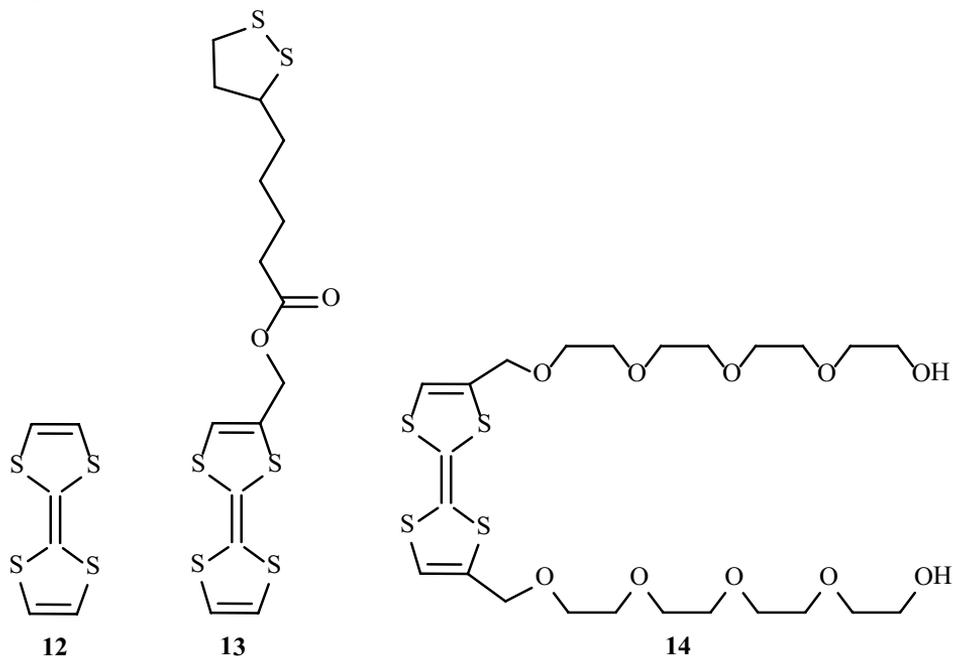
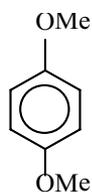


Схема 2.4

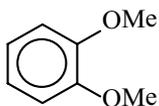


Используемые электронодонорные группы более разнообразны (соед. **12–22**). Но из всех представленных доноров только тетраиафульвален (ТТФ) [26, 59, 61–71] и бензидин [72] образуют при электронном переносе стабильные катионные частицы. Поэтому электрохимический электронный перенос этих фрагментов используется для индуцирования движения в молекулярных машинах и устройствах. Все остальные электронодоноры **16–22** окисляются значительно труднее [30, 73–76], что свидетельствует об их меньшей электронодонорности. Продукты одноэлектронного переноса — катион-радикалы — нестабильны или не очень стабильны, они вступают в необратимые химические реакции, поэтому на базе электрохимических реакций этих электронодонорных единиц не могут быть созданы молекулярные машины.

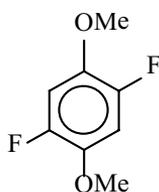




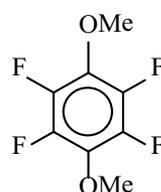
19



20



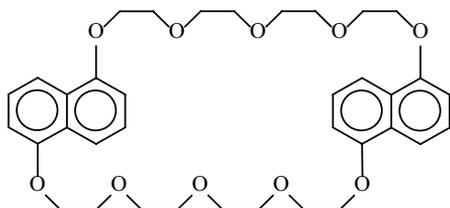
21



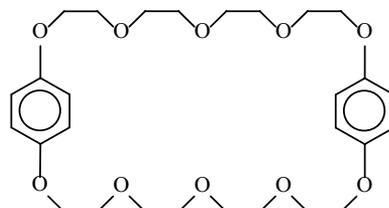
22

При функционировании машин эти фрагменты выполняют функцию электронодонора и связывают электроноакцептор, но непосредственно в реакциях электронного переноса не участвуют. Обращает на себя внимание дисульфидная группа в замещенном ТТФ **13**. Для функционирования молекулярной машины она не нужна, но она необходима для фиксации этой молекулы на поверхности металла. При контакте с металлом, например с золотом, дисульфидная связь разрывается, и образуется две связи Au-S. Таким образом, на поверхности электрода формируется ковалентно связанный монослой этого соединения, а соответственно, и монослой молекулярных машин.

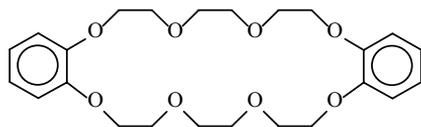
На основе приведенных донорных единиц синтезируют симметричные, несимметричные электронодонорные макроциклы **23–30** разного размера и с разной электронодонорностью [30]. Все они являются краун-эфирами и, в отличие от акцепторных циклофанов, электронейтральны и конформационно подвижны.



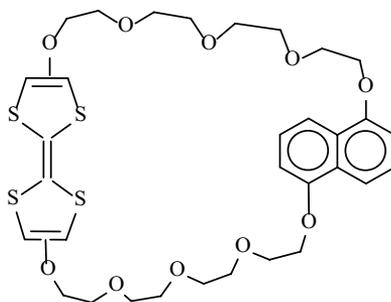
23



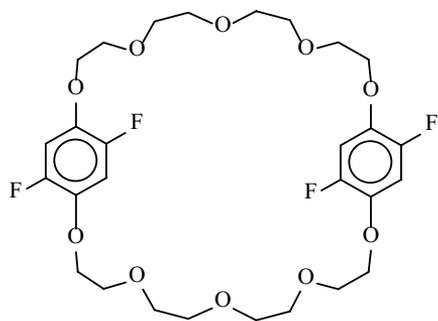
24



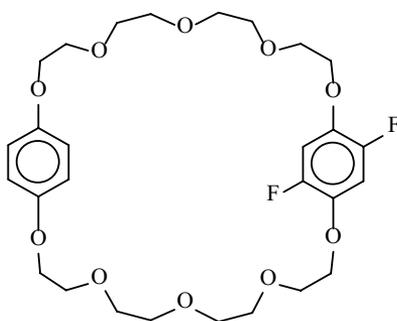
25



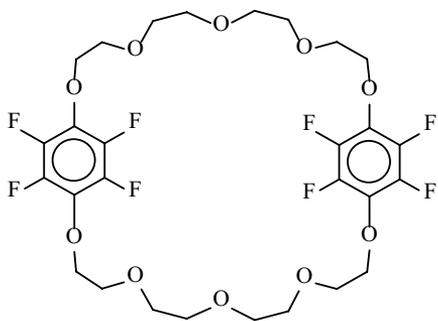
26



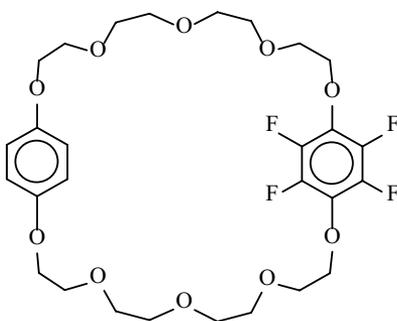
27



28



29



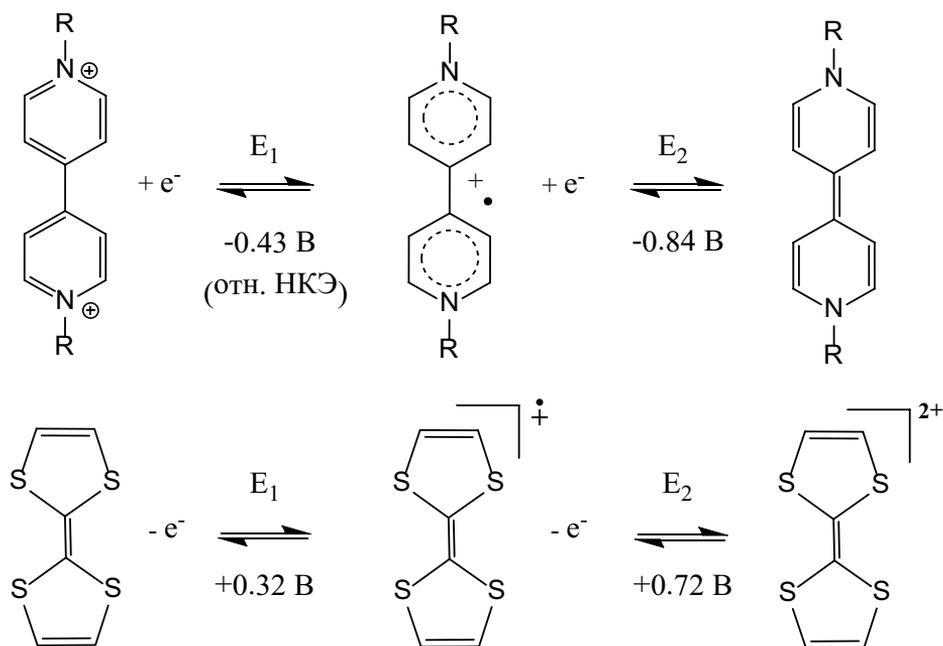
30

### 2.1.2. Принцип функционирования электрохимического двигателя

Движение в молекулярных машинах и устройствах на основе рассмотренных выше макроциклов базируется на едином принципе функционирования электрохимического двигателя. Этот принцип рассмотрим на одном простом примере (схема 2.5). В ацетонитриле дикатион параковата ступенчато принимает два электрона с образованием стабильных катион-радикала и нейтрального диамина. Точно также ступенчато отдает два электрона молекула ТТФ с образованием тоже устойчивых катион-радикала и дикатиона. Формальный потенциал восстановления параковата ( $E_{\text{red}}^1 = -0,43$  В отн. н. к. э.) очень низкий. Это свидетельствует о том, что параковат является мощным электроноакцептором. ТТФ имеет низкий формальный потенциал окисления ( $E_{\text{ox}}^1 = +0,32$  В), следовательно, это мощный электронодонор. Соответственно если параковат и ТТФ вместе ввести в раствор, они образуют донорно-акцепторный комплекс (комплекс с переносом заряда), т. е. притягиваются друг к другу. Продукт полного восстановления параковата нейтральный диамин имеет потенциал окисления ( $E_{\text{ox}}^1 = -0,84$  В), который намного отрицательнее потенциала окисления ТТФ. Следова-

тельно, диамин является даже более мощным донором электрона, чем ТТФ. Естественно, два мощных электронодонора — нейтральные диамин и ТТФ — уже не притягиваются, а отталкиваются друг от друга. Точно так же отталкиваются друг от друга два акцепторных дикатиона: дикатион ТТФ ( $E_{\text{red}}^1 = +0,72 \text{ В}$ ) и дикатион параквата. Движущая сила появляется в результате кардинального изменения донорно-акцепторных свойств соединений при электронном переносе. Сильный электроноакцептор паракват при двухэлектронном восстановлении становится сильным электронодонором. Сильный электронодонор ТТФ при двухэлектронном окислении становится сильным электроноакцептором. Продукты одноэлектронного восстановления и окисления — катион-радикалы параквата и ТТФ — занимают промежуточное положение, проявляя свойства как акцептора, так и донора электрона.

Схема 2.5



Таким образом, исходные паракват и ТТФ притягиваются, а при восстановлении параквата или окислении ТТФ эти частицы уже отталкиваются друг от друга. Как видим, в основе функционирования электрохимического двигателя лежит электропереключаемое связывание, т.е. переключение системы из связанного состояния в несвязанное и обратно посредством обратимого электрохимического электронного переноса. Если отвлечься от сути и посмотреть на это явление формально с точки зрения движения, получается, что при одном исходном потенциале в интервале от  $-0,3$  до  $+0,2 \text{ В}$  паракват и ТТФ сближаются, при переключении потенциала на другой, отрицательнее  $-0,9 \text{ В}$  или положительнее  $+0,8 \text{ В}$ , они разбегаются друг от друга. При

переключении потенциала обратно на исходный они снова будут сближаться. Поскольку процессы электронного переноса обратимы, этот цикл можно повторять многократно. Появляется возможность переключением потенциала управлять движением компонентов системы относительно друг друга теоретически неограниченное число циклов. Для всех макроциклических тетракаатионов  $4^{4+}$ – $11^{4+}$  и краун-эфиров **23–30** точно также при электронном переносе кардинально меняются электронные свойства соединений от мощных акцепторов к мощным электронодонорам или наоборот, поэтому сказанное выше полностью применимо и к ним.

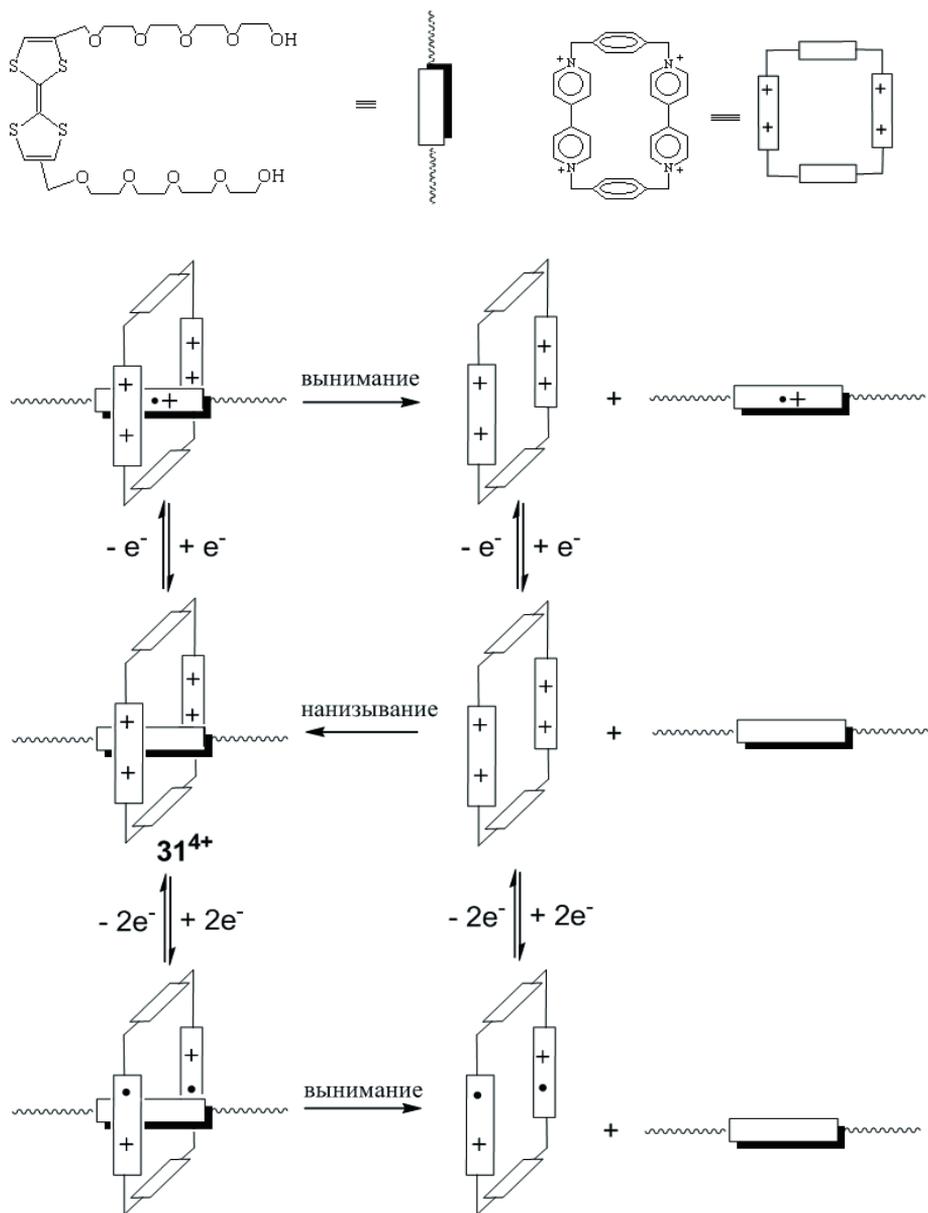
На этом принципе функционирования электрохимического двигателя, на явлении электропереключаемого связывания создано множество молекулярных машин и устройств. Некоторые наиболее яркие примеры, наглядно иллюстрирующие идеологию, рассмотрим более детально.

### 2.1.3. Псевдоротаксаны

В ацетонитриле тетракаатион циклобис(паракват-*n*-фенилена)  $4^{4+}$  и ТТФ **14** образуют псевдоротаксан  $31^{4+}$  (схема 2.6) [70]. Электронодонорный ТТФ входит в полость электроноакцепторного тетракаатионного макроцикла за счет донорно-акцепторного взаимодействия и образует комплекс с переносом заряда (КПЗ) зеленого цвета. После одноэлектронного окисления ТТФ образующийся катион-радикал уже отталкивается от макроцикла и выходит из его полости. Обратный электронный перенос вызывает обратное движение. То же самое движение происходит при восстановлении циклофана по первой ступени до дикаатион-бирадикала. Обратный электронный перенос вызывает обратное движение. Движением можно управлять, переключая потенциал со стационарного значения на потенциал каквосстановления циклобис(паракват-*n*-фенилена)  $4^{4+}$ , так и окисления ТТФ **14**.

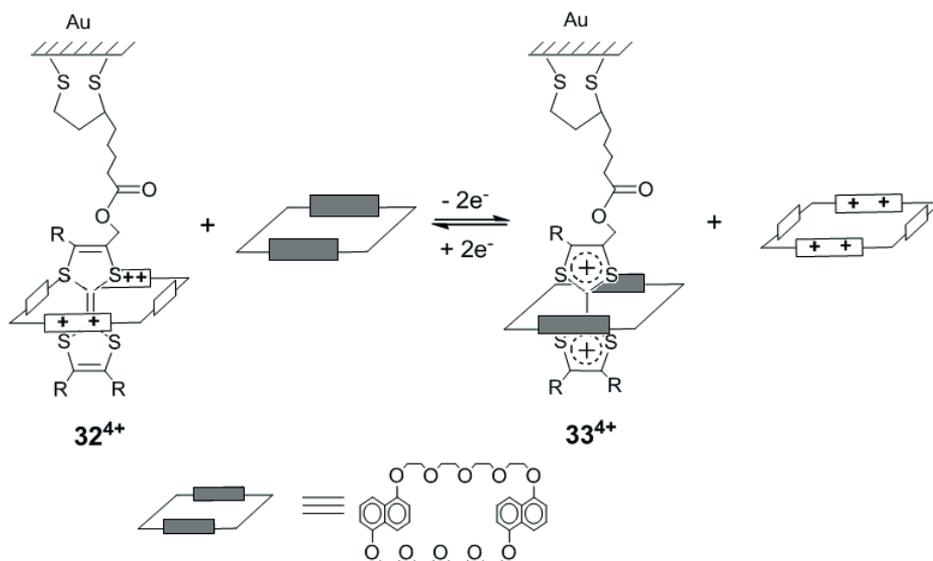
Исходная структура данного псевдоротаксана и всех последующих структур доказывается методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , УФ-спектроскопии, а при образовании кристалла еще и методом рентгеноструктурного анализа. Выводы же о движении в основном базируются на сопоставлении потенциалов восстановления и окисления отдельно взятых компонентов и образуемых ими структур, полученных методом ЦВА. Другие электрохимические методы используются в значительно меньшей степени. Потенциал первой ступени восстановления псевдоротаксана  $31^{4+}$  сдвинут на 50 мВ в сторону отрицательных значений относительно отдельно взятого циклофана  $4^{4+}$  за счет нагнетания электронной плотности тетрагидрофульваленом [70]. А потенциал второй ступени практически совпадает. Следовательно, после первой ступени восстановления псевдоротаксан частично распадается, и на второй ступени восстанавливается уже свободный циклофан. Еще большие различия в потенциалах первой ступени окисления между ТТФ и псевдоротаксаном — 280 мВ, а потенциалы второй ступени в точности совпадают. Следовательно, катион-радикал ТТФ очень быстро и количественно выходит из полости макроцикла. Аналогичные доказательства структуры и движений используются и в приведенных ниже примерах.

Схема 2.6



Электропереключение одного псевдоротаксана на другой происходит при введении в раствор в качестве гостя ТТФ **13**, а в качестве хозяев акцепторного макроцикла **4**<sup>4+</sup> и донорного 1,5-динафто[38]краун-10 **23** (схема 2.7) [44]. Исходный нейтральный ТТФ **13** за счет дисульфидной группы фиксируется на поверхности золотого электрода и образует с тетракаationным макроциклом **4**<sup>4+</sup> псевдоротаксан **32**<sup>4+</sup>. После двухэлектронного окисления ТТФ до дикаationного состояния происходит замена акцепторного макроцикла **4**<sup>4+</sup> на донорный краун-эфир **23** с образованием нового псевдоротаксана **33**<sup>2+</sup>. При обратном восстановлении происходит и обратное переключение псевдоротаксанов.

Схема 2.7



На идеи образования псевдоротаксана созданы два молекулярных переключателя (выключателя) [62,65]. В одном из них для этого синтезировано соединение **34**<sup>4+</sup>, содержащее фрагменты тетракаationного макроцикла и ТТФ (схема 2.8) [65]. В исходном состоянии ТТФ входит в полость макроцикла. После одноэлектронного окисления ТТФ образующийся катион-радикал выходит из полости. Обратный электронный перенос вызывает обратное движение. Аналогичные движения происходят и в другом переключателе **35**<sup>4+</sup>, отличающемся только спейсером и тем, что в качестве электронодонора вместо ТТФ используется диоксанафталиновый фрагмент (схема 2.9) [62]. Данные молекулы действительно напоминают выключатель. Включение/выключение происходит в результате электронного переноса, иначе говоря, при переключении потенциала с одного значения на другое.

Схема 2.8

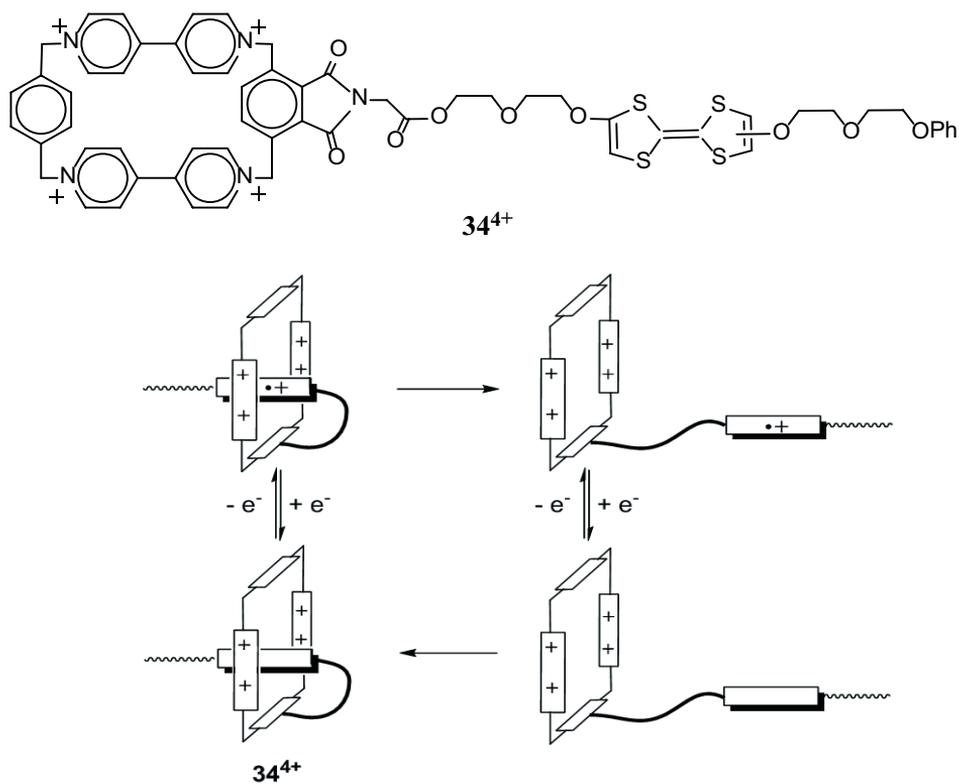
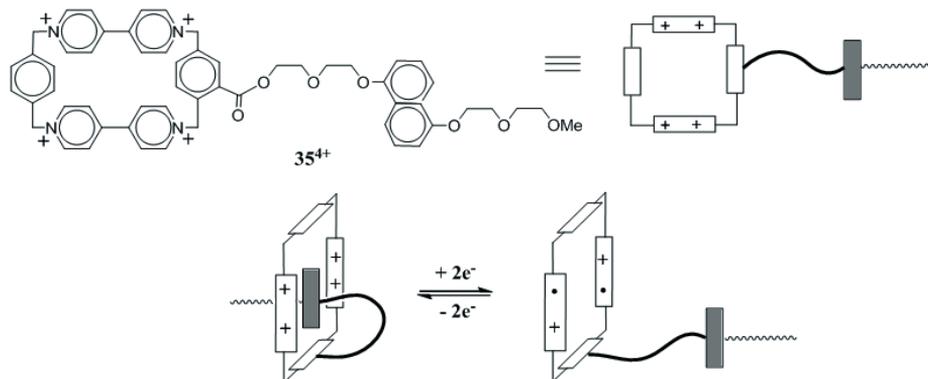
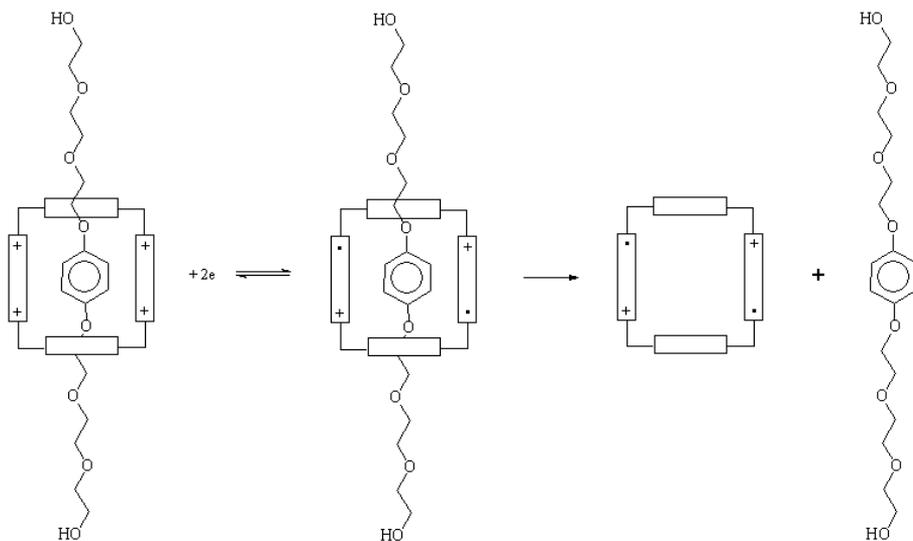


Схема 2.9



Псевдоротаксаны с электрохимическим двигателем созданы и на основе других электронодонорных фрагментов. На схеме 2.10 представлен псевдоротаксан  $36^{4+}$ , в котором в качестве электронодатора выступает диоксафениленовый фрагмент [33]. В исходном состоянии этот фрагмент находится в полости макроцикла, а после его восстановления выходит из полости. Обратный электронный перенос вызывает обратное движение.

Схема 2.10



$36^{4+}$

На основе [2] псевдоротаксана, образующегося из тетракаationного бисвиологена  $37^{4+}$  и кукурбит[8]урилы (CB[8]), создана молекулярная машина  $38^{4+}$ , обратимо образующая молекулярную петлю [77]. В исходном состоянии в полости CB[8] находится спейсер бисвиологенового тетракаationа. После обратимого одноэлектронного восстановления виологеновых единиц образующиеся катион-радикалы виологеновых единиц димеризуются с образованием петли (схема 2.11). Вхождение катион-радикалов метилвиологеновых фрагментов в полость обусловлено склонностью катион-радикалов метилвиологена к димеризации и стабилизацией димера в полости макроцикла. Обратный электронный перенос вызывает обратную трансформацию петли в исходную линейную форму.

На этой же идее создана молекулярная машина  $39^{4+}$ , в которой при электронном переносе происходит обратимое переключение одной петли на другую (схема 2.12) [78].

Схема 2.11

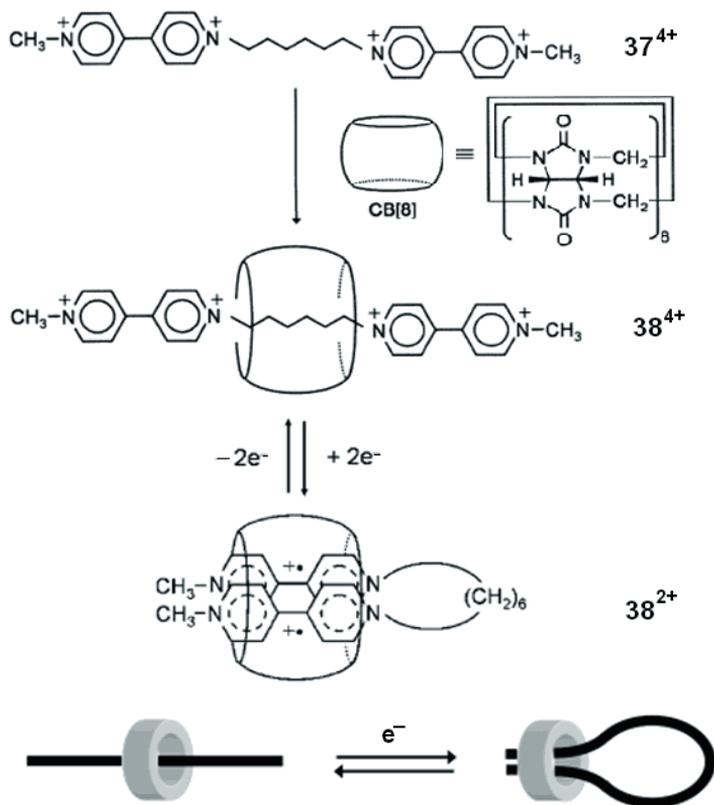
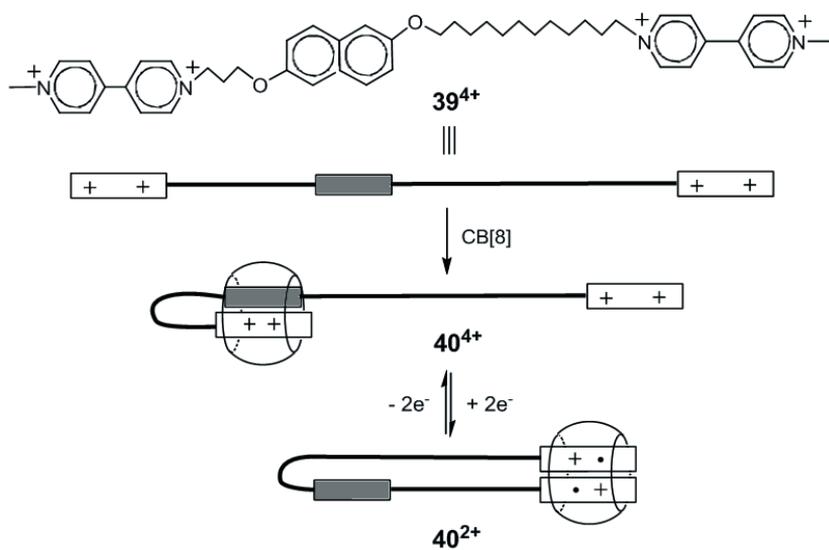


Схема 2.12





### 2.1.4. Ротаксаны

На рис.6 представлена молекулярная машина ротаксанового строения  $44^{4+}$ . В исходном состоянии внутри полости макроцикла находится наиболее донорный диоксафениленовый фрагмент [33]. После восстановления макроцикла до дикатион-бирадикала диоксафениленовый фрагмент выходит из полости макроцикла, и макроцикл оказывается в других местах осевой молекулы. Строго фиксированного местоположения макроцикла нет и в этом есть некоторая неопределенность. Поэтому молекулярные машины создают на основе двухпозиционных ротаксанов  $45^{4+}$ ,  $48^{4+}$ , осевая молекула которых содержит два фрагмента с ярко выраженной, но различающейся электронодонорностью. В ротаксане  $45^{4+}$  в исходном состоянии внутри полости в основном находится более донорный бензидиновый фрагмент (схема 2.14) [60]. После его одноэлектронного окисления до катион-радикального состояния макроцикл переходит на другой, менее донорный диоксабифениленовый фрагмент. Обратный электронный перенос вызывает обратное движение. В этой машине макроцикл совершает поступательное движение вдоль осевой молекулы.

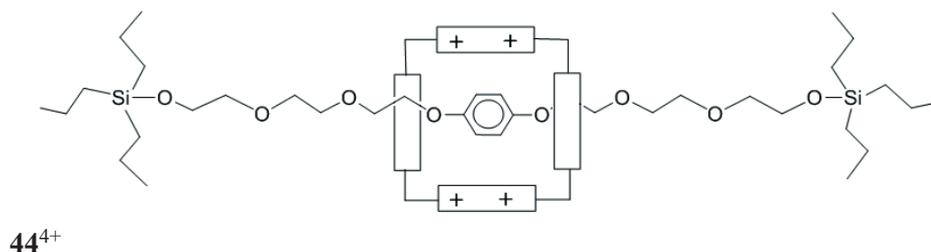
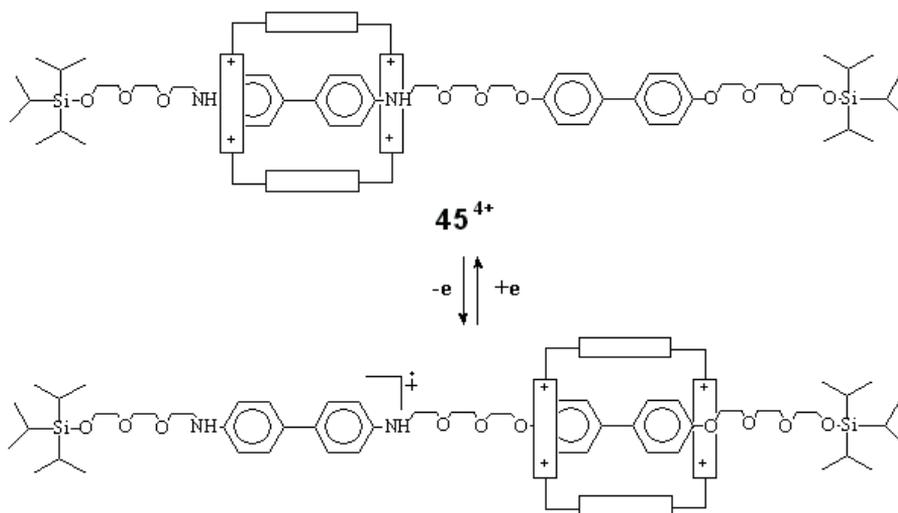


Схема 2.14



В ротаксанах  $46^{4+}$ ,  $50^{4+}$ , содержащих в осевой молекуле ТТФ и диоксанафталиновый фрагменты, независимо от того, находится ротаксан в ацетонитрильном растворе [56,63], в в жидкокристаллическом состоянии [61] или зафиксирован на поверхности золотого электрода [57], в исходном состоянии внутри акцепторного макроцикла преимущественно находится наиболее донорный ТТФ фрагмент (схемы 2.15, 2.16) [56]. После его окисления до катион-радикала и дикатиона макроцикл соскальзывает на диоксанафталиновый фрагмент. Обратный электронный перенос вызывает обратное движение. Все эти ротаксаны являются молекулярными машинами с электрохимическим двигателем, совершающими поступательное челночное движение (рис. 2.2), поэтому их часто называют молекулярными челноками.

Схема 2.15

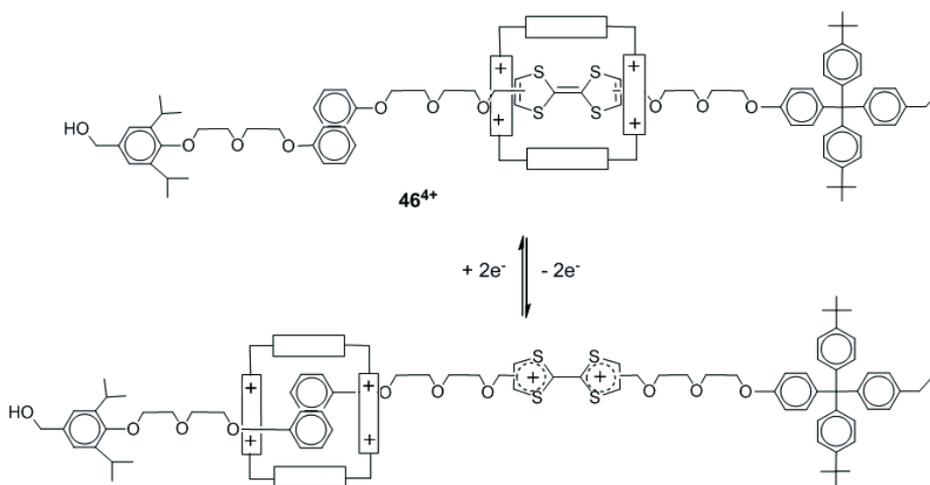
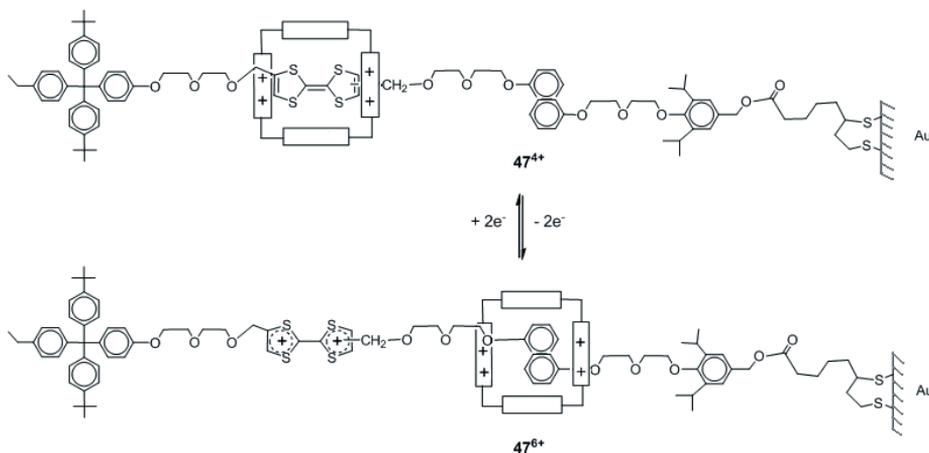
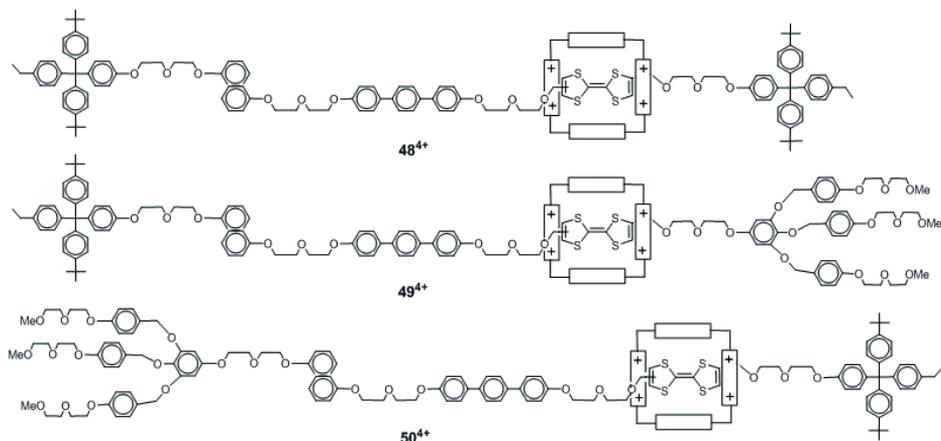


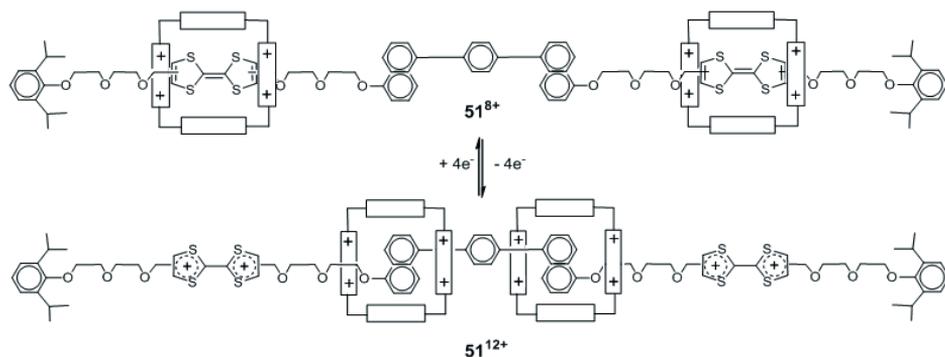
Схема 2.16



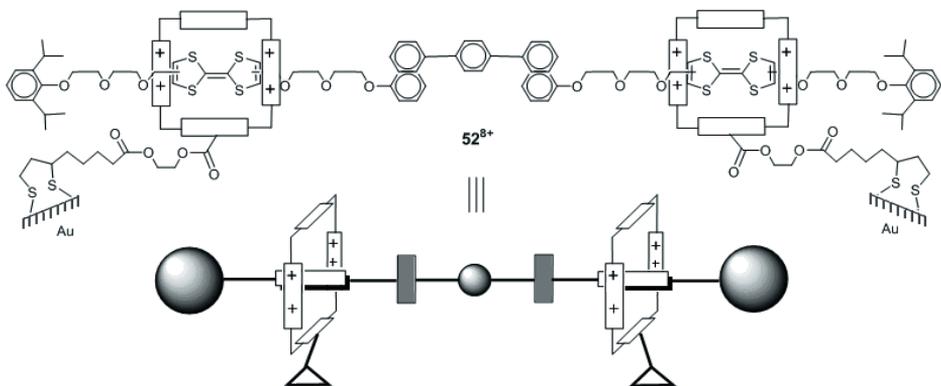


Другая более сложная молекулярная машина создана на основе [3] ротаксана  $51^{8+}$ , который представляет практически удвоенный вариант предыдущего ротаксана  $46^{4+}$ : два макроцикла и по два донорных фрагмента на каждый макроцикл (схема 2.17) [47]. Поэтому при электронном переносе и движения будут те же, только в удвоенном количестве.

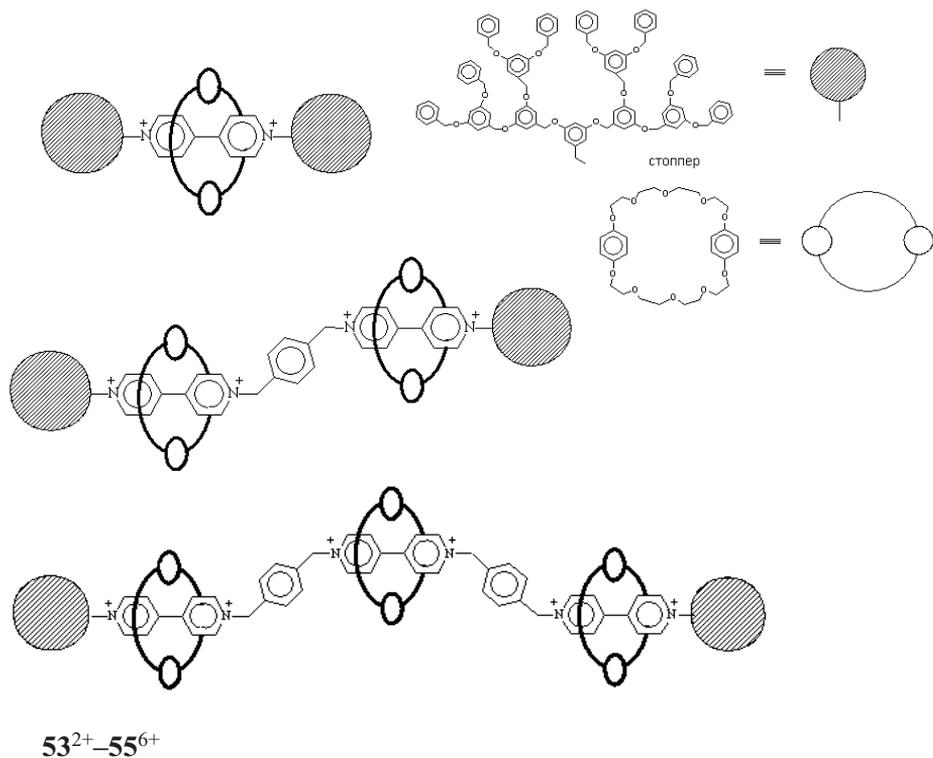
Схема 2.17



На базе этой молекулярной машины авторы создали молекулярный мускул  $52^{8+}$  [48]. Для этого в макроциклы на длинных спейсерах ввели дисульфидные группы и через них этот ротаксан ковалентно связали с поверхностью золотого электрода. При этом на поверхности металла получили монослой молекулярных машин. При окислении ТТФ единицы макроциклы соскальзывают на оксанафталиновые фрагменты, а обратное восстановление вызывает обратное движение. Поскольку макроциклы зафиксированы на поверхности это будет движение, действительно напоминающее работу мускулатуры.

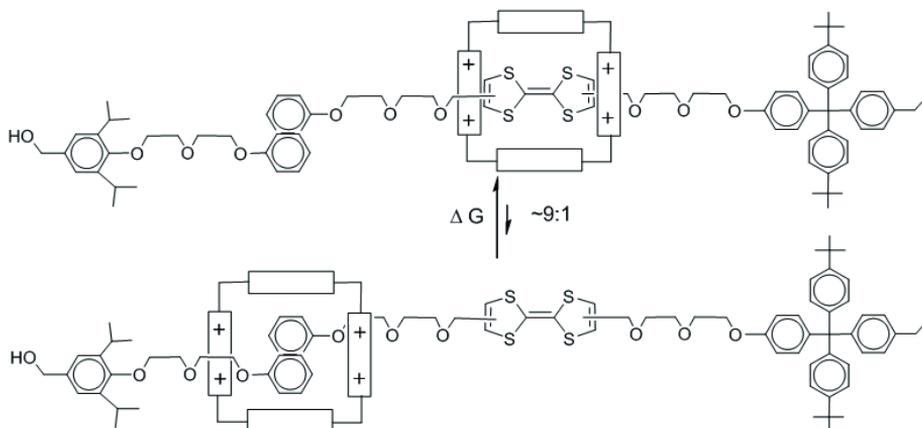


В приведенных выше примерах молекулярных машин ротаксанового строения макроцикл заряжен положительно, а осевая молекула содержит донорные фрагменты. Созданы молекулярные машины  $53^{2+}$ ,  $55^{6+}$  [58] и некоторые другие [59], в которых, наоборот, осевая молекула заряжена положительно, а кольцевая молекула содержит донорные фрагменты. При восстановлении биспиридиновых единиц происходят вращение и сдвиг кольцевых молекул вдоль осевых молекул, а обратный электронный перенос вызывает обратные движения.



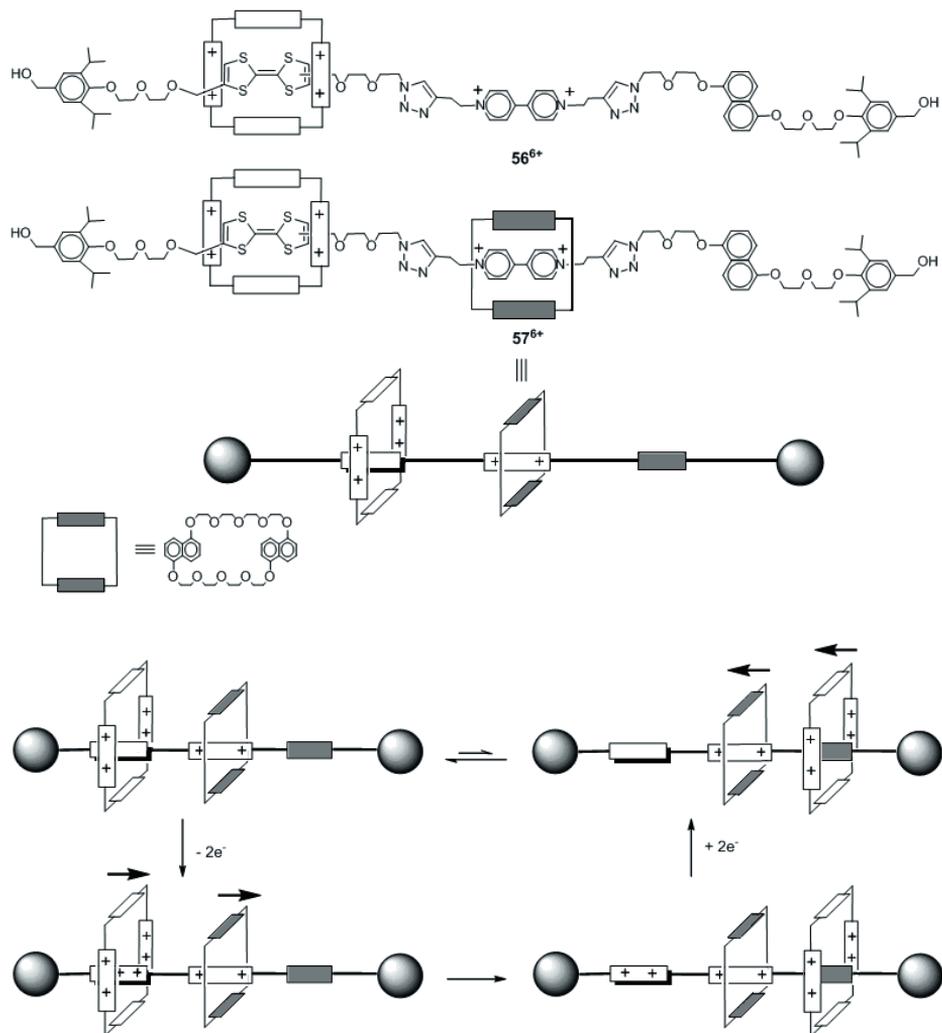
В ротаксанах  $45^{4+}$ ,  $52^{8+}$  показаны молекулярные машины в идеальном, упрощенном виде, акцентировано внимание лишь на основных состояниях и движениях. На самом же деле ротаксаны в исходном состоянии существуют не только в виде рассмотренных преобладающих трансляционных изомеров, когда в полости тетракаationного макроцикла находится более донорная единица (ТТФ, бензидин), но также и в виде другого метастабильного изомера с окса- или диоксанафталиновым фрагментом в полости макроцикла. Хотя последний трансляционный изомер представлен и в значительно меньшей степени, тем не менее, трансляционные изомеры находятся в достаточно подвижном равновесии, и уже исходное состояние ротаксана можно рассматривать как молекулярную машину, совершающую самопроизвольные челночные движения (схема 2.18). Наличие этого движения несколько осложняет работу молекулярной машины с электрохимическим двигателем, делая ее неоднозначной. Чтобы увеличить барьер перехода макроцикла с ТТФ на диоксанафталиновую единицу и обратно, в осевую молекулу между этими фрагментами введен фрагмент параквата (трехпозиционный [2]ротаксан  $56^{6+}$ , схема 2.19), который связывается макроциклическим краун-эфиром **23** ([2]псевдо[2]ротаксан  $57^{6+}$ ) [80].

Схема 2.18



В этом случае снижаются скорости всех движений как в исходном состоянии, так и после стадии электронного переноса. При двухэлектронном окислении ТТФ до дикатиона происходит переход тетракаationного макроцикла на диоксанафталиновый фрагмент с синхронным выталкиванием краун-эфирного макроцикла с осевой молекулы в раствор. Затем краун-эфир уже с другого конца осевой молекулы снова нанизывается на осевую молекулу за счет образования донорно-акцепторного комплекса с паракватом осевой молекулы. После обратного восстановления дикатиона ТТФ до нейтрального состояния система медленно возвращается в исходное состояние.

Схема 2.19

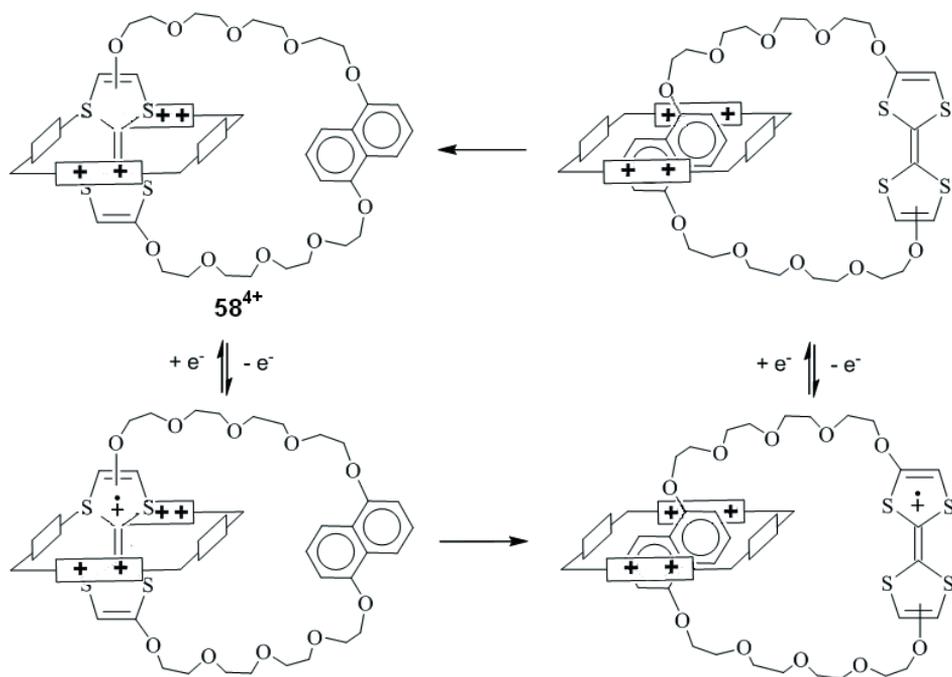


### 2.1.5. Катенаны

Молекулярных машин катенанового строения с электрохимическим двигателем создано достаточно много [33–57]. В основном это [2]катенаны, представляющие собой различную комбинацию механически связанных электроноакцепторных (4<sup>4+</sup> ÷ 11<sup>4+</sup>), электронодонорных 23 ÷ 30 и некоторых других макроциклов. Известны и более сложные машины, состоящие из трех, пяти и даже семи колец. И хотя в них используются разные мультикатионные и электронодонорные макроциклы, принцип действия и движения

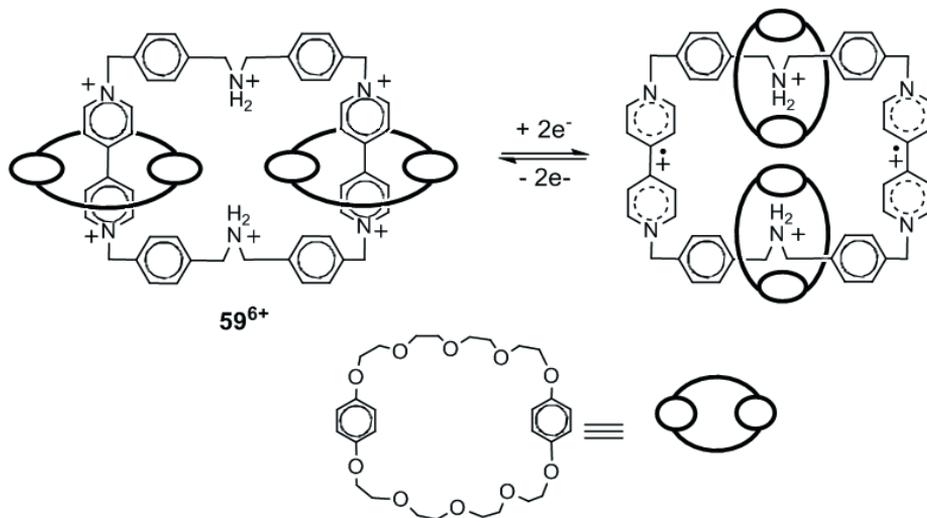
те же, что и в рассмотренном выше примере функционирования электрохимического двигателя. Однако только в случае несимметричных двух- и трехпозиционных катенанов, содержащих в краун-эфирном цикле два или три различных электронодонорных блока, происходят движения в основном в строго фиксированные положения. В остальных случаях структура катенана после электронного переноса не столь однозначна. Наиболее яркими примерами молекулярных машин являются катенаны  $58^{4+}$ ,  $59^{6+}$  и  $60^{4+}$ . В катенане  $58^{4+}$  в исходном состоянии в полости макроцикла находится в основном наиболее донорный ТТФ фрагмент (схема 2.20) [39, 40]. После его одноэлектронного окисления до катион-радикального состояния происходит вращательное движение, и в полости тетракаationного цикла оказывается диоксанафталиновый фрагмент. Обратное восстановление катион-радикала приводит к обратному движению.

Схема 2.20



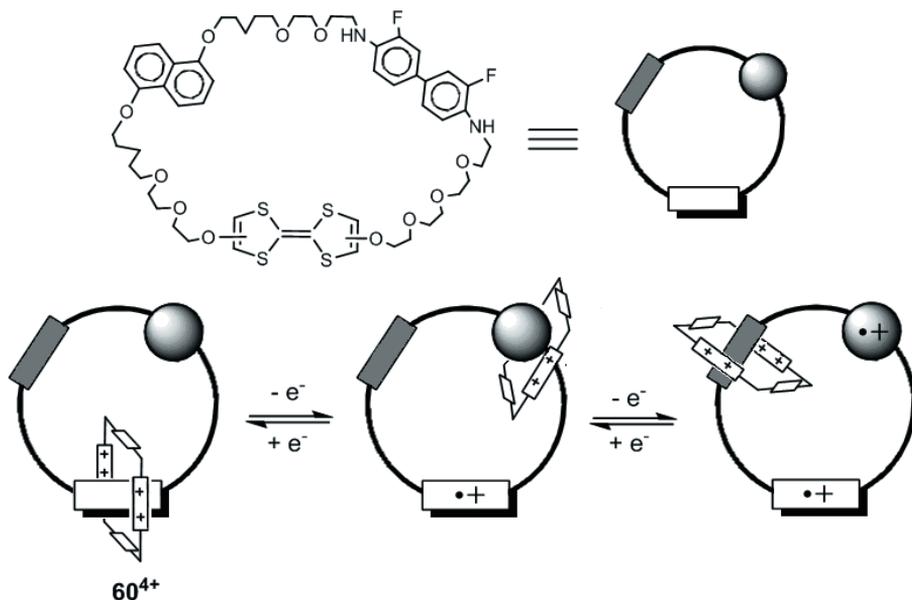
Такая же структура и такие же движения совершаются в аналогичном катенане, в котором в краун-эфирный макроцикл вместо диоксанафталинового фрагмента введен диоксафениленовый фрагмент [40]. В [3] катенане  $59^{6+}$ , представляющем механически связанные гексакатионный макроцикл и два одинаковых симметричных краун-эфира, одноэлектронное восстановление виологеновых единиц до катион-радикального состояния приводит к перемещению краун-эфиров на аммонийные фрагменты (схема 2.21) [81].

Схема 2.21



В трехпозиционном катенане  $60^{4+}$  краун-эфирный макроцикл содержит три электронодонорных фрагмента: тетрагидрофульвален, бензидин (дифторбензидин) и диоксанафталин [52]. Наиболее сильным электронодонором является тетрагидрофульвален, наименьшей донорностью обладает диоксанафталин, а бензидин занимает промежуточное положение, что следует из их потенциалов окисления [30]. В исходном состоянии в полости тетракаатионного макроцикла преимущественно находится тетрагидрофульваленовый фрагмент за счет образования КПЗ зеленого цвета (схема 2.22).

Схема 2.22



После одноэлектронного окисления ТТФ до катион-радикального состояния тетракаationный макроцикл соскальзывает на бензидиновый фрагмент с образованием КПЗ синего цвета. Окисление бензидина до катион-радикала приводит к дальнейшему передвижению тетракаationного макроцикла на диоксанафталиновый фрагмент с образованием КПЗ красного цвета. Обратное восстановление вызывает обратное движение и обратное переключение цвета. Комбинация этих цветов позволяет получать любой цвет видимого спектра, и цветом можно управлять переключением потенциала. Таким образом, эта молекулярная машина является электрохромным материалом и может быть использована при изготовлении дисплеев (схема 2.22).

## 2.2. Молекулярные машины катенанового и ротаксанового строения на основе комплексов металлов

Молекулярные машины катенанового и ротаксанового строения на основе комплексов металлов представлены лишь несколькими примерами. Ротаксан **61** в кольцевой молекуле **62** содержит фенантролиновый фрагмент (два атома азота), а на осевой молекуле **63** фенантролиновый и терпиридилный (три атома азота) (схема 2.23) [82–85]. Если в раствор ротаксана **61** ввести ион меди(I), для которого характерно координационное число 4 и тетраэдрическое окружение, вокруг иона меди оказываются два фенантролиновых фрагмента **64**<sup>+</sup>, которые за счет четырех атомов азота и обеспечивают тетраэдрическое лигандное окружение. Терпиридилный фрагмент оказывается в свободном состоянии. Если далее ион меди(I) подвергнуть одноэлектронному окислению до иона меди(II), для которого характерно более высокое координационное число (5 или 6), ион меди вместе с кольцом соскальзывает на терпиридилный фрагмент **64**<sup>2+</sup>, что обеспечивает координационное число, равное пяти. Обратный электронный перенос вызывает обратное движение. В этой машине реализуется поступательное челночное движение.

На этой же идее создана другая молекулярная машина **65**<sup>+</sup>[86]. Тут уже кольцевая молекула **66** содержит фенантролиновый и терпиридилный фрагменты, а осевая молекула **67** — только один фенантролиновый фрагмент. Понятно, что с ионом меди(I) координируют два фенантролиновых фрагмента, а с ионом меди(II) — фенантролиновый и терпиридилный фрагменты. В данном случае, в отличие от предыдущего, при прямом и обратном электронном переносе происходит вращение кольцевой молекулы, т. е. в молекулярной машине реализуется не поступательное движение, а вращение (схема 2.24). Это молекулярная машина роторного типа.

Схема 2.23

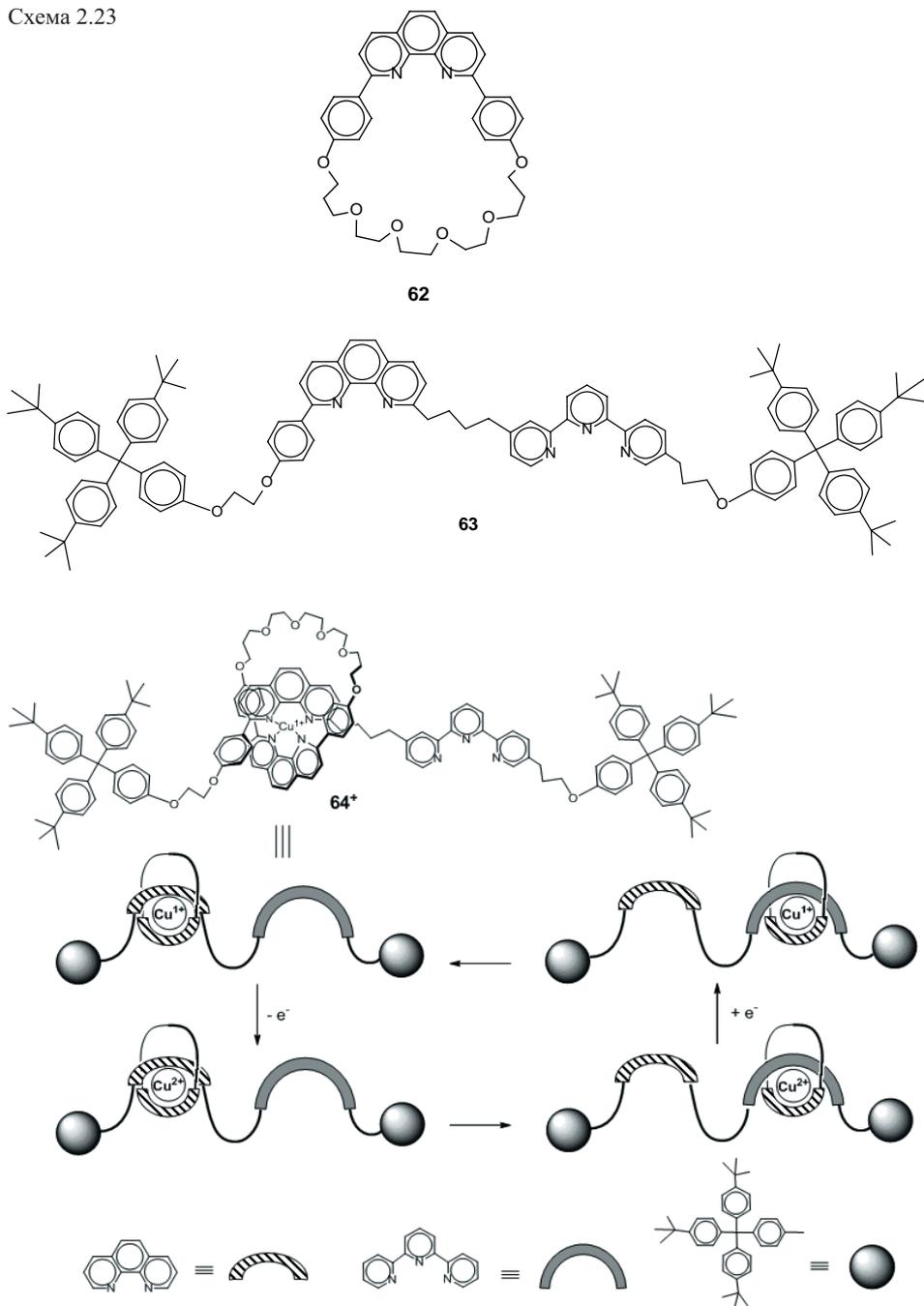
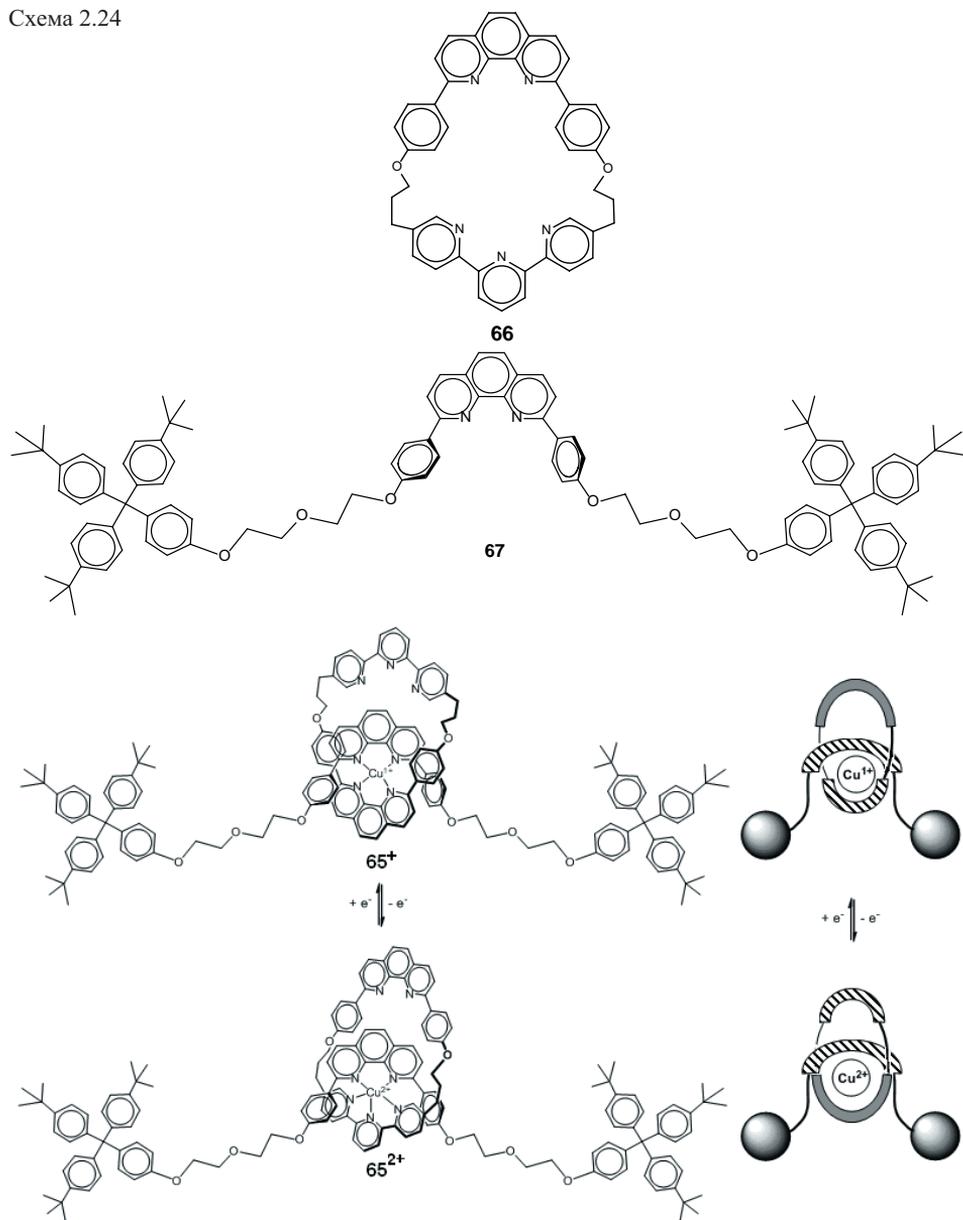


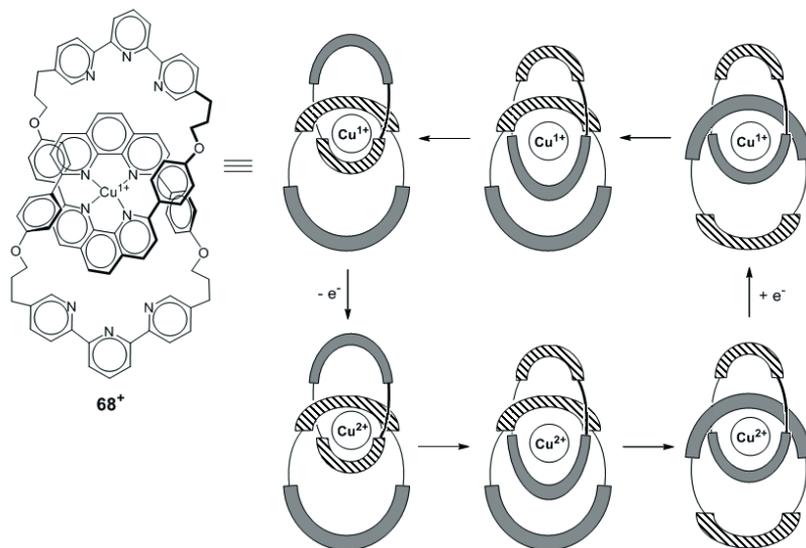
Схема 2.24



На этой же идее созданы две молекулярные машины катенанового строения [87–90]. В одной из них 68<sup>+</sup> один макроцикл содержит фенантролиновый фрагмент, а в другой — фенантролиновый и терпиридилный (схема 2.25) [87–89]. В другом катенане оба макроцикла одинаковые и содержат фенантролиновый и терпиридилный фрагменты [90]. Ион меди(I) связывается фенантролиновыми фрагментами, а после его одноэлектронного окисления до Cu(II) макроциклы проворачиваются, и вокруг иона меди оказываются фенантролиновый и терпиридилный фрагменты (катенан 68<sup>+</sup>) или

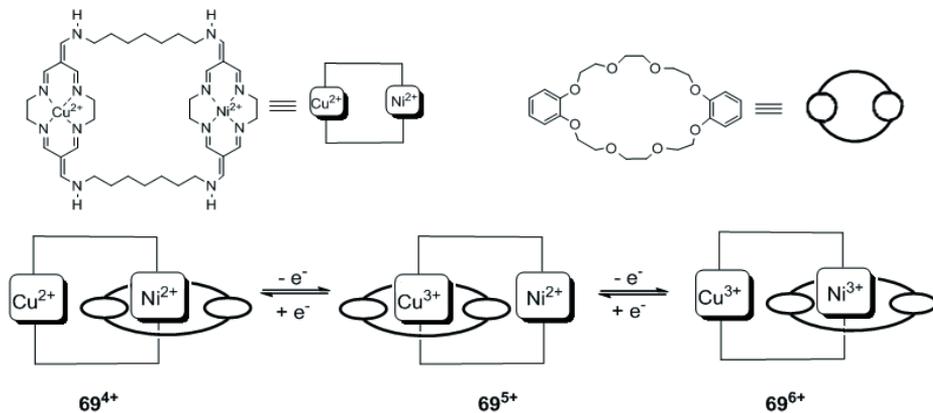
два терпиридных фрагмента. Обратный электронный перенос приводит к обратному движению к исходному состоянию.

Схема 2.25



В молекулярной машине катенового строения  $69^{4+}$  хелаты ионов меди(II) и никеля(II) связаны спейсерами в макроцикл и с использованием краун-эфира собраны в катенан (схема 2.26) [91]. В исходном состоянии в полости донорного краун-эфира находится более акцепторный фрагмент с ионом никеля(II). В этом катенане легче окисляется ион меди(II) до меди(III). После его окисления происходит вращательное движение, и в полости краун-эфира уже оказывается фрагмент с ионом меди(III). Если же дальше окислять ион никеля(II) до никеля(III), совершается обратное движение и система принимает исходную конфигурацию. Процессы обратного электронного переноса вызывают обратные движения.

Схема 2.26



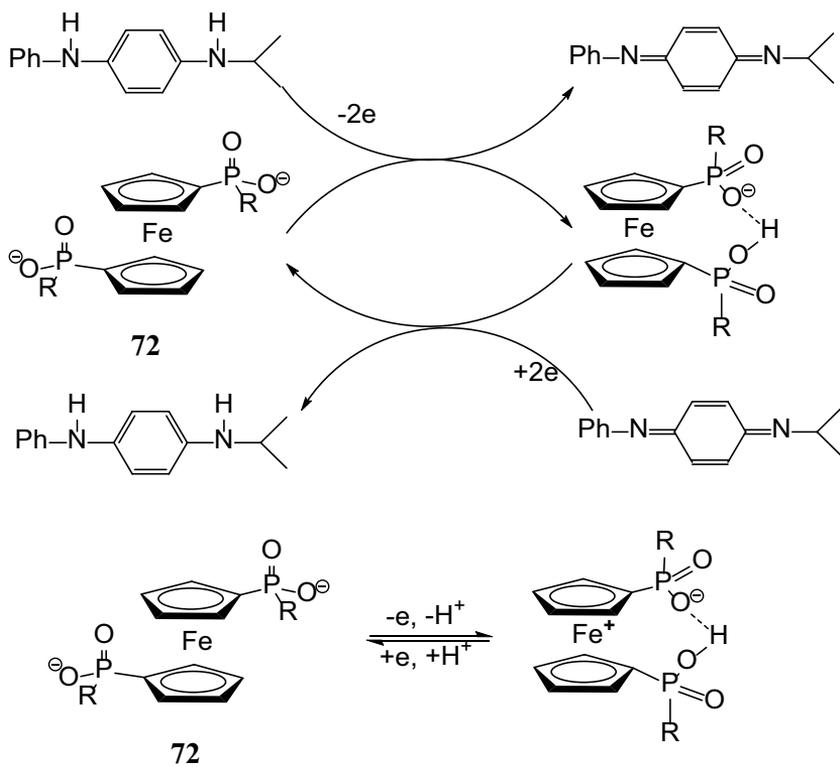
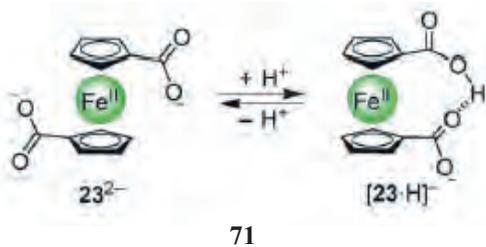
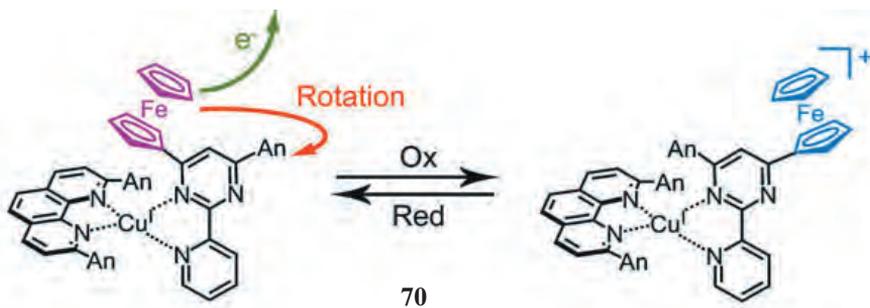
### 2.3. Молекулярные машины на базе отдельных молекул

Известно, что энергетический барьер вращения вокруг одинарных связей в органических соединениях или металлокомплексах относительно невысок. Например, барьер вращения вокруг C–C-связи в этане в газовой фазе  $\sim 12$ , вокруг  $C_{sp^2}$ – $C_{sp^3}$ -связи в пропене  $\sim 8,4$ , в ацетальдегиде  $\sim 4,6$  кДж/моль [92]. Поэтому в отсутствие ограничивающих факторов фрагменты, связанные одинарными связями, относительно свободно вращаются. В ферроцене осуществляется многоцентровое взаимодействие иона металла с циклопентадиенильными кольцами, однако барьер вращения колец вокруг оси, проходящей через металл и центры колец, также очень мал ( $\sim 4,6$  кДж/моль [93]), и они свободно вращаются. При фиксации во всех этих соединениях вращающихся фрагментов в одном определенном положении за счет одних внутримолекулярных нековалентных взаимодействий и в другом положении за счет других взаимодействий, управляемом обратимом переключении одних взаимодействий на другие путем внешнего воздействия, появляется возможность управляемого вращения фрагментов из одного положения в другое и создания более простых машин (роторов) на базе отдельно взятых молекул (комплексов). Учитывая огромное богатство синтезированных соединений, в принципе, на этом пути имеются перспективы создания огромного числа самых разнообразных молекулярных роторов. Однако в реальности к настоящему времени их создано очень мало [94–99].

Несколько роторов создано на основе производных ферроцена [97–99]. В случае ферроценсодержащего комплекса Cu(I) **70** осуществляется управляемое вращение пиримидинового цикла вокруг одинарной C–C связи электрохимическим одноэлектронным окислением/ревосстановлением ферроценового фрагмента (схема 2.27) [98], в случае бискарбоксилатного ферроцена предполагается управление поворотом циклопентадиенильных колец относительно друг друга. Для этого предлагается использовать протонирование и обратное депротонирование дианиона **71** (схема 2.27) [97]. Однако в этом случае реально функционирующий ротор как таковой не создан, стадии протонирования и депротонирования не реализованы, а показана только гипотетическая возможность его создания в газовой фазе на основе данных фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов.

На основе ферроцен-1,1'-диил-бисфосфиновых кислот  $Fc[P(R)(O)OH]_2$  ( $R = H, Me, Et, Ph$ ) (**72**) в метаноле создано [99] два типа молекулярных роторов с электрохимическим двигателем. Моноанионы кислот за счет внутримолекулярной водородной связи фиксируются в *цис*-конформации, а дианионы за счет сил электростатического отталкивания — в *транс*-конформации. При переводе моноанионов в дианионы происходит управляемое вращение циклопентадиенильных колец из *цис*-конформации в *транс*-, а при обратном переключении происходит обратное вращение. В одном типе роторов вращение управляется обратимым изменением pH и состава раствора электрохимическим циклом окисления/ревосстановления N-фенил-

Схема 2.27



N'-изопропил-1,4-фенилендиамин (схема 2.27), в другом типе — одноэлектронным окислением/ревосстановлением ферроценового ядра моноанионов. Первый тип ротора при комнатной температуре вполне стабилен, а второй тип устойчиво функционирует только при малых временах ( $\tau < 1$  с), при больших временах необратимо разрушается на стадии окисления.

## 2.4. Искусственные мышцы

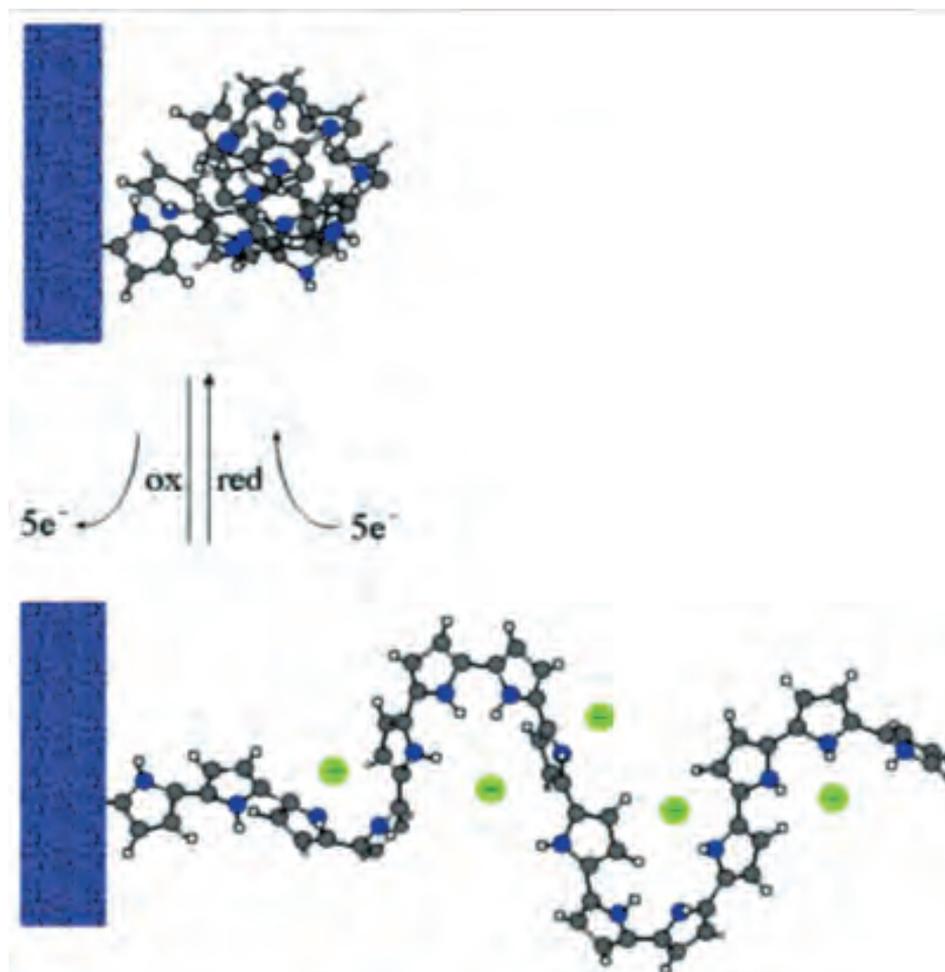
Полимерные пленки, получаемые электрохимическими методами на поверхности электродов, привлекают внимание с точки зрения их практического использования в качестве декоративных, электропроводных и изолирующих покрытий [1–3], ионообменных мембран в топливных элементах [4], модификатора и иммобилизующей матрицы при получении модифицированных электродов [5–52, 53, 54], находящихся разнообразное применение при создании сенсоров, новых инертных или, наоборот, каталитически активных электродных материалов. Назначение пленки и определяет ее дизайн и свойства: адгезию, пористость, электронную и ионную проводимость, способность связывать различные субстраты и т.д. Вначале в процессы электрохимической полимеризации включались в основном непредельные соединения, при этом получали непроводящие поверхностные полимерные пленки [100–102]. Со временем в электрохимическую поверхностную полимеризацию стали включаться иные соединения. В частности, полимерные пленки получены электрохимическим восстановлением фуллерена  $C_{60}$  [104, 105], окислением  $\beta$ -нафталинсульфоновой кислоты [106]. Широкий интерес вызвали проводящие (редокс-активные) пленки, полученные окислительной полимеризацией анилина [107–112], пиррола [112–136], тиофена [112, 137, 138], карбазола [139], аренов [140–142], металлокомплексов [143–147], индолизинов [148, 149], порфиринов [150–156]. Экспериментальными условиями (потенциал, количество электричества, концентрация мономера, температура и др.) можно управлять степенью полимеризации, толщиной пленки и ее свойствами.

Проводящие пленки легко и обратимо отдают электроны с образованием катион-радикального и дикатионного состояний (обратимый перенос соответственно одного и двух электронов с 3–5 мономерных единиц), стабильны и обладают хорошей адгезией к поверхности электродов в нейтральном и окисленном состояниях. На этих свойствах проводящих полимерных пленок на поверхности электродов базируется их функционирование в качестве электрохимических молекулярных машин — искусственных мышц [16, 27, 28, 157–162]. В нейтральном состоянии молекулы полимера в пленке находятся в относительно плотно упакованном состоянии (сокращенная мышца) за счет многоточечных нековалентных взаимодействий мономерных единиц одной молекулы и разных молекул полимера и/или сольвофобного эффекта. При окислении пленки появившиеся положительные заряды на молекуле полимера приводят к ряду эффектов: (i) выпрямлению полимерной молекулы и удалению полимерных молекул друг от друга (растяжение мышцы) вследствие отталкивания положи-

тельно заряженных мономерных единиц; (ii) диффузии эквивалентного количества противоионов в пленку; (iii) движению растворителя (осмос) в пленку для сольватации положительно заряженных единиц полимера, для заполнения появившегося межмолекулярного пространства между молекулами и в виде сольватной оболочки противоионов. При обратном восстановлении система возвращается в исходное состояние (сокращение мышцы). На схеме 2.28 показано функционирование искусственной мышцы на примере полипиррола [28].

Схема 2.28

## Электрод Раствор



## 2.5. Механо-химические молекулярные машины

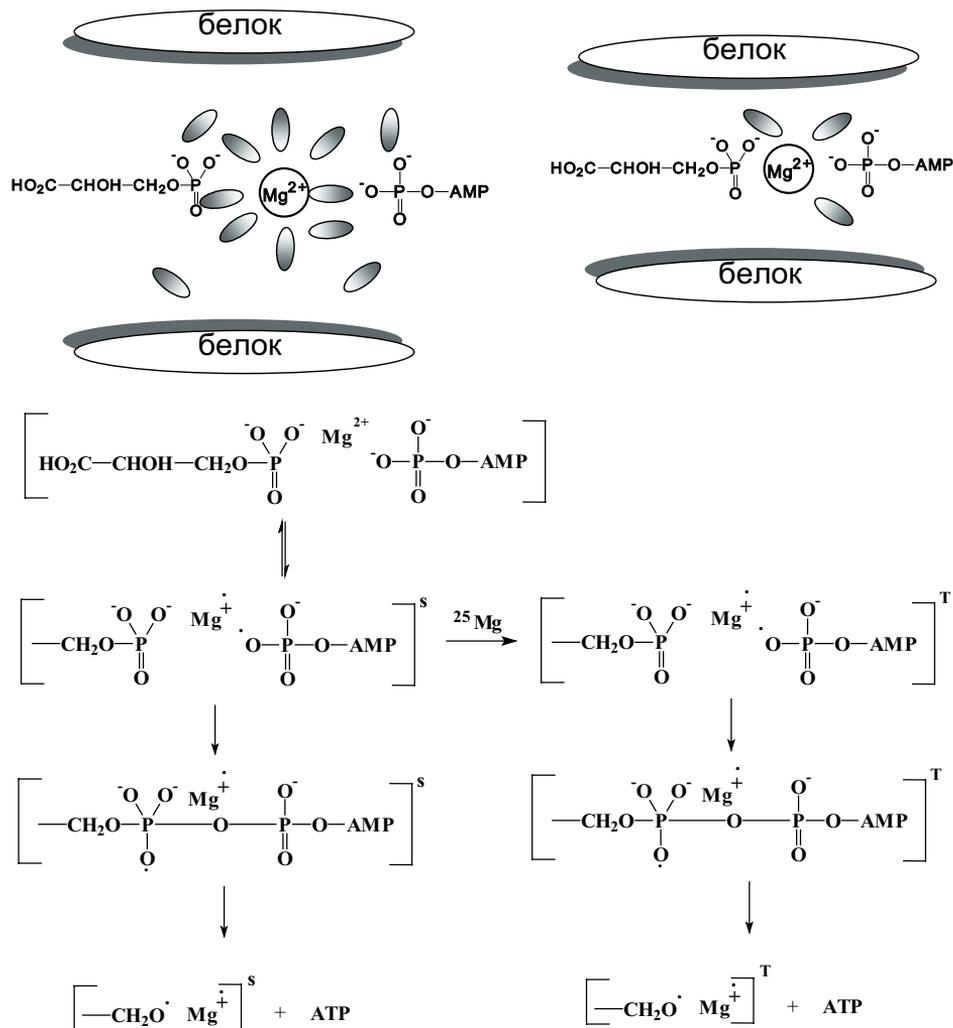
Выше говорилось об искусственных молекулярных машинах, в которых электронный перенос вызывает движение. Но в природе есть молекулярные машины обратного действия, в которых уже механическое движение вызывает электронный перенос [4–8, 163]. Это ферменты, осуществляющие биохимию живой клетки, в частности, фосфорилирующие ферменты — фосфокреатинкиназа, АТФ-синтетаза, глицерофосфаткиназа. Хотя в этих машинах и нет электрохимического двигателя, тем не менее мы их рассмотрим в этом разделе, поскольку в них все же реализуется электронный перенос и они дают представление о принципах функционирования подобных машин в живой природе.

Хорошо известна важная роль системы аденозинтрифосфат (АТФ) — аденозиндифосфат (АДФ) в энергетике живого организма. Организм, синтезируя из аденозиндифосфата аденозинтрифосфат, накапливает энергию, гидролизуя его в дифосфат, потребляет энергию (36,1 кДж/моль). Благодаря достижениям в области ферментативного, мицеллярного катализа, вполне понятна высокая скорость гидролиза трифосфата в живом организме. Однако до недавнего времени была неясна стадия синтеза трифосфата, непонятно было, каким образом получается трифосфат из дифосфата против градиента энергии. Хотя было известно [4–8], что это результат ферментативной реакции с участием фосфорилирующих ферментов. Однако по обычным представлениям ферменты лишь ускоряют процесс, но не работают против градиента энергии. И вот в последнее время благодаря исследованиям Бучаченко с соавторами [163] с различными изотопами магния(II) (24, 25 и 26) считается доказанным, что синтез трифосфата обусловлен функционированием фосфорилирующих ферментов как механо-химических машин. Принцип действия фосфорилирующих ферментов один и тот же, хотя и являются они машинами разного типа. Например, АТФ-синтетаза — это ротор, а фосфокреатинкиназа и глицерофосфаткиназа — насосы. Функционирование этих машин, приводящее к синтезу аденозинтрифосфата из дифосфата, продемонстрируем на примере глицерофосфаткиназы. На схеме 2.29 представлен каталитический сайт этого фермента. В этом сайте между белковыми доменами находятся гидратированные аденозиндифосфат, ион магния и глицерофосфат. При механическом сближении белковых доменов из каталитического сайта выдавливаются молекулы воды и происходит частичная или полная дегидратация ионов магния и АДФ.

Дегидратация повышает сродство к электрону иона магния и снижает потенциал ионизации аденозиндифосфат-иона, и в результате происходит перенос электрона от фосфат-иона на ион магния(II) с образованием фосфоранильного радикала и катион-радикала магния. Фосфат магния в обычных условиях в кристалле и в растворе вполне устойчив, и электронный перенос в этих условиях не происходит. В растворе с сольватированными ионами такая реакция невозможна, она становится возможной только с «сухими» ионами. Это ключевая реакция, а дальше все идет по законам обычной химии. Фосфоранильный радикал атакует по фосфорильной группе глице-

рофосфата, и в результате получаются аденозинтрифосфат и радикальная пара, которая стабилизируется переносом электрона и образованием иона магния(II) и аниона глицерина.

Схема 2.29



Цикл повторяется многократно. Для изотопов <sup>24</sup>Mg и <sup>26</sup>Mg процесс протекает через синглетное состояние, и скорость реакции одна и та же, а в случае изотопа <sup>25</sup>Mg — через триплетное состояние, вследствие чего становятся невозможными обратные реакции и результирующая скорость реакции возрастает почти в три раза по сравнению с изотопами <sup>24</sup>Mg и <sup>26</sup>Mg. Обычно же использование различных изотопов в химических или электрохимических реакциях приводит к изменениям скорости на проценты или доли процента. Этот удивительный магнитный изотопный эффект и является доказатель-

ством стадии электронного переноса, образования катион-радикала магния и функционирования фермента как механо-химической молекулярной машины в целом, в котором механическое движение вызывает электронный перенос. В этой машине кинетическая энергия движения белковых доменов преобразуется в энергию химической реакции. Поскольку белковые домены большие, энергии их движения оказывается достаточно для преодоления градиента энергии дегидратации ионов и осуществления элементарной стадии электронного переноса между ионами аденозиндифосфата и магния.

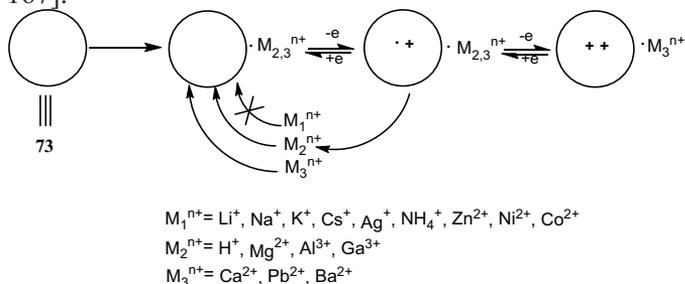
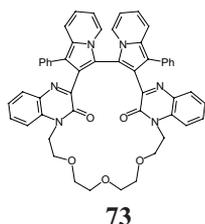
## 2.6. Электрохимические молекулярные переключатели

Электрохимическое управление свойствами молекул и, как следствие, силами нековалентных межмолекулярных взаимодействий в супрамолекулярных системах [164] позволяет осуществить различные типы переключений. В известных электропереключаемых системах основным базовым элементом является макроциклическое соединение (хозяин), способное к тому или иному виду нековалентных взаимодействий с образованием супрамолекулярных систем. В данном разделе рассмотрим примеры, иллюстрирующие отдельные типы переключения.

### 2.6.1. Переключение: молекулярная система — супрамолекулярная система

Этот тип переключения самый распространенный и реализуется в случае образования макроциклическими соединениями супрамолекулярных систем (комплексы типа «гость — хозяин», ассоциаты, агрегаты, олигомеры, полимеры и др.), обратимо диссоциирующих на индивидуальные мономерные частицы после обратимого электронного переноса. Имеется ряд примеров комплексов типа «гость — хозяин» с редокс-активными макроциклами, для которых наблюдается электропереключаемое связывание инертных гостей: неорганических катионов [165–174], анионов [1175–177], тех и других ионов [176]. Электропереключение при этом происходит в результате электрохимического превращения макроцикла. В качестве иллюстрации приведем несколько примеров. Бииндолизин **73** способен к легкому трехступенчатому окислению с образованием стабильного катион-радикала на первой ступени [166, 167].

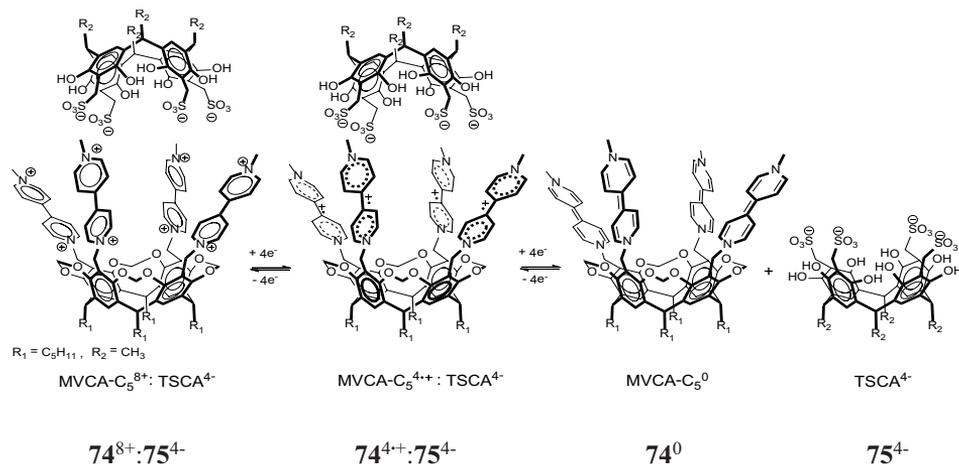
Схема 2.30



Исходный электронодонорный макроцикл связывает ионы  $M_2^{n+}$  с образованием супрамолекулярного комплекса состава 1:1, а его катион-радикал не связывает ионы из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц (схема 2.30). Поэтому супрамолекулярный комплекс после одноэлектронного окисления диссоциирует на отдельные составляющие. Обратное одноэлектронное восстановление катион-радикала снова приводит к исходной супрамолекулярной системе [168–174].

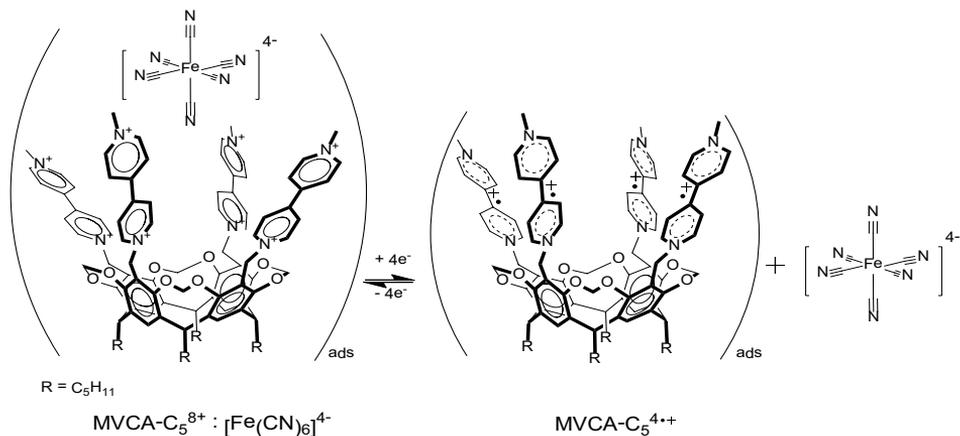
Для тетравиологенового каликс[4]резорцина  $74^{8+}$  характерно обратимое электропереключаемое связывание отрицательно заряженных субстратов [178–180]. Эта октакатионная частица в ДМСО за счет электростатических сил связывает тетраанион тетрасульфонатного каликс[4]резорцина ( $75^{4-}$ ) с образованием супрамолекулярного комплекса состава 1:1 [178]. Супрамолекулярный комплекс сохраняется после четырехэлектронного восстановления  $74^{8+}$  на первой ступени и разрушается после полного восстановления до нейтрального состояния (схема 2.31). Обратный электронный перенос снова приводит к образованию комплекса.

Схема 2.31



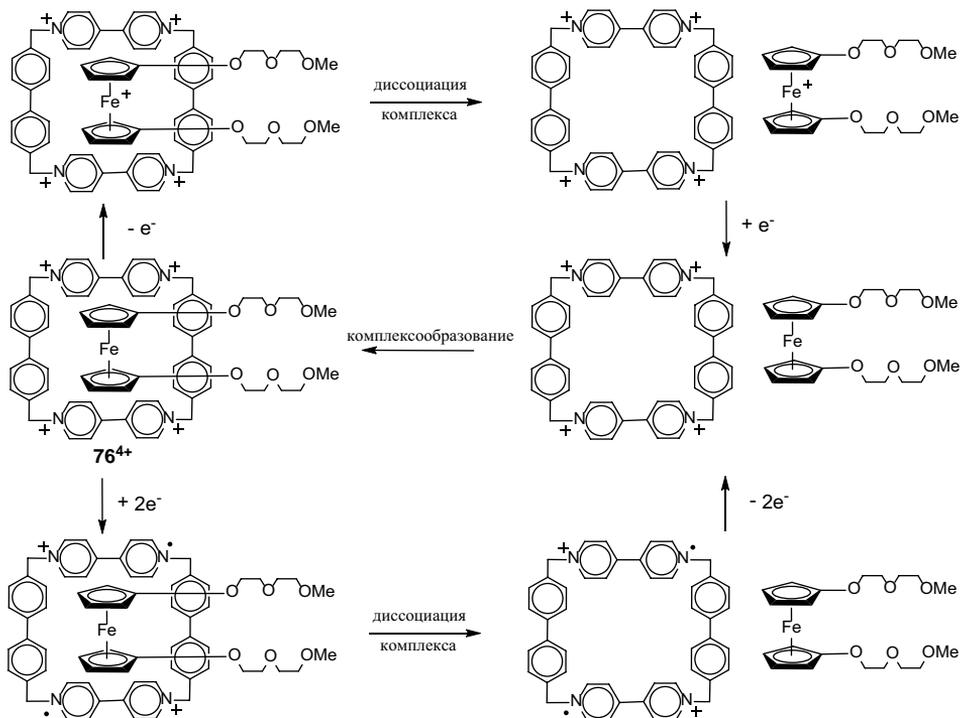
Этот же каликсрезорцин  $74^{8+}$  в 60%-ном водном ДМСО связывает и менее объемный тетраанион ферроцианида  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  с образованием преимущественно также 1:1 комплекса, адсорбирующегося на поверхности электрода [179]. Но в данном случае диссоциация комплекса происходит уже на первой ступени восстановления (схема 2.32). Реокисление тетра(катион-радикала)  $74^{4+}$  вызывает обратный процесс образования комплекса. Аналогичное обратимое электропереключаемое связывания происходит и при одноэлектронном окислении ферроцианида до феррицианида.

Схема 2.32



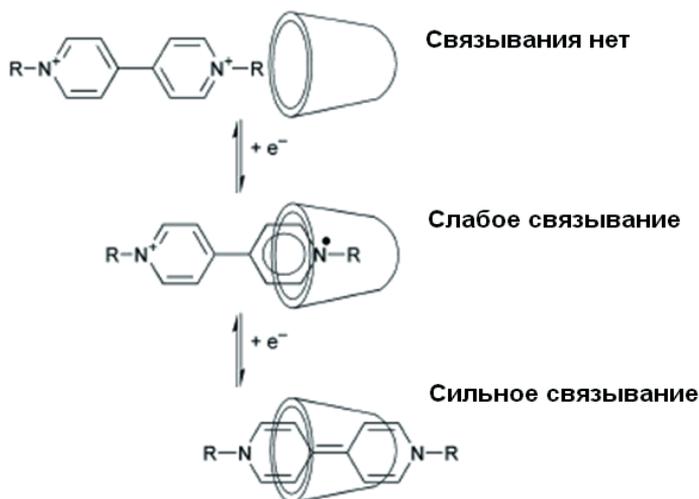
В случае комплексов редокс-активных хозяев с редокс-активными гостями электропереключение происходит в результате редокс-реакции как хозяина, так и гостя [17, 69, 70, 181–184]. Так, тетракатон циклобис(паракват-*n*-бифенилен)  $5^{4+}$  связывает замещенный ферроцен с образованием комплекса  $76^{4+}$ , не образуя ожидаемого псевдоротахсана. Обратимое переключение из связанного состояния в несвязанное происходит при окислении гостя и при восстановлении хозяина (схема 2.33) [19].

Схема 2.33



Для комплексов включения с электрохимически инертными макроциклами, такими как циклодекстрины и кукурбитурилы, электропереключаемое связывание основано, как правило, на восстановлении или окислении гостя (производные виологена, ионы переходных металлов, иодид ион) [185–190]. В качестве примера на схеме 2.34 представлено электропереключаемое связывание метилвиологена  $\beta$ -циклодекстрином [185].

Схема 2.34

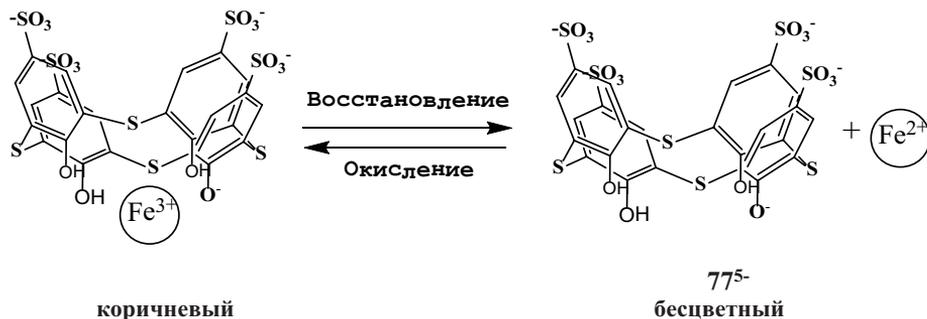


Определенный интерес с точки зрения создания электропереключаемых систем представляют водорастворимые (тия)каликс[ $n$ ]арены в конформации конус. Эти макроциклические соединения, являясь макроциклическими полифенолами, электрохимически активны и склонны к реакциям окисления [191–195]. Но эти реакции обратимы лишь при определенной модификации каликсарена, в частности при введении аминогрупп, а в подавляющем большинстве случаев — необратимы. Поэтому описанные в литературе [18, 179, 180, 185, 196–211] электропереключаемые системы на основе каликсаренов базируются не на электрохимических реакциях самих каликсаренов, а на обратимых редокс-превращениях гостей [8, 185, 196–207], дополнительно вводимых субстратов [208, 209] или специально «пришиваемых» к макроциклу функциональных групп [179, 210, 211].

Электропереключаемое связывание иона  $\text{Fe}^{3+}$  по нижнему ободу тетра- $n$ -сульфонатоикаликс[4]арена  $77^{4+}$  в водной буферной среде осуществляется при pH 1,7 и 2,5 [204]. При этих значениях pH ион  $\text{Fe}^{3+}$  эффективно связывается фенолятными группами  $77^{5-}$  с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) ( $\lambda = 480$  нм). После одноэлектронного восстановления железа(III) в железо(II) комплекс распадается, а при обратном окислении снова образуется комплекс (схема 2.35). Распад комплекса происходит быстро, а образование медленно. Переключение связывания сопровождается синхронным переключением цвета с коричневого на бесцветный и наоборот.

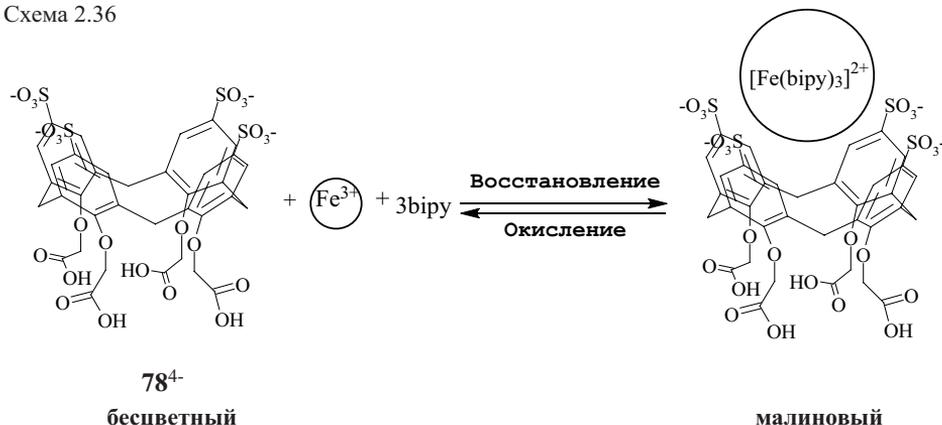
рот. Аналогичное переключение происходит и в гетерометаллическом комплексе  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+} \cdot 77^{5-} \cdot \text{Fe}^{3+}$ , в котором трисдипиридил кобальта(III) связан по верхнему сульфонатному ободу  $77^{5-}$ .

Схема 2.35



С тетракарбоксилатным каликсареном  $78^{4-}$  в присутствии  $\text{bipy}$  реализуется обратимое электропереключаемое связывание иона железа по верхнему ободу [205,206]. В этом случае связывается ион железа(II) в виде  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , а  $\text{Fe}^{3+}$  не связывается (схема 2.36).

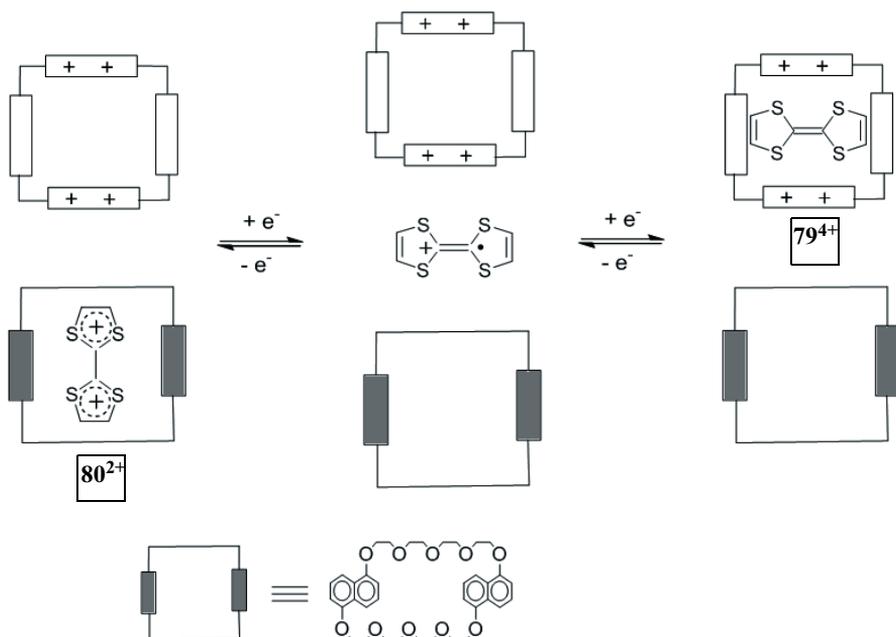
Схема 2.36



### 2.6.2. Переключение одной супрамолекулярной системы в другую

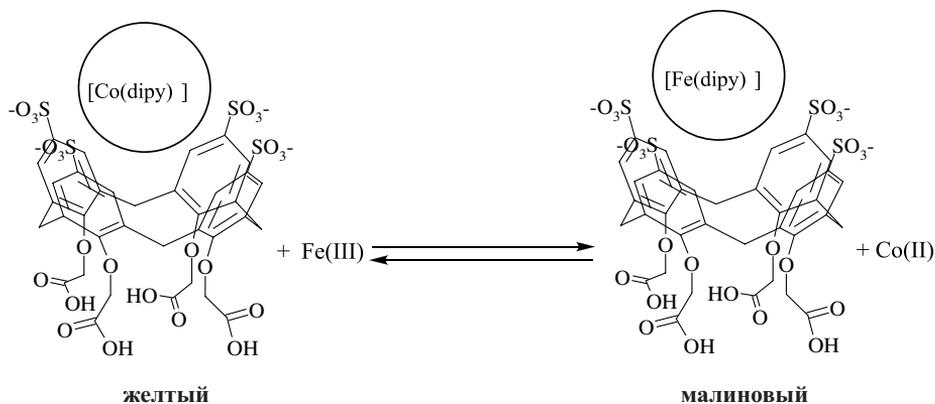
Интересное обратимое переключение ТТФ из полости тетракатиона  $5^{4+}$  ( $79^{4+}$ ) в полость нейтрального краун-эфира **23** ( $80^{2+}$ ) через несвязанное состояние наблюдается при его ступенчатом окислении до катион-радикала и дикатиона (схема 2.37) [183]. При этом происходит переход одной супрамолекулярной системы  $80^{4+}$  в другую супрамолекулярную систему  $79^{2+}$ . При обратном восстановлении снова образуется исходная супрамолекулярная система.

Схема 2.37



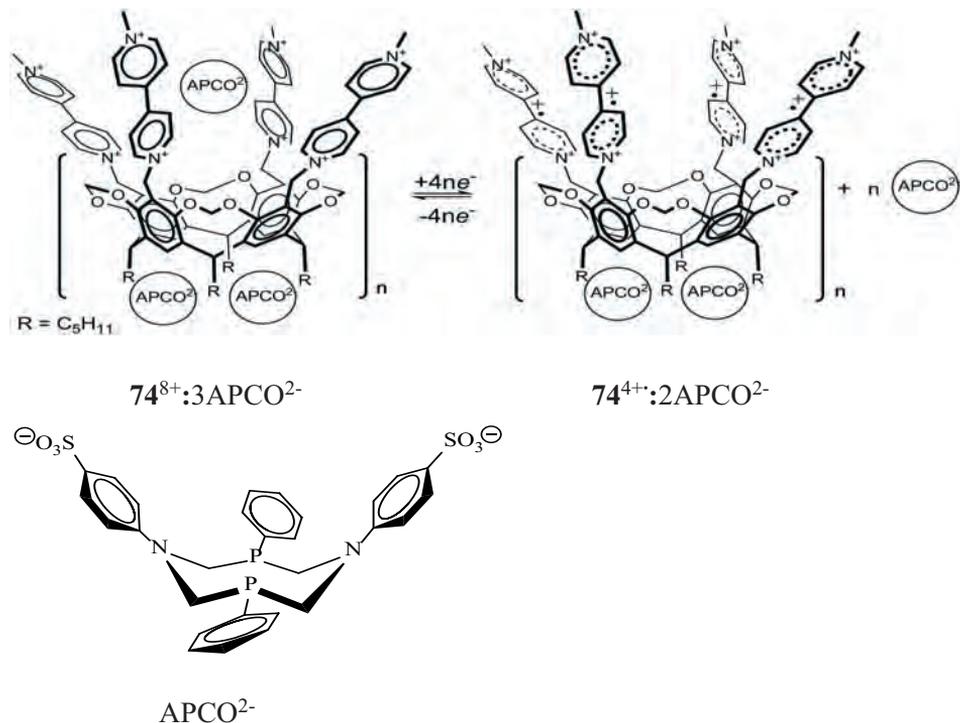
Аналогичный тип переключения осуществляется и в разных системах на основе каликсаренов. В одной из них каликсарен  $78^{4+}$  в исходном состоянии образует супрамолекулярный комплекс, связывая по верхнему ободу  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ . Несвязанный ион железа(III) находится в растворе [205,206]. После одноэлектронного восстановления обоих ионов до степени окисления 2 на верхнем ободу происходит связывание уже  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$ , а ион кобальта(II) переходит в раствор. Обратное окисление ионов приводит к исходному состоянию системы (схема 2.38). Переключение связывания сопровождается синхронным изменением цвета раствора с желтого на малиновый и обратно.

Схема 2.38



В другой системе при восстановлении  $74^{8+}$  до  $74^{4+}$  осуществляется селективное обратимое электропереключение из связанного состояния в несвязанное одной из трех связанных частиц  $APCO^{2-}$  в агрегатах супрамолекулярных комплексов (схема 2.39) [211].

Схема 2.39



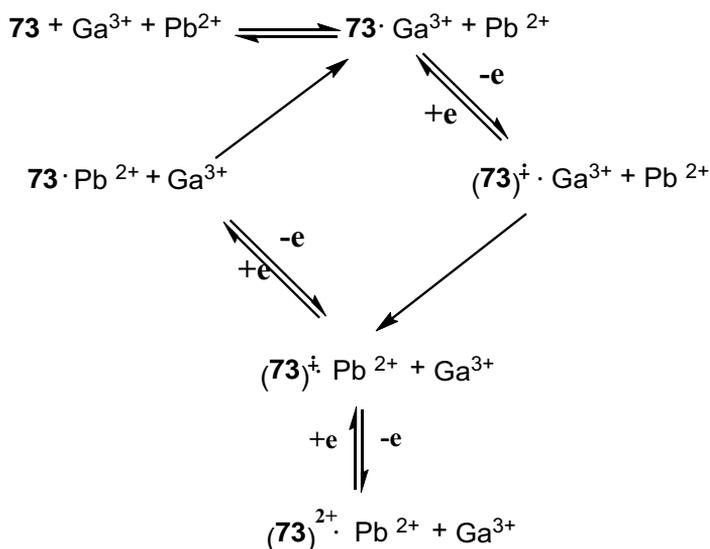
При замене пентильного радикала в резорцинольных циклах тетравинилового каликсрезорцина  $74^{8+}$  на более короткий метильный супрамолекулярная система  $sAPCO^{2-}$  превращается в систему с обратимо электропереключаемым агрегированием [212].

Отличительная особенность сульфонатных каликсаренов в конформации конус заключается в том, что они способны связывать катионные частицы как по верхнему (сульфонатные группы), так и нижнему ободу (фенолятные группы). Объемные одно-, двух- и трехзарядные органические и металлокомплексные катионы связываются на верхнем ободу за счет полицентровых электростатических взаимодействий и инклюзивной способности гидрофобной полости [203, 213–220]. Ионы металлов связываются по нижнему ободу [204, 221–223]. Доминирующий вклад в свободную энергию комплексообразования вносят электростатические взаимодействия, эффективность которых существенно падает при переходе от окисленной к восстановленной форме гостя [208]. Базируясь на этих предпосылках, в системе  $Fe^{3+}-74^{5-}$  в присутствии трехкратного количества *vi*ру осуществлено переключение одного супрамолекулярного комплекса в другой. При

одноэлектронном восстановлении  $\text{Fe}^{3+}$  происходит перемещение иона железа с нижнего обода на верхний в виде  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  [196]. Однако в данной системе обратный процесс невозможен вследствие медиаторного окисления  $\mathbf{74}^{5-}$  с участием ионов  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ .

Электрохимическое переключение супрамолекулярных систем осуществлено и в системе на основе бииндолизинового макроцикла  $\mathbf{73}$  и ионов металлов (схема 2.40) [173]. Исходный макроцикл связывает ион  $\text{Ga}^{3+}$ , а его катион-радикал — ион  $\text{Pb}^{2+}$ .

Схема 2.40



### 2.6.3. Переключение мономер—ассоциат (агрегат)

Систему с электрохимически управляемой (электропереключаемой) самоассоциацией (агрегированием) представляет каликс[4]резорцин  $\mathbf{81}^{8-}$  с ферроценовыми фрагментами на нижнем обода и карбоксильными группами на верхнем обода и его комплекс с метилвиологеном в водной среде [213]. Обратимое электропереключение ассоциации происходит на стадии окисления/восстановления ферроценовых фрагментов (схема 2.41). В случае комплекса  $\mathbf{81}^{8-}:\text{MV}^{2+}$  наблюдается и обратимое электропереключаемое связывание полостью резорцинарена  $\mathbf{81}^{8-}$  метилвиологена  $\text{MV}^{2+}$  с переключением связывания на стадии катион-радикал  $\text{MV}^{\cdot+}$ /нейтральный метилвиологен  $\text{MV}^0$  (схема 2.42).

Схема 2.41

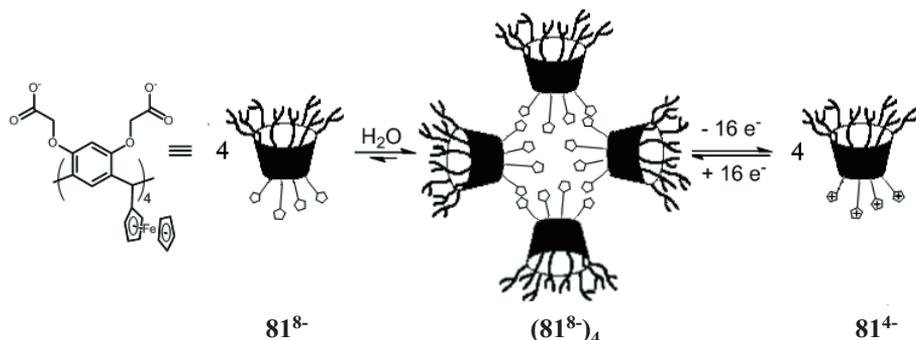
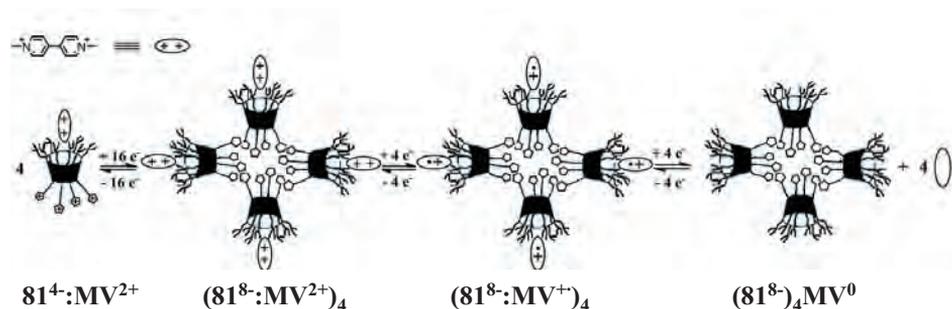


Схема 2.42



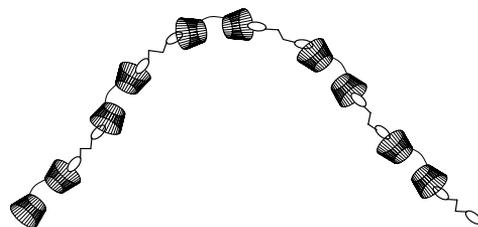
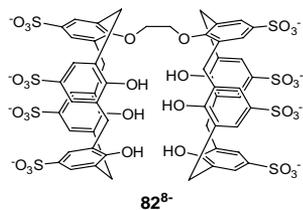
Переключение  $(81^{8-})_4/81^{4-}$  представляет собой также и такие переключения, как: супрамолекулярная система — молекулярная система, олигомер — мономер,  $(81^{8-}:MV^{2+})_4/81^{4-}:MV^{2+}$ , супрамолекулярный олигомер — супрамолекулярный мономер, а переключение  $(81^{8-}:MV^{+})_4/(81^{8-})_4$  — переключение одной супрамолекулярной системы в другую.

#### 2.6.4. Переключение мономер—полимер

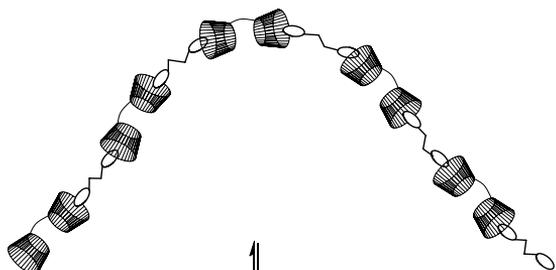
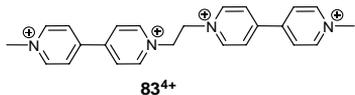
В литературе мы обнаружили лишь один пример такого переключения. Бис(тетрасульфonatoкаликс[4]арен)  $82^{8-}$  по принципу «гость — хозяин» по сульфонатному ободу связывает бисметилвиологен  $83^{4+}$  с образованием супрамолекулярного полимера (схема 2.43) [211]. Полимер сохраняется после одноэлектронного восстановления виологеновых единиц до катион-радикального состояния, но полностью распадается на мономерные частицы после их дальнейшего восстановления. Этот процесс полностью обратим и после обратного окисления метилвиологеновых единиц до исходного дикатионного состояния полимер полностью регенерируется. Таким образом, данная супрамолекулярная система представляет собой электрохимически обратимо переключаемую систему супрамолекулярный полимер/мономер.

Схема 2.43

*bis*-SC4A



*bis*-MV<sup>4+</sup>

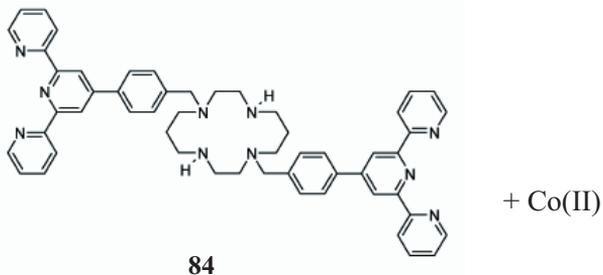


Окисление ⇌ Восстановление



### 2.6.5. Переключение гель—раствор

Комплексообразование ионов Co(II) с макроциклическим соединением **84** в ДМФА приводит к образованию органогеля [211,212]. Одноэлектронное электрохимическое окисление Co(II) в Co(III) переводит гель в раствор, а при обратном восстановлении снова образуется гель (рис.2.3).



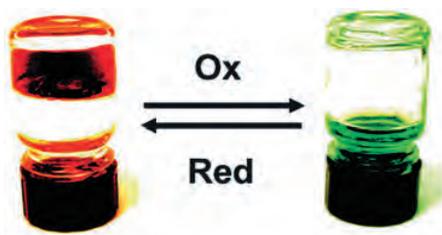
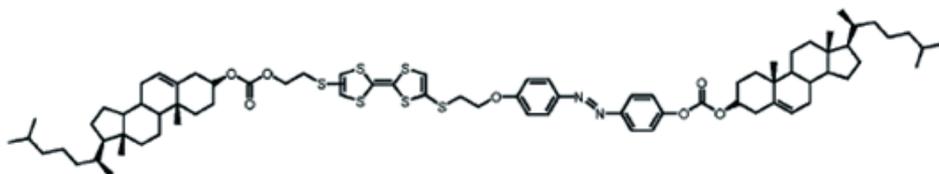


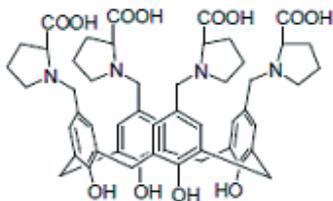
Рис.2.3. Электрохимическое переключение гель—раствор в системе **81** + Co(II) в ДМФА

Соединение **85** в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$  (3:1) образует органогель, который после окисления тетраиафульфаленового фрагмента до катион-радикала превращается в раствор [213]. Обратным восстановлением снова получают гель.



**85**

При связывании тетракарбоксилатным каликс[4]ареном **86** метилвиологена  $\text{MV}^{2+}$  в воде получается гидрогель [214]. При одноэлектронном восстановлении  $\text{MV}^{2+}$  до катион-радикала гидрогель превращается в раствор, а при обратном окислении снова получается гель.



**86**

### 2.6.6. Переключение люминесценции

На основе тиакаликс[4]арена **77<sup>6-</sup>** создано несколько систем с электрохимически переключаемой люминесценцией [203, 207–209]. Ион тербия(III) сам по себе не люминесцирует, а связанный по нижнему фенолятному ободу тиакаликсарена **77<sup>6-</sup>** люминесцирует [203]. Связывание триспиридила кобальта(III) по верхнему ободу приводит к тушению люминесценции.

Электрохимическое восстановление кобальта(III) в кобальт(II) восстанавливает люминесценцию, а обратное окисление снова приводит к её тушению.

Трисбипиридил рутения(II) люминесцирует независимо от того, связан он по верхнему сульфонатному ободу каликсарена  $77^4$  или не связан. Однако в комплексе  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ - $77^5$ -связывание по нижнему фенолятному ободу  $77^5$ - иона железа(III) приводит к тушению люминесценции [214]. При электрохимическом восстановлении железа(III) в железо(II) люминесценция восстанавливается [207]. Обратное окисление железа(II) в железо(III) снова приводит к тушению люминесценции. В этой системе люминесцирующая частица связана по верхнему ободу каликсарена, а тушитель по нижнему.

Наряду с электропереключаемыми системами в настоящее время широко исследуются супрамолекулярные системы с фото- [203, 207, 224–230] и рН-переключаемыми [231–234] свойствами. В созданных ранее рН-переключаемых устройствах переключение осуществляется в основном путем добавления кислоты и основания. При этом в растворе с каждым циклом возрастает содержание соли, что ограничивает число переключений, и, следовательно, этот вариант рН-переключения не может быть использован при создании практически полезных устройств.

В связи с этим возникает необходимость создания иного способа рН-переключения, при котором обратимое изменение рН сопровождалось бы обратимым изменением состава раствора и функционированием такой системы неограниченное число циклов. Мы формулируем эту задачу как достаточно общую проблему, в решении которой электрохимия может сыграть решающую роль. Известно, что при электрохимическом восстановлении раствор, как правило, подщелачивается, а при окислении подкисляется. Также известны редокс-системы, в которых окисление или восстановление с участием протонов протекает химически обратимо, например, система хинон — гидрохинон, нитрозосоединение — гидроксилламин, нитроксильный-радикал — гидроксилламин, металл — оксид (гидроксид) металла. Поэтому обратимое электрохимическое переключение рН среды с обратимым изменением состава раствора при электролизе в диафрагменном электролизере принципиально выполнимо. Задача заключается только в выборе рН-переключателя с нужным набором свойств для каждой конкретной системы. Конкретная задача электрохимического рН-переключения люминесценции в системе TCAS- $\text{Tb}^{3+}$  была решена нами с использованием хорошо известной редокс-системы хинон — гидрохинон [208,209].

Поскольку связывание иона тербия(III) по фенольным гидроксилам  $77^4$  протекает с элиминированием протона, то оно, а соответственно, и люминесценция являются рН-зависимыми. При электрохимическом окислении гидрохинона до хинона раствор подкисляется от рН 7 до рН 3, при обратном восстановлении хинона до гидрохинона раствор подщелачивается до исходного значения рН. При этом осуществляется адекватное химическому переключению люминесценции, а после полного цикла возвращается исходная люминесценция (рис.2.4). Но в отличие от химического способа изменения рН, в электрохимическом варианте возвращается также и исходный состав раствора, что в принципе делает возможным, в идеале, многократное элек-

трохимическое рН-переключение люминесценции. Полученный результат открывает перспективы поиска электрохимических рН-переключателей и для других систем и устройств.

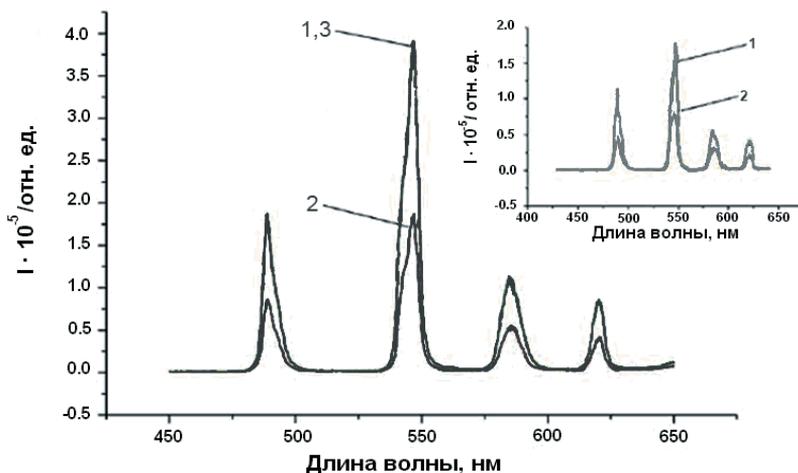


Рис. 2.4. Спектры люминесценции водного раствора (0,5 мМ  $77^{4+}$  + 0,5 мМ  $Tb^{3+}$  + 2 мМ гидрохинон + 2 мМ хинон + 0,1 М  $NaClO_4$ ) при рН 7,05 (1); после электрохимического окисления (2); после обратного восстановления (3). График на вставке соответствует спектру люминесценции водного раствора (0,5 мМ  $77^{4+}$  + 0,5 мМ  $Tb^{3+}$ ) при рН 7,05 (1); после подкисления соляной кислотой (рН 3,01) (2). ( $\lambda_{возб.}$  = 330 нм)

В заключение отметим, что рассмотренные в данной главе машины, устройства с электрохимическим двигателем и электрохимически управляемые системы созданы на основе макроциклических соединений и проводящих полимеров. Их функционирование базируется на простых, химически обратимых электрохимических реакциях редокс-активных полимеров, электрохимических реакциях одно- и/или двухэлектронного переноса макроциклов, ионов, комплексных ионов металлов и органических соединений. Сами по себе эти реакции электронного переноса давно и хорошо изучены. Но совсем другой смысл и значение они приобретают при их использовании для управления нековалентными взаимодействиями в супрамолекулярных системах. В настоящей главе на некоторых примерах продемонстрирована их значимость при создании электрохимических молекулярных машин и устройств, при формировании электрохимически переключаемых систем, в частности, при переключении люминесценции, молекулярной системы в супрамолекулярную, мономера в ассоциат (агрегат, олигомер), супрамолекулярный полимер, одной супрамолекулярной системы в другую, геля в раствор. Необходимо также отметить, что электропереключаемые системы не исчерпываются приведенными примерами. В настоящее время известны и иные системы, в которых переключение происходит в результате электрохимического электронного переноса. Например, получен полиоксаметаллатный кластер  $[(CH_3)_4N]_{2,5}H_{7,5}[Eu(GeW_{11}O_{39})(H_2O)_2]_2 \cdot 4,5H_2O$  с обрати-

мым электропереключением люминесценции как в водном растворе, так и в поверхностной пленке [235]. Можно полагать, что в будущем интерес к электрохимически управляемым (электропереключаемым) системам будет только возрастать и появятся новые примеры переключаемых систем, привлекающие не только с научной, но и с практической точки зрения.

## Литература

1. Collier C.P., Wong E.W., Belohradsky M., Raymo F.M., Stoddart J.F., Kuekes P.J., Williams R.S., Heath J.R. Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates // *Science*. 1999. V. 285. P. 391–394. DOI: 10.1126/science.285.5426.391.
2. Collier C.P., Mattersteig G., Wong E.W., Luo Y., Beverly K., Sapaio J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Heath J.R. A [2]Catenane-Based Solid State Electronically Reconfigurable Switch // *Science*. 2000. V. 289. P. 1172–1175. DOI: 10.1126/science.289.5482.1172.
3. Stoddart J.F. The chemistry of the mechanical bond // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1802–1820. DOI: 10.1039/B819333A.
4. Kay E.R., Leigh D.A., Zerbetto F. Synthetic molecular motors and mechanical machines // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 72–191. DOI:10.1002/anie.200504313.
5. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1974.
6. Yin H., Wang M.D., Svoboda K., Landick R., Block S.M., Gelles J. Transcription Against an Applied Force // *Science*. 1995. V. 270. P. 1653–1657. DOI: 10.1126/science.270.5242.1653.
7. Walker J.E. ATP Synthesis by Rotary Catalysis (Nobel lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P.2308–2319. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980918)37:17<2308::AID-ANIE2308>3.0.CO;2-W.
8. Boyer P.D. Energy, Life, and ATP (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 2296–2307. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980918)37:17<2296::AID-ANIE2296>3.0.CO;2-W.
9. Vale R.D., Milligan R.A. The Way Things Move: Looking Under the Hood of Molecular Motor Proteins // *Science*. 2000. V. 288. P. 88–95. DOI: 10.1126/science.288.5463.88.
10. Коновалов А.И. Супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей. М.: РБОФ «Знание» им. С.И. Вавилова, 2010, Научно-просветительская серия «Трибуна Академии наук в Политехническом». № 26, 28 с.
11. Balzani V., Gomez-Lopez M., Stoddart J.F. Molecular Machines // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. P. 405–414. DOI: 10.1021/ar970340y.
12. Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P., Popov L.D., Pankov I.V., Posokhova S.V. Molecular machines as a driving force of progress in modern post-industrial society // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P.2627–2642. DOI: 10.1134/S1070363217110184 [Журнал общей химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1889–1905].
13. Беленицкая О. Мир молекулярных машин// В мире науки. 2019. № 5–6. С. 50–57.
14. Cao Y., Lia L., Han B., Wang Y., Dai Y., Zhao J. A catalytic molecule machine-driven biosensing method for amplified electrochemical detection of exosomes // *Biosensors and Bioelectronics*. 2019. V.141. 111397. DOI: 10.1016/j.bios.2019.111397.
15. Янилкин В.В. // Материалы 3-й Всероссийской научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» (г. Волгоград, 22–23 декабря 2010 г.) Волгоград: Изд-во Волгоградского государственного университета, 2011. С. 360.

16. *Otero T.F.* Artificial muscles driven by the cooperative actuation of electrochemical molecular machines. Persistent discrepancies and challenges // *Int. J. Smart and Nano Mat.* 2017. V. 8. P. 125–143. DOI: <https://doi.org/10.1080/19475411.2018.1434256>
17. *Amabilino D.B., Stoddart J.F.* Interlocked and Intertwined Structures and Superstructures // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 2725–2828. DOI: 10.1021/cr00040a005.
18. *Boulas H.L., Gomez-Kaifer M., Echegoyen L.* Supramolekulare Elektrochemie // *Angew. Chem.* 1998. V. 110. P. 226–258. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(19980202)110:3<226::AID-ANGE226>3.0.CO;2-Z.
19. *Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F.* Artificial Molecular Machines // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V.39. P.3348–3391. DOI: 10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3348::aid-anie3348>3.0.co;2-x.
20. Специальный выпуск журнала *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. P. 409–522.
21. *Structure and Bonding.* *Sauvage J.-P.* Ed. // Springer-Verlag GmbH: Munich, Germany, 2001. V. 99. P. 1–281.
22. *Balzani V., Credi A., Venturi M.* Molecular Devices and Machines — A Journey into the Nano World // *Miley-VCH: Weinheim, Germany*, 2003. P. 494.
23. *Flood A.H., Ramirez R.I., Deng W.-Q., Muller R.P., Goddard W.A., Stoddart J.F.* Meccano on the Nanoscale — A Blueprint for Making Some of the World's Tiniest Machines // *Austr. J. Chem.* 2004. V. 57. P. 301–322. DOI: 10.1071/CH03307.
24. *Будыка М.Ф.* Молекулярные переключатели и логические вентили для обработки информации. Стратегия «снизу–вверх»: от кремния к углероду, от молекул к супрамолекулам // *Успехи химии.* 2017. Т.86. С. 181–210. DOI: 10.1070/RCR4657.
25. *Groppi J., Baroncini M., Venturi M., Silvi S., Credi A.* Design of photo-activated molecular machines: highlights from the past ten years // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 12595–12602. DOI: 10.1039/c9cc06516d.
26. *Schröder H.V., Schalley C.A.* Tetrathiafulvalene — a redox-switchable building block to control motion in mechanically interlocked molecules // *Beilstein J. Org. Chem.* 2018, 14. P. 2163–2185. DOI: 10.3762/bjoc.14.190.
27. *Otero T.F., Beaumont S.* The Energy Consumed by Electrochemical Molecular Machines as Self-Sensor of the Reaction Conditions: Origin of Sensing Nervous Pulses and Asymmetry in Biological Functions // *ChemElectroChem.* 2018. V. 5. P. 3335–3347. DOI: 10.1002/celec.201800905.
28. *Otero T.F.* Structural and Conformational Chemistry from Electrochemical Molecular Machines. Replicating Biological Functions. A Review // *Chem. Rec.* 2017. V. 17. P. 1–20. DOI: 10.1002/tcr.201700059.
29. *Aprahamian I.* The Future of Molecular Machines // *ACS Cent. Sci.* 2020. N 6. P. 347–358. DOI: 10.1021/acscentsci.0c00064.
30. *Янилкин В.В.* // *Электрохимия макроциклических соединений / Электрохимия органических соединений в начале XXI века.* Под ред. В.П. Гультия, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. М.: Компания «Спутник», 2008. С. 378.
31. *Янилкин В.В., Насыбуллина Г.Р., Латыпова Л.З.* // *Супрамолекулярные системы с электрохимически управляемыми нековалентными взаимодействиями / Высокореакционные интермедиаты.* Под ред. М.П. Егорова и М.Я. Мельникова. М.: Красанд, 2014. С. 141.
32. *Hindi S.S.Z.* Molecular Machines: I. An Overview of Biological and Synthetic Angstromic Devices // *Nanoscience and Nanotechnology Research.* 2017. V. 4. P. 98–105. DOI:10.12691/nnr-4-3-3.
33. *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., Vincent C., Williams D.J.* Molecular meccano. 1. [2]

Rotaxanes and a [2]catenane made to order // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 193–218. DOI: 10.1021/ja00027a027.

34. *Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Credi A., Gandolfi M.T., Menzer S., Perez-Garcia L., Prodi L., Stoddart J.F., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J.* Molecular Mecano. 4. The Self-Assembly of [2]Catenanes Incorporating Photoactive .pi.-Extended Systems // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 11171–11197. DOI: 10.1021/ja00150a015.

35. *Ballardini R., Balzani V., Credi A., Braun C.L., Gillard R.E., Montalti M., Philp D., Soddart J.F., Venturi M., White A.J.P., Williams B.J., Williams D.J.* Controlling Catenations, Properties and Relative Ring-Component Movements in Catenanes with Aromatic Fluorine Substituents // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 12503–12513. DOI: 10.1021/ja970640a.

36. *Ashton P.R., Balzani V., Credi A., Kocian O., Pasini D., Prodi L., Spencer N., Stoddart J.F., Tolley M.S., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J.* Cyclophanes and [2]Catenanes as Ligands for Transition Metal Complexes: Synthesis, Structure, Absorption Spectra, and Excited State and Electrochemical Properties // *Chem. Eur. J.* 1998. V. 4. P. 590–607. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19980416)4:4<590::AID-CHEM590>3.0.CO;2-C.

37. *Amabilino D.B., Ashton P.R., Balzani V., Boyd S.E., Credi A., Lee J.U., Menzer S., Stoddart J.F., Venturi M., Williams D.J.* Oligocatenanes Made to Order // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 4295–4307. DOI: 10.1021/ja9720873.

38. *Balzani V., Credi A., Langford S.J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M.* Constructing Molecular Machinery: A Chemically-Switchable [2]Catenane // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 3542–3543. DOI: 10.1021/ja994454b.

39. *Asakawa M., Ashton P.R., Balzani V., Credi A., Hamers C., Mattersteig G., Montalti M., Shipway A.N., Spencer N., Stoddart J.F., Tolley M.S., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J.* A Chemically and Electrochemically Switchable [2]Catenane Incorporating a Tetrathiafulvalene Unit // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998. V. 110. P. 333–337. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980216)37:3<333::AID-ANIE333>3.0.CO;2-P.

40. *Balzani V., Credi A., Mattersteig G., Matthews O.A., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J.* Switching of Pseudorotaxanes and Catenanes Incorporating a Tetrathiafulvalene Unit by Redox and Chemical Inputs // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. P. 1924–1936. DOI: 10.1021/jo991781t.

41. *Deng W.-Q., Flood A.H., Stoddart J.F., Goddard W.A.* An Electrochemical Color-Switchable RGB Dye: Tristable [2]Catenane // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 15994–15995. DOI: /10.1021/ja0431298.

42. *Ballardini R., Balzani V., Clemente-Leon M., Credi A., Gandolfi M.T., Ishow E., Perkins J., Stoddart J.F., Tseng H.-R., Wenger S.* Photoinduced Electron Transfer in a Triad That Can Be Assembled/Disassembled by Two Different External Inputs. Toward Molecular-Level Electrical Extension Cables // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 12786–12795. DOI: 10.1021/ja025813x.

43. *Chen Y., Jung G.-Y., Ohlberg D.A.A., Li X., Stewart D.R., Jeppesen J.O., Nielsen K.A., Stoddart J.F., Williams R.S.* Nanoscale molecular-switch crossbar circuits // *Nanotechnology.* 2003. V. 14. P. 462–468. DOI: 10.1088/0957-4484/14/4/311.

44. *Bryce M.R., Cooke G., Duclairioir F.M.A., John P., Peperichka D.F., Polwart N., Rotello V.M., Stoddart J.F., Tseng H.-R.* Surface confined pseudorotaxanes with electrochemically controllable complexation properties // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 2111–2117. DOI: 10.1039/B306274K.

45. *Venturi M., Dumas S., Balzani V., Cao J., Stoddart J.F.* Threading/dethreading processes in pseudorotaxanes. A thermodynamic and kinetic study // *New. J. Chem.* 2004. V. 28. P. 1032–1037. DOI: 10.1039/B315933G.

46. Huang T.J., Tseng H.-R., Sha L., Lu W., Brough B., Flood A.H., Yu B.-D., Celestre P.C., Chang J.P., Stoddart J.F., Ho C.-M. Mechanical Shuttling of Linear Motor-Molecules in Condensed Phases on Solid Substrates // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 2065–2071. DOI: 10.1021/nl035099x.
47. Liu Y., Flood A.H., Bonvallet P.A., Vignon S.A., Northrop B.H., Tseng H.-R., Jeppesen J.O., Huang T.J., Brough B., Baller M., Magonov S., Solares S.D., Goddard W.A., Ho C.-M., Stoddart J.F. Linear Artificial Molecular Muscles // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 9745–9759. DOI: 10.1021/ja051088p.
48. Nygaard S., Laursen B.W., Flood A.H., Hansen C.N., Jeppesen J.O., Stoddart J.F. Quantifying the working stroke of tetrathiafulvalene-based electrochemically-driven linear motor-molecules // *Chem. Commun.* 2006. P. 144–146. DOI: 10.1039/B511575B.
49. Beckman R., Beverly K., Boukai A., Bunimovich Y., Choi J.W., DeIonno E., Creen J. Johnston-Halperin E., Luo Y., Sheriff B., Stoddart J.F., Heath J.R. Molecular mechanics and molecular electronics // *Faraday Discuss.* 2006. V. 131. P. 9–22. DOI: 10.1039/B513148K.
50. Diaz M.C., Illescas B.M., Martin N., Stoddart J.F., Canales M.A., Jimenez-Barbero J., Sarova G., Guldi D.M. Supramolecular pseudo-rotaxane type complexes from  $\pi$ -extended TTF dimer crown ether and  $C_{60}$  // *Tetrahedron.* 2006. V. 62. P. 1998–2002. DOI: 10.1016/j.tet.2005.07.122.
51. Badjic J.D., Ronconi C.M., Stoddart J.F., Balzani V., Silvi S., Credi A. Operating Molecular Elevators // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 1489–1499. DOI: 10.1021/ja0543954.
52. Ikeda T., Saha S., Aprahamian I., Leung K.C.-F., Williams A., Deng W.-Q., Flood A.H., Goddard W.A., Stoddart J.F. Toward electrochemically controllable tristable three-station [2]catenanes // *Chem. Asian J.* 2007. V. 2. P. 76–93. DOI: 10.1002/asia.200600355.
53. Flamigni L., Talarico A.M., Serroni S., Punterieoro F., Gunter M.J., Johnston M.R., Jeynes T.P. Photoinduced Electron Transfer between the Interlocked Components of Porphyrin Catenanes: Effect of the Presence of Nonequivalent Reduction Sites on the Charge Recombination Rate // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. P. 2649–2659. DOI: 10.1002/chem.200204502.
54. Gunter M.J. Superstructured Porphyrins as Effectors in Dynamic Supramolecular Assemblies: Receptors, Rotaxanes and Catenanes // *Eur. J. Org. Chem.* 2004. P. 1655–1673. DOI: 10.1002/ejoc.200300529.
55. Steurman D.W., Peters A.J., Tseng H.-R., Flood A.H., Jeppesen J.O., Nielsen K.A., Heath J.R., Stoddart J.F. Molecular-Mechanical Switch-Based Solid-State Electrochromic Devices // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 6486–6491. DOI: 10.1002/anie.200461723.
56. Flood A.H., Peters A.J., Vignon S.A., Steurman D.W., Tseng H.-R., Kang S., Heath J.R., Stoddart J.F. The Role of Physical Environment on Molecular Electro-mechanical Switching // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. P. 6558–6564. DOI: 10.1002/chem.200401052.
57. Tseng H.-R., Wu D., Fang N.X., Zhang X., Stoddart J.F. The Metastability of an Electrochemically Controlled Nanoscale Machine on Gold Surfaces // *ChemPhysChem.* 2004. V. 5. P. 111–116. DOI: 10.1002/cphc.200300992.
58. Amabilino D.B., Ashton P.R., Balzani V., Braun C.L., Credi A., Frecheu J.M.J., Leon J.W., Raymo F.M., Spencer N., Stoddart J.F., Venturi M. Self-Assembly of [n]Rotaxanes Bearing Dendritic Stoppers // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 12012–12020. DOI: 10.1021/ja962113h.
59. Amabilino D.B., Asakawa M., Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Belohradsky M., Credi A., Higuchi M., Raymo F.M., Shimizu T., Stoddart J.F., Venturi M.,

Yase K. Aggregation of self-assembling branched [n]rotaxanes // *New J. Chem.*, 1998. V. 22. P. 959–972. DOI: 10.1039/A802784F.

60. Bissel R.A., Crdova E., Kaifer A.E., Stoddart J.F. A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle // *Nature*. 1994. V. 369. P. 133–137. DOI: 10.1038/369133a0.

61. Yasuda T., Tanabe K., Tsuji T., Coti K.K., Aprahamian I., Stoddart J.F., Kato T. A redox-switchable [2]rotaxane in a liquid-crystalline state // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 1224–1226. DOI:10.1039/B922088G.

62. Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Boyd S.E., Credi A., Gandolfi M.T., Gomez-Lopez M., Iqbal S., Philp D., Preece J.A., Prodi L., Ricketts H.G., Stoddart J.F., Tolley M.S., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J. Simple Mechanical Molecular and Supramolecular Machines: Photochemical and Electrochemical Control of Switching Processes // *Chem. Eur. J.* 1997. V. 3. P. 152–170. DOI:10.1002/chem.19970030123.

63. Tseng H.-R., Vignon S.A., Stoddart J.F. Toward chemically controlled nanoscale molecular machinery // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 1491–1495. DOI:10.1002/anie.200250453.

64. Jensen M., Kristensen R., Andersen S.S., Bendixen D., Jeppesen J.O. Probing the Electrostatic Barrier of Tetrathiafulvalene Dications using a Tetra-stable Donor–Acceptor [2]Rotaxane // *Chem. Eur. J.* 2020. DOI: 10.1002/chem.202000302.

65. Liu Y., Flood A.H., Stoddart J.F. Thermally and Electrochemically Controllable Self-Complexing Molecular Switches // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 9150–9151. DOI:10.1021/ja048164t.

66. Jorgensen T., Hansen T.K., Becher J. Tetrathiafulvalenes as building-blocks in supramolecular chemistry // *Chem. Soc. Rev.* 1994. V. 23. P. 41–51. DOI:10.1039/CS9942300041.

67. Moore A.J., Bryce M.R. Tetrathiafulvalene: A Convenient Large-Scale (20 g) Synthesis // *Synthesis*. 1997. P. 407–409. DOI:10.1055/s-1997-1209.

68. Coffen D.L., Chambers J.Q., Williams D.R., Garrett P.E., Canfield N.D. Tetrathioethylenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 2258–2268. DOI:10.1021/ja00738a028.

69. Cooke G., Duclairair F.M.A., Rotello V.M., Stoddart J.F. The reversible complexation of a tetrathiafulvalene functionalised self-assembled monolayer by cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. P. 8163–8166. DOI:10.1016/S0040-4039(00)01424-6.

70. Asakawa M., Ashton P.R., Balzani V., Credi A., Mattersteig G., Matthews O.A., Montalti M., Spencer N., Stoddart J.F., Venturi M. Electrochemically Induced Molecular Motions in Pseudorotaxanes: A Case of Dual-Mode (Oxidative and Reductive) Dethreading // *Chem. Eur. J.* 1997. V. 3. P. 1992–1996. DOI:10.1002/chem.19970031214.

71. Schröder H.V., Sobottka S., Nößler M., Hupatz H., Gaedke M., Sarkar B., Schalley Christoph A. Impact of mechanical bonding on the redoxswitching of tetrathiafulvalene in crown ether–ammonium [2]rotaxanes // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. P. 6300–6306. DOI: 10.1039/c7sc02694c.

72. Dvorak V., Menec I., Zyka J. Electrochemical oxidation of some aromatic amines in acetonitrile medium: II. Benzidine, *N,N,N',N'*-tetramethylbenzidine, and 1,4-phenylenediamine derivatives // *Microchem. J.* 1967. V. 12. P. 324–349. DOI:10.1016/0026-265X(67)90069-0.

73. Zweig A., Maurer A.H., Roberts B.G. Oxidation, reduction, and electrochemiluminescence of donor-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Org. Chem.* 1967. V. 32. P. 1322–1329. DOI:10.1021/jo01280a009.

74. Ashton P.R., Blower M., Philp D., Spencer N., Stoddart J.F., Tolley M.S., Ballardini R., Ciano M., Balzani V., Gandolfi M.T., Prodi L., McLean C.H. The control of translational isomerism in catenated structures // *New J. Chem.* 1993. V. 17. P. 689–695.

75. Ballardini R., Balzani V., Credi A., Braun C.L., Gillard R.E., Montalti M., Philp D., Soddart J.F., Venturi M., White A.J.P., Williams B.J., Williams D.J. Controlling Catenations, Properties and Relative Ring-Component Movements in Catenanes with Aromatic Fluorine Substituents // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 12503–12513. DOI:10.1021/ja970640a.

76. Zweig A., Hodson W.G., Jura W.H. The Oxidation of Methoxybenzenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 4124–4129. DOI:10.1021/ja01073a043.

77. Jeon W.S., Ziganshina A.Y., Lee J.W., Ko Y.H., Kang J.K., Lee C., Kim K. A [2] pseudorotaxane-based molecular machine: reversible formation of a molecular loop driven by electrochemical and photochemical stimuli // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 4097–4100. DOI:10.1002/anie.200351925.

78. Lee J.W., Hwang I., Jeon W.S., Ko Y.H., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. Synthetic Molecular Machine Based on Reversible End-to-Interior and End-to-End Loop Formation Triggered by Electrochemical Stimuli // *Chem. Asian J.* 2008. V. 3. P. 1277–1283. DOI:10.1002/asia.200800054.

79. Jeon W.S., Kim E., Ko Y.H., Hwang I., Lee J.W., Kim S.-Y., Kim H.-J., Kim K. Molecular Loop Lock: A Redox-Driven Molecular Machine Based on a Host-Stabilized Charge-Transfer Complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 87–91. DOI:10.1002/anie.200461806.

80. Trabolsi A., Fahrenbach A.C., Dey S.K., Share A.I., Friedman D.C., Basu S., Gasa T.B., Khashab N.M., Saha S., Aprahamian I., Khatib H.A., Flood A.H., Stoddart J.F. A tristable [2]pseudo[2]rotaxane // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 871–873. DOI:10.1039/B918321C.

81. Ashton P.R., Baldoni V., Balzani V., Credi A., Hoffmann H.D.A., Martinez-Diaz M.V., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M. Dual-Mode “Co-Conformational” Switching in Catenanes Incorporating Bipyridinium and Dialkylammonium Recognition Sites // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 3482–3493. DOI:10.1002/1521-3765(20010817)7:16<3482::AID-CHEM3482>3.0.CO;2-G.

82. Raehm L., Sauvage J.-P. Molecular Machines and Motors Based on Transition Metal-Containing Catenanes and Rotaxanes // In: Sauvage J.P. et al. (eds) *Molecular Machines and Motors. Structure and Bonding.* 2001. V. 99. P. 55–78. DOI:10.1007/3-540-44421-1\_3.

83. Gavina P., Sauvage J.-P. Transition-metal template synthesis of a rotaxane incorporating two different coordinating units in its thread // *Tetrahedron Lett.* 1997. V. 38. P. 3521–3524. DOI:10.1016/S0040-4039(97)00678-3.

84. Collin J.-P., Gavina P., Sauvage J.-P. Electrochemically induced molecular motions in a copper(I) complex pseudorotaxane // *Chem. Commun.* 1996. P. 2005–2006. DOI:10.1039/CC9960002005.

85. Collin J.-P., Gavina P., Jimenez-Molero M.C., Sauvage J.-P. Shuttles and Muscles: Linear Molecular Machines Based on Transition Metals // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. P. 477–487. DOI:10.1021/ar0001766.

86. Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P. Templated synthesis of interlocked macrocyclic ligands, the catenands. Preparation and characterization of the prototypical bis-30 membered ring system // *Tetrahedron.* 1990. V. 46. P. 503–512. DOI:10.1016/S0040-4020(01)85433-8.

87. Livoreil A., Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P. Electrochemically Triggered Swinging of a [2]-Catenate // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 9399–9400. DOI: 10.1021/ja00099a095.

88. Baumann F., Livoreil A., Kaim W., Sauvage J.-P. Changeover in a multimodal copper(ii) catenate as monitored by EPR spectroscopy // *Chem. Commun.* 1997. P. 35–36. DOI:10.1039/A606282B.

89. *Livoreil A., Sauvage J.-P., Armaroli N., Balzani V., Flamigni L., Ventura B.* Electrochemically and Photochemically Driven Ring Motions in a Disymmetrical Copper [2]-Catenate // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 12114–12124. DOI: 10.1021/ja9720826.
90. *Cardenas D.J., Livoreil A., Sauvage J.-P.* Redox Control of the Ring-Gliding Motion in a Cu-Complexed Catenane: A Process Involving Three Distinct Geometries // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11980–11981. DOI:10.1021/ja962774e.
91. *Korybut-Daszkiwicz B., Wieckowska A., Bilewicz R., Domagata S., Wozniak K.* An Electrochemically Controlled Molecular Shuttle // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2004. V. 43. P. 1668–1672. DOI:10.1002/anie.200352528.
92. *Lowe J.P.* Barriers to Internal Rotation about Single Bonds // *Prog. Phys. Org. Chem.* 1968. V.6. P.1–80. DOI:10.1002/9780470171851.ch1.
93. *Bohn R. K., Haaland A.* On the molecular structure of ferrocene,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  // *J. Organomet. Chem.* 1966. V. 5. P. 470–476. DOI:10.1016/S0022-328X(00)82382-7.
94. *Kanazawa H., Higuchi M., Yamamoto K.* An Electric Cyclophane: Cavity Control Based on the Rotation of a Paraphenylene by Redox Switching // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 16404–16405. DOI:10.1021/ja055681i.
95. *Kim H.G., Lee C.-W., Yun S., Hong B.H., Kim Y.-O., Kim D., Ihm H., Lee J.W., Lee E.C., Tarakeshwar P., Park S.-M., Kim K.* An Electrochemically Controllable Nanomechanical Molecular System Utilizing Edge-to-Face and Face-to-Face Aromatic Interactions // *Org. Lett.* 2002. V.4. P. 3971–3974. DOI: 10.1021/ol0268541.
96. *Hawthorne M.F., Zink J.I., Skelton J.M., Bayer M.J., Liu C., Livshits E., Baer R., Neuhauser D.* Electrical or Photocontrol of the Rotary Motion of a Metallocarborane // *Science.* 2004. V. 303. P. 1849–1851. DOI:10.1126/science.1093846.
97. *Wang X.-B., Dai B., Woo H.-K., Wang L.-Sh.* Intramolecular Rotation through Proton Transfer:  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2^-)_2]$  versus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2^-)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]$  // *Angew. Chem.* 2005. V. 117. P. 6176–6178. DOI:10.1002/ange.200501564.
98. *Kume Sh., Nishihara H.* Tuning-up and driving a redox-active rotor // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 415–417. DOI:10.1039/C0CC02193H.
99. *Yanilkin V.V., Nasybullina G.R., Nastapova N.V., Madzhidov T.I., Latypova L.Z., Morozov V.I., Shekurov R.P., Milyukov V.A.* Electrochemically driven molecular rotors based on ferrocene-1,1'-diyl-bisphosphinic acids // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 645–664. DOI:10.1134/S1023193515070113. (Электрохимия. 2020. Т. 51. С. 729–7490).
100. *Шаповал Г.С., Лунатова Т.Э.* Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. 235 с.
101. *Макаров К.А., Зытнер Я.Д., Мышленникова В.А.* Электрохимические полимерные покрытия. Л.: Химия, 1982. 128 с.
102. *Шаповал Г.С.* // Ион-радикалы в электродных процессах. Серия: «Прогресс электрохимии органических соединений». М.: Наука, 1983. С. 286.
103. *Bagotzky V.S., Osetrova N.V., Skundin A.M.* Fuel cells: State-of-the-art and major scientific and engineering problems // *Russ. J. Electrochem.* 2003. V. 39. P. 919–934. DOI: 10.1023/A:1025719619261. (Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 1027–1045).
104. *Моравский А.П., Башкин И.О., Ефимов О.Н., Криничная Е.П., Понятовский Е.Г., Стрелец В.В.* Электрополимеризация фуллерена C60 // *Изв.АН. Сер.хим.* 1997. № 4. С 863–864.
105. *Bettencourt-Dias A., Winkler K., Fawcett W.R., Balch A.L.* The influence of electroactive solutes on the properties of electrochemically formed fullerene C60-based films // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 549. P. 109–117. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00265-1.
106. *Huang Z., Shi G., Qu L., Hong X.* Electrochemical polymerization of  $\beta$ -naphthalene sulfonic acid in the mixed electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate

and trifluoroacetic acid // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 544. P. 41–46. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00063-9.

107. *Koura N., Ejiri H., Takeishi K.* Polyaniline Secondary Cells with Ambient Temperature Molten Salt Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. P. 602–605.

108. *Sekiguchi K., Atobe M., Fuchigami T.* Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room-temperature ionic liquid // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 557. P. 1–7. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00344-9.

109. *Vinokurov I., Kankare J.* On the potentiometric response of a polyaniline electrode to a dilute aqueous solution of aniline // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 543. P. 101–105. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01486-9.

110. *Niu L., Li Q., Wei F., Chen X., Wang H.* Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 544. P. 121–128. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00085-8.

111. *Leopold S., Herranen M., Carlsson J.-O., Nyholm L.* In situ pH measurement of the self-oscillating Cu(II)–lactate system using an electropolymerised polyaniline film as a micro pH sensor // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 547. P. 45–52. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00187-6.

112. *Lindfors T., Ervela S., Ivaska A.* Polyaniline as pH-sensitive component in plasticized PVC membranes // *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 560. P. 69–78. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.07.020.

113. *Pickup P.G., Osteryoung R.A.* Electrochemical polymerization of pyrrole and electrochemistry of polypyrrole films in ambient temperature molten salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 2294–2299. DOI: 10.1021/ja00320a014.

114. *Zawodzinski T.A., Janiszewska Jr.L., Osteryoung R.A.* On the chemistry of pyrrole in room-temperature chloroaluminate melts // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 255. P. 111–117. DOI: 10.1016/0022-0728(88)80008-1.

115. *Rodriguez M., Romero I., Sens C., Llobet A., Deronzier A.* Redox and catalytic properties of new polypyrrole modified electrodes functionalized by  $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  complexes;  $\text{bpea}=\text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{ethylamine}$ ,  $\text{bpy}=2,2'\text{-bipyridine}$  // *Electrochim. Acta.* 2003. V. 48. P. 1047–1054. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00821-6.

116. *Cascalheira A.C., Aeiych S., Lacaze P.C., Abrantes L.M.* Electrochemical synthesis and redox behaviour of polypyrrole coatings on copper in salicylate aqueous solution // *Electrochim. Acta.* 2003. V. 48. P. 2523–2529. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00295-0.

117. *Zhou M., Heinze J.* Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 2. Influence of Acidity on the Formation of Polypyrrole and the Multipathway Mechanism // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 8443–8450. DOI: 10.1021/jp990161t.

118. *Zhou M., Heinze J.* Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 3. Nature of “Water Effect” in Acetonitrile // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 8451–8457. DOI: 10.1021/jp990162t.

119. *Liu Y.C., Jang L.Y.* Effect of crystalline orientations of gold substrate on the surface-enhanced Raman scattering of electrochemically deposited polypyrrole // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 349. P. 363–366. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01214-3.

120. *Song F.Y., Shiu K.K.* Preconcentration and electroanalysis of silver species at polypyrrole film modified glassy carbon electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2001. V. 498. P. 161–170. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00360-0.

121. *Hwang B.J., Santhanam R., Lin Y.L.* Nucleation and growth mechanism of electroformation of polypyrrole on a heat-treated gold/highly oriented pyrolytic graphite // *Electrochim. Acta.* 2001. V. 46. P. 2843–2953. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00495-9.

122. Tallman D.E., Spinks G., Dominis A., Wallace G.G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals // *J. Solid State Electrochem.* 2002. V. 6. P. 73–84. DOI: 10.1007/s100080100212.
123. Spinks G., Dominis A., Wallace G.G., Tallman D.E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals // *J. Solid State Electrochem.* 2002. V. 6. P. 85–100. DOI: 10.1007/s100080100211.
124. Schirmeisen M., Beck F. Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole // *J. Appl. Electrochem.* 1989. V. 19. P. 401–409. DOI: 10.1007/BF01015243.
125. Hulser P., Beck F. Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolytes // *J. Appl. Electrochem.* 1990. V. 20. P. 596–605. DOI: 10.1007/BF01008869.
126. Beck F., Michaelis R., Schoten F., Zinger B. Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. P. 229–234. DOI: 10.1016/0013-4686(94)80058-8.
127. Ferreira C.A., Aeiyaeh S., Aaron J.J., Lacaze P.C. Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media // *Electrochim. Acta.* 1996. V. 41. P. 1801–1809. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00498-X.
128. Nguyen H., Le T., Garcia B., Deslouis C., Xuan Q.Le. Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron // *Electrochim. Acta.* 2001. V. 46. P. 4259–4272. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00699-5.
129. Su W., Iroh J.O. Electrodeposition mechanism of polypyrrole coatings on steel substrates from aqueous oxalate solutions // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 46. P. 1–8. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00518-1.
130. Idla K., Inganas O., Strandberg M. Good adhesion between chemically oxidised titanium and electrochemically deposited polypyrrole // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 2121–2130. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00433-8.
131. Saidman S.B., Bessone J.B. Electrochemical preparation and characterisation of polypyrrole on aluminium in aqueous solution // *J. Electroanal. Chem.* 2002. V. 521. P. 87–94. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)00685-X.
132. Zaid B., Aeiyaeh S., Lacaze P.C., Takenouti H. A two-step electropolymerization of pyrrole on Zn in aqueous media // *Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. P. 2331–2339. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)10161-X.
133. Aeiyaeh S., Zaid B., Lacaze P.C. A one-step electrosynthesis of PPy films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution // *Electrochim. Acta.* 1999. V. 44. P. 2889–2898. DOI: 10.1016/S0013-4686(98)00404-6.
134. Brune A.De., Delplancke J.L., Winand R. Electropolymerization of pyrrole in aqueous solution on galvanized steel sheet // *J. Appl. Electrochem.* 1997. V. 27. P. 867–869. DOI: 10.1023/A:1018437215478.
135. Zalewska T., Lisovska-Oleksiak A., Biallozor S., Jasulaitiene V. Polypyrrole films polymerised on a nickel substrate // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 4031–4040. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00497-7.
136. Raouf J.-B., Ojani R., Rashid-Nadimi S. Preparation of polypyrrole/ferrocyanide films modified carbon paste electrode and its application on the electrocatalytic determination of ascorbic acid // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. P. 271–280. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.08.009.
137. Janiszewska L., Osteryoung R.A. Electrochemistry of polythiophene and polybithiophene films in ambient temperature molten salts // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V. 134. P. 2787–2794.
138. Du X., Wang Z. Effects of polymerization potential on the properties of electro-synthesized PEDOT films // *Electrochim. Acta.* 2003. V. 48. P. 1713–1717. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00143-9.

139. *Diamant Y., Furmanovich E., Landau A., Lellouche J.-P., Zaban A.* Electrochemical polymerization and characterization of a functional dicarbazole conducting polymer // *Electrochim. Acta.* 2003. V. 48. P. 507–512. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00718-1.
140. *Trivedi D.C.* Electrochemical syntheses of condensed ring conductive polymers using an ambient temperature molten salt // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. P. 544–545. DOI: 10.1039/C39890000544.
141. *Goldenberg L.M., Pelekh G.E., Krinichnyi V.I., Roshchupkina O.S., Zueva A.F., Lyubovskaya R.N., Efimov O.N.* Investigation of poly(p-phenylene) obtained by electrochemical oxidation of benzene in a BuPyCl-AlCl<sub>3</sub> melt // *Synth. Met.* 1990. V. 36. P. 217–228. DOI: 10.1016/0379-6779(90)90054-O.
142. *Kobryanskii V.M., Arnautov S.A.* The role of doping in electrochemical synthesis of conductive polymers // *Synth. Met.* 1993. V. 55. P. 1371–1376. DOI: 10.1016/0379-6779(93)90253-S.
143. *Vasil'eva S.V., Balashev K.P., Timonov A.M.* Effects of the Nature of the Ligand and Solvent on the Electrooxidation of Complexes Formed by Nickel and Schiff's Bases // *Russ. J. Electrochem.* 1998. V. 34. P. 978–983. (Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 1090–1096).
144. *Vasil'eva S.V., Balashev K.P., Timonov A.M.* Mechanism of Electrooxidation of Palladium Complexes with the Schiff Bases // *Russ. J. Electrochem.* 2000. V. 36. P. 75–79. DOI: 10.1007/BF02757801. (Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 85–89).
145. *Vasil'eva S.V., German N.A., Gaman'kov P.V., Timonov A.M.* Electropolymerization of Palladium and Nickel Complexes with Schiff's Bases // *Russ. J. Electrochem.* 2001. V. 37. P. 317–321. DOI: 10.1023/A:1009093801521. (Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 363–367).
146. *Vasil'eva S.V., Chepurayeva I.A., Logvinov S.A., Gaman'kov P.V., Timonov A.M.* Redox Processes in the Films of Palladium and Nickel Polymer Complexes with Schiff Bases // *Russ. J. Electrochem.* 2003. V. 39. P. 310–313. DOI: 10.1023/A:1022836113222. (Электрохимия. 2003. Т.39. С. 344–347).
147. *Chepurayeva I.A., Gaman'kov P.V., Rodyagina T.Yu., Vasil'eva S.V., Timonov A.M.* Electropolymerization of Palladium and Nickel Complexes with Schiff Bases: The Effect of Structure of the Source Compounds // *Russ. J. Electrochem.* 2003. V. 39. P. 314–317. DOI: 10.1023/A:1022888130060. (Электрохимия. 2003. Т.39. С. 348–352).
148. *Yanilkin V.V., Mamedov V.A., Toropchina A.V., Kalinin A.A., Nastapova N.V., Morozov V.I., Shekurov R.P., Isaikina O.G.* Redox Active Surface Films Produced by Electrooxidation of Substituted Indolysines // *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. P. 212–224. DOI: 10.1134/S1023193506030025. (Электрохимия. 2006. Т.42. С. 251–263).
149. *Yanilkin V.V., Mamedov V.A., Nastapova N.V., Kalinin A.A., Morozov V.I., Isaikina O.G.* Surface Films Obtained by Electrochemical Oxidation of 1,11-Bis(3-indolizin-2-ylquinoxalin-2-on-1-yl)-3,6,9-trioxundecane // *Russ. J. Electrochem.* 2007. V. 43. P. 1127–1132. DOI: 10.1134/S1023193507100047. (Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 1187–1193).
150. *Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I.* Electrochemically synthesized superoxide radical anion as an activator of electrodeposition of polyporphyrin films // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 470–472. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.09.013.
151. *Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I.* Superoxide-assisted electrochemical deposition of semiconductor polyhydroxyphenylporphyrin films // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 309–311. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.05.023.
152. *Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I.* Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films // *J. Porphyrins and Phthalocyanines.* 2017. V. 21, P. 555–567. DOI: 10.1142/S1088424617500559.

153. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method // *Electrochem. Commun.* 2017. V. 83. P. 28–32. DOI: 10.1016/j.elecom.2017.08.016.
154. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: Process characteristics and properties of the films // *Electrochim. Acta.* 2018. V.292. P. 256–267. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.127.
155. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Effect of substituent structure on formation and properties of polyhydroxyphenyl porphyrin films obtained by superoxide-assisted method // *Electrochim. Acta.* 2020. V. 342. 136064. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136064.
156. Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Kinetics of Induced Deposition of Films Based on Tetrakis(4-Aminophenyl)Porphyrin // *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. P. 321–328. DOI:10.1134/S1023193520040096. (Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 347–355. DOI: 10.31857/S0424857020040106).
157. Otero T.F., Beaumont S. The cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines in polypyrrole films senses the imposed energetic conditions: Influence of the potential scan rate // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 258. P. 1293–1303. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.186.
158. Otero T.F., Beaumont S. Chemical sensors from the cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines of polypyrrole: Voltammetric study // *Sensors and Actuators B.* 2017. V. 253. P. 958–966. DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.185.
159. Otero T.F., Beaumont S. The cooperative actuation of polypyrrole electrochemical machines senses the chemical conditions as muscles sense their fatigue state // *Sensors and Actuators B.* 2018. V. 263. P. 493–501. DOI: 10.1016/j.snb.2018.02.076.
160. Beaumont S., Otero T.F. Chemical sensors from the cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines of polypyrrole: potentiostatic study. Trying to replicate muscle's fatigue signals // *Smart Mater. Struct.* 2018. V. 27. 074001. P. 1–9. DOI: 10.1088/1361-665X/aaa310.
161. Beaumont S., Otero T.F. The response of polypyrrole–DBS electrochemical molecular motors to Na concentration: Analogies in cell biology // *Electrochem. Commun.* 2019. V. 103. P. 114–119. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.05.011.
162. Martinez J.G., Otero T.F. Three electrochemical tools (motor-sensor-battery) with energy recovery work simultaneously in a trilayer artificial muscle // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 294. P. 126–133. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.10.077.
163. Бучаченко А.Л., Кузнецов Д.А. Магнитный изотопный эффект магния — ключ к механохимии фосфорилирующих ферментов как молекулярных машин // *Молекулярная биология*, 2006. Т. 40. С. 12–19 (иссылки в ней).
164. Lehn J.M. // *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives.* VCH. Weinheim. 1995. 281 p.
165. Le Derf F., Mazari M., Mercier N., Levillain E., Trippe G., Riou A., Richomme P., Becher J., Carin J., Orduna J., Gallego-Planas N., Gorgues A., Salle M. Tetrathiafulvalene Crowns: Redox-Switchable Ligands // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 447–455. DOI:10.1002/1521-3765(20010119)7:2<447::AID-CHEM447>3.0.CO;2-A.
166. Mamedov V.A., Kalinin A.A., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Morozov V.I., Balandina A.A., Gubaidullin A.T., Isaikina O.G., Chernova A.V., Latypov Sh.K., Litvinov I.A. Synthesis, structure, and electrochemical properties of 1<sup>2</sup>,4<sup>2</sup>-dioxo-2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>-diphenyl-7,10,13-trioxa-1,4(3,1)-diquinoxalina-2(2,3),3(3,2)-diindolizina-cyclopentadecaphane // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. P. 2060–2073. DOI:10.1007/s11172-007-0322-7. (Изв. АН. Сер. хим. 2007. С. 1991–2003).

167. Kalinin A.A., Mamedov V.A., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Rizvanov I.Kh., Morozov V.I. Macrocycles, derivatives of nitrogen-containing heterocycles 2. Synthesis and electrochemical properties of diindolizinadiquinoxalinacyclohexaphanes // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 1484–1492. DOI: 10.1007/s11172-009-0200-6. (Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 1441–1449).

168. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Mamedov V.A., Kalinin A.A., Gubskaya V.P. Redox-switchable binding of the  $Mg^{2+}$  ions by 2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>-diphenyl-1<sup>2</sup>,4<sup>2</sup>-dioxo-7,10,13-trioxa-1,4(3,1)-diquinoxaline-2(2,3),3(3,2)-diindolysine-cyclopentadecaphane // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 770–775. DOI:10.1134/S1023193507070051. (Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 808–814).

169. Настапова Н.В., Янилкин В.В., Степанов А.С., Мамедов В.А., Калинин А.А. Связывание катионов триоксадиоксинокалинадииндолизинциклопентадекафаном и его ациклическим аналогом // Вестник национального технического университета «ХПИ». Сборник научных трудов. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология». Харьков: НТУ «ХПИ». 2008. С. 83–87.

170. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Stepanov A.S., Kalinin A.A., Mamedov V.A. Cation binding by 2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>-diphenyl-1<sup>2</sup>,4<sup>2</sup>-dioxo-7,10,13-trioxa-1,4(3,1)-diquinoxalina-2(2,3),3(3,2)-diindolizinacyclopentadecaphane and its acyclic analog // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 89–94. DOI:10.1007/s11172-009-0013-7. (Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 89–94).

171. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Stepanov A.S., Kalinin A.A., Mamedov V.A. Voltammetric study of metal ions binding by biindolizine heterocyclophanes and their acyclic analogues // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 49–61. DOI:10.1134/S1023193510010064. (Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 51–63).

172. Kalinin A.A., Mamedov V.A., Gubaidullin A.T., Rizvanov I.Kh., Chernova A.V., Nastapova N.V., Yanilkin V.V., Litvinov I.A. Crown Ethers with the biindolizin-2-ylquinoxalin-2-on-3-yl as a key fragment: synthesis, structure and metal ion complexation properties // V th International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”, Kazan, Russia, 12-16 October 2009, Abstracts, P. 176.

173. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Kalinin A.A., Mamedov V.A. Electrochemical reactions of indolysines // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 1156–1171. DOI: 10.1134/S1023193511100260. (Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 1238–1253).

174. Настапова Н.В., Насыбуллина Г.Р., Янилкин В.В., Калинин А.А., Мамедов В.А. Связывание ионов металлов макроциклическим бииндолизином и его ациклическим аналогом в дихлорметане // Вестник Харьковского национального университета, Вісник Харківського національного університету. 2010. № 895. Хімія. Вип. 18(41). С.169–174.

175. Beer P.D., Gale P.A. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives // Angew. Chem., Int. Ed. 2001. V. 40. P. 486–516. DOI: 10.1002/1521-3773(20010202)40:3<486::AID-ANIE486>3.0.CO;2-P.

176. Lloris J.M., Martinez-Manez R., Soto J., Pardo T. An electrochemical study in acetonitrile of macrocyclic or open-chain ferrocene-containing oxa-aza or polyaza receptors in the presence of protons, metal cations and anions // J. Organomet. Chem. 2001. V. 637–639. P. 151–158. DOI:10.1016/S0022-328X(01)01131-7.

177. Yoon J., Kim S.K., Singh N.J., Kim K.S. Imidazolium receptors for the recognition of anions // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 355–360. DOI:10.1039/B513733K.

178. Ziganshina A.Y., Kharlamov S.V., Korshin D.E., Mukhitova R.K., Kazakova E.Kh., Latypov Sh.K., Yanilkin V.V., Kononov A.I. Electrochemical behaviour of a molecular capsule based on methylviologen–resorcinarene and sulfonatomethylene-resorcinarene // Tetrahedron Letters. 2008. V. 49. P. 5312–5315. DOI:10.1016/j.tetlet.2008.06.084.

179. *Nasybullina G.R., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Korshin D.E., Ziganshina A.Y., Konovalov A.I.* Redox-switchable binding of ferrocyanide with tetra(viologen)calix[4]resorcine // *J. Incl. Phen. and Macrocyc. Chem.* 2012. V. 72. P. 299–308. DOI: 10.1007/s10847-011-9975-9.

180. *Yanilkin V.V., Mustafina A.R., Stepanov A.S., Nastapova N.V., Nasybullina G.R., Ziganshina A.Yu., Solovieva S.E., Konovalov A.I.* Electricoswitchable Bonding of Metal Ions and Complexes by Calixarenes // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. P. 1082–1090. DOI: 10.1134/S1023193511100259. (Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10 С. 1160–1169).

181. *Balzani V., Becher J., Credi A., Nielsen M.B., Raymo F.M., Stoddart J.F., Talarico A.M., Venturi M.* The Electrochemically-Driven Decomplexation/Recomplexation of Inclusion Adducts of Ferrocene Derivatives with an Electron-Accepting Receptor // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. P. 1947–1956. DOI:10.1021/jo991467z.

182. *Bernardo A.R., Stoddart J.F., Kaifer A.E.* Cyclobis(paraquat-p-phenylene) as a synthetic receptor for electron-rich aromatic compounds: electrochemical and spectroscopic studies of neurotransmitter binding // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10624–10631. DOI:10.1021/ja00052a069.

183. *Ashton P.R., Balzani V., Becher J., Credi A., Fyfe M.C.T., Mattersteig G., Menzer S., Nielsen M.B., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M., Williams D.J.* A Three-Pole Supramolecular Switch // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 3951–3957. DOI:10.1021/ja984341c.

184. *Tucker J.H.R., Collinson S.R.* Recent developments in the redox-switched binding of organic compounds // *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. P. 147–156. DOI:10.1039/A804251.

185. *Kaifer A.E.* Interplay between Molecular Recognition and Redox Chemistry // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. P. 62–71. DOI:10.1021/ar970335u.

186. *Matsue T., Kato T., Akiba U., Osa T.* Inclusion, solubilization, and stabilization of two-electron reduced species of methyl viologen by cyclodextrins // *Chem. Lett.* 1985. V. 14. P. 1825–1828. DOI:10.1246/cl.1985.1825.

187. *Kim S.-Y., Jung I.-S., Lee E., Kim J., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K.* Macrocycles within Macrocycles: Cyclen, Cyclam, and Their Transition Metal Complexes Encapsulated in Cucurbit[8]uril // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2119–2121. DOI:10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2119::AID-ANIE2119>3.0.CO;2-4.

188. *Kim H.-J., Jeon W. S., Ko Yo. H., Kim K.* Inclusion of methylviologen in cucurbit[7]uril // *PNAS.* 2002. V. 99. P. 5007–5011. DOI:10.1073/pnas.062656699.

189. *Rekharsky M., Inoue Yo.* Solvation effects in guest binding. In: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* // Eds. J.L. Atwood, J.W. Steed.— Marcel Dekker: New York. 2004. 393p.

190. *Pina F., Parola A.J.* Photochemistry of supramolecular species involving anionic coordination compounds and polyammonium macrocyclic receptors // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 185–186. P. 149–165. DOI:10.1016/S0010-8545(98)00265-3.

191. *Yanilkin V.V., Ryzhkina I.S., Morozov V.I., Enikeev K.M., Burilov A.R., Kudryavtseva L.A., Konovalov A.I.* One-Electron Transfer in Electrochemical Oxidation of Calix[4]resorcinolarenes and Their Aminomethylated Derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71. P. 373–378. DOI:10.1023/A:1012309118500. (Ж. общ. химии. 2001. Т. 71. С. 409–414).

192. *Ryzhkina I.S., Yanilkin V.V., Morozov V.I., Kudryavtseva L.A., Konovalov A.I.* Effect of Micellar Media on Electrochemical Oxidation of Calix[4]resorcinolarenes // *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. V. 72. P. 802–805. DOI:10.1023/A:1019580807297. (Ж. общ. химии. 2002. Т. 72. С. 858–862).

193. *Рыжкина И.С., Янилкин В.В., Морозов В.И., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И.* Одноэлектронный перенос в ряду каликс[4]резорцинаренов и их аминометилированных производных в системе АОТ-декан-вода // *Ж. физ. химии.* 2003. Т. 77. С. 491–495.

194. Yanilkin V.V., Ryzhkina I.S., Nastapova N.V., Pashirova T.N., Babkina Ya.A., Burilov A.R., Morozov V.I., Konovalov A.I. Single-electron oxidation and nucleophilicity of aminomethylated calix[4]resorcinarenes // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. P. 1142–1149. DOI:10.1023/A:1024713408780. (Изв.АН.Сер.хим. 2003. № 5. С. 1082–1088).
195. Kazakova E.Kh., Prosvirkin A.V., Yanilkin V.V., Froehlich R., Habicher W.D. A Novel and Effective Strategy for the Construction of ‘Tube-Like’ Double Resorcin[4]arenes // J. Inclusion Phenomena. 2003. V. 47. P. 149–153. DOI:10.1023/B:JIPH.0000011785.73874.3c.
196. Kaifer A.E., Gomez-Kaifer M. // Supramolecular Electrochemistry. Wiley-VCH. 1999. 256 p.
197. Zhang L., Godinez L.A., Lu T., Gokel G.W., Kaifer A.E. Molecular Recognition at an Interface: Binding of Monolayer-Anchored Ferrocenyl Groups by an Amphiphilic Calixarene Host // Angew. Chem., Int. Ed. 1995. V. 34. P. 235–237. DOI:10.1002/anie.199502351.
198. Niemz A., Rotello V.M. From Enzyme to Molecular Device. Exploring the Interdependence of Redox and Molecular Recognition // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 44–52. DOI:10.1021/ar980046l.
199. Bernardo A.R., Lu T., Cordova E., Zhang L., Gokel G.W., Kaifer A.E. Porphyrin [2]catenanes—dynamic control through protonation // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 829–830. DOI:10.1039/C39940000829.
200. Beer P.D., Gale P.A., Chen G.Z. Electrochemical molecular recognition: pathways between complexation and signalling // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. P. 1897–1910. DOI:10.1039/A901462D.
201. Alvares J., Wang Y., Gomes-Kaifer M., Kaifer A.E. Importance of intramolecular hydrogen bonding for preorganization and binding of molecular guests by water-soluble calix[6]arene hosts // Chem. Commun. 1998. P. 1455–14356. DOI:10.1039/A800846I.
202. Wang Y., Alvarez J., Kaifer A.E. Redox control of host–guest recognition: a case of host selection determined by the oxidation state of the guest // Chem. Commun. 1998. P. 1457–1458. DOI:10.1039/A800845K.
203. Skripacheva V.V., Mustafina A.R., Rusakova N.V., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Amirov R.R., Burilov V.A., Zairov R.R., Kost S.S., Solovieva S.E., Korovin Yu.V., Antipin I.S., Konovalov A.I. Heterometallic Co<sup>III</sup>–Ln<sup>III</sup> (Ln = Gd, Tb, Dy) Complexes on a *p*-Sulfonatocalix[4]arene Platform Exhibiting Redox-Switchable Metal-to-Metal Energy Transfer // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3957–3963. DOI:10.1002/ejic.200800527.
204. Nastapova N.V., Stepanov A.S., Yanilkin V.V., Burilov V.A., Skripacheva V.V., Mustafina A. R., Solovieva S.E., Konovalov A.I. Electrochemical properties of *n*-sulfonatothiacalix[4]arene complexes with Fe<sup>3+</sup> and [Co(dipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> ions // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. P. 783–794. DOI:10.1134/S102319350907012X. (Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 840–852).
205. Yanilkin V.V., Stepanov A.S., Nastapova N.V., Mustafina A. R., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. Electroswitchable binding of [Co(dipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> and [Fe(dipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-*n*-sulfonato(thia)calix[4]arenes // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. N. 11. P. 1263–1279. DOI:10.1134/S1023193510110078. (Электрохимия. 2010. Т. 46. № 11. С. 1350–1367).
206. Степанов А.С., Янилкин В.В., Мустафина А.Р., Настапнова Н.В., Скрипачева В.В., Соловьева С.Е., Антипин И.С. Электропереключаемое связывание *n*-сульфанотиакаликсареном ионов железа(III) и кобальта(III) // Вестник национального технического университета «ХПИ». Сборник научных трудов. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология». Харьков: НТУ «ХПИ». 2008. № 15. С. 101–105.
207. Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Burilov V.A., Yanilkin V.V., Amirov R. R., Stepanov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. Heterometallic complex forma-

tion on *p*-sulfonatocalix[4]arene platform resulting in pH- and redox-modification of [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> luminescence // *Inorganica Chimica Acta*. 2009. V. 362. P. 3279–3284. DOI:10.1016/j.ica.2009.02.039.

208. *Stepanov A.S., Yanilkin V.V., Mystafina A.R., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I.* Redox induced pH-switch of Tb(III) centered luminescence of Tb(III) complex with *p*-sulfonatocalix[4]arene // *Electrochem. Commun.* 2010. V. 12. P. 703–705. DOI:10.1016/j.elecom.2010.03.011.

209. *Stepanov A.S., Yanilkin V.V., Mustafina A.R., Burilov V.A., Solov'eva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I.* Reversible electrochemical pH-switching of luminescence in a *p*-sulfonatocalix[4]arene—terbium(3+) system // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. P. 1538–1542. DOI:10.1007/s11172-010-0275-0. (Изв. АН.сер.хим. 2010. №8. С.1502–1505).

210. *Ziganshina A.Y., Kharlamov S.V., Korshin D.E., Mukhitova R.K., Kazakova E.Kh., Latypov Sh.K., Yanilkin V.V., Konovalov A.I.* Electrochemical behaviour of a molecular capsule based on methylviologen–resorcinarene and sulfonatomethylene-resorcinarene // *Tetrahedron Letters*. 2008. V. 49. P. 5312–5315. DOI:10.1016/j.tetlet.2008.06.084.

211. *Nasybullina, G.R., Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Ziganshina A.Yu., Korshin D.E., Spiridonova Yu.S., Karasik A.A., Konovalov A.I.* Binding of 1,5-bis(*p*-sulfonatophenyl)-3,7-diphenyl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane with tetra(methyl viologen) calix[4]resorcinol // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. P. 2295-2310. DOI:10.1007/s11172-012-0324-y. (Изв.АН,сер. хим. 2012, №12.С. 2274–2289).

212. *Ziganshina A.Yu., Nasybullina G.R., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Korshin D.E., Spiridonova Yu.S., Kashapov R.R., Grüner M., Habicher W.D., Karasik A.A., Konovalov A.I.* Binding of 1,5-bis(*p*-sulfonatophenyl)-3,7-diphenyl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane with tetramethylviologen calix[4]resorcinol with a methyl radical in the resorcinol ring // *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. P. 142-153 DOI:10.1134/S1023193513040150]. (Электрохимия. 2014. Т.50. С. 158-170).

213. *Korshin D.E., Nastapova N.V., Kharlamov S.V., Nasybullina G.R., Mukhitova R.K., Latypov Sh.K., Yanilkin V.V., Ziganshina A.Y., Konovalov A.I.* Electroswitchable self-assembly of tetraferrocene-resorcinarene // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. P.71–73. DOI:10.1016/j.mencom.2013.03.004.

214. *Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Burilov V.A., Gubaidullin A.T., Nastapova N.V., Yanilkin V.V., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I.* Photophysical and electrochemical properties of the outer-sphere associate of [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> with *p*-sulfonatocalix[4]arene // *Russ. Chem. Bull.* 2008. V. 57. P. 1897–1904. DOI: 10.1007/s11172-008-0256-8. (Изв. АН. Сер.хим. 2008, С.1886–1893).

215. *Bakirci H., Koner A.L., Schwarzlose T., Nau W.M.* Analysis of Host-Assisted Guest Protonation Exemplified for *p*-Sulfonatocalix[4]arene—Towards Enzyme-Mimetic pK<sub>a</sub> Shifts // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 4799–4807. DOI:10.1002/chem.200501479.

216. *Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Gubskaya V.P., Gruner M., Solov'eva S.E., Antipin I.S., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I., Habicher W.D.* Outer-sphere interactions between octahedral chiral cobalt(III) complexes and water-soluble calixarenes // *Russ. Chem. Bull.* 2004. V. 53. P. 1511–1519. DOI:10.1023/B:RUCB.0000046249.10018.db. (Изв. АН. Сер.хим. 2004, С. 1511–1519).

217. *Liu Y., Wang H., Wang L.-H., Zhang H.-Y.* Complexation thermodynamics of water-soluble calix[4]arene derivatives with lanthanoid(III) nitrates in acidic aqueous solution // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 414. P. 65–70. DOI:10.1016/j.tca.2003.11.015.

218. *Guo D.-Sh, Wang L.-H., Liu Yu.* Highly Effective Binding of Methyl Viologen Dication and Its Radical Cation by *p*-Sulfonatocalix[4,5]arenes // *J. Org. Chem.* 2007. V. 72. P. 7775–7778. DOI:10.1021/jo701304g.

219. *Степанов А.С., Янилкин В.В., Настапова Н.В., Мустафина А.Р., Бурилов В.А., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И.* Термодинамика электрод-

ных реакций наноразмерных супрамолекулярных систем на основе каликс[4]аренов и комплексов металлов // Вестн. Каз. техн. ун-та. 2010. № 2. С.122–125.

220. *Stepanov A., Yanilkin V., Mustafina A., Solovieva S.* Electrochemical properties of outer-sphere associates of bipyridyl and sepulchrate metal complexes with (thia)calix[4]arenes // J. Iran. Chem. Soc. 2018. V. 15. P. 2251–2258. DOI:10.1007/s13738-018-1414-z.

221. *Iki N., Horiuchi T., Oka H., Koyama K., Morohashi N., Kabuto C., Miano S.* Energy transfer luminescence of Tb<sup>3+</sup> ion complexed with calix[4]arenetetrasulfonate and the thia and sulfonyl analogue. The effect of bridging groups // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 2219–2225. DOI:10.1039/B009151K.

222. *Amirov R., McMillan Z., Mustafina A., Chukurova I., Solovieva S., Antipin I., Kononov A.* A first report on ternary complex formation between *p*-sulfonatothiocalix[4]arene, tetramethylammonium ion and gadolinium (III) ion in aqueous solutions // Inorg. Chem. Commun. 2005. P. 821–824. DOI:10.1016/j.inoche.2005.06.010.

223. *Iki N., Ohta M., Tanaka T., Horiuchi T., Hoshino H.* A supramolecular sensing system for Ag<sup>I</sup> at nanomolar levels by the formation of a luminescent Ag<sup>I</sup>-Tb<sup>III</sup>-thiocalix[4]arene ternary complex // New J. Chem. 2009. V. 33. P. 23–25. DOI:10.1039/B816596C.

224. *Moriuchi T., Shiori J., Hirao T.* Redox-switchable conjugated bimetallic ruthenium(II) complexes // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 5970–5972. DOI:10.1016/j.tetlet.2007.06.133.

225. *Moretto L. M., Kohls T., Chovin A., Sojic N., Ugo P.* Epifluorescence Imaging of Electrochemically Switchable Langmuir–Blodgett Films of Nafion // Langmuir. 2008. V. 24. P.6367–6374. DOI:10.1021/la703998e.

226. *Tsukube H., Suzuki Y., Paul D., Kataoka Y., Shinoda S.* Dendrimer container for anion-responsive lanthanide complexation and “on-off” switchable near-infrared luminescence // Chem. Commun. 2007. V. 24. P. 2533–2535. DOI:10.1039/B618847H.

227. *Hartl F., Vernier S., Belser P.* Luminescence of a New Ru(II) Polypyridine Complex Controlled by a Redox-Responsive Protonable Anthra[1,10]phenanthrolinequinone // Collect. Czech. Chem. Commun. 2005. V. 70. P. 1891–1908. DOI:10.1135/cccc20051891.

228. *Tian Z., Wu W., Li A.D.Q.* Photoswitchable Fluorescent Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications // Chem. Phys. Chem. 2009. V. 10. P. 2577–2591. DOI:10.1002/cphc.200900492.

229. *Milder M.T.W., Ruiz-Carretero J., Feringa B.L., Browne W.R., Herek J.L.* Photoswitchable molecular wires: From a sexithiophene to a dithienylethene and back // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 479. P. 137–139. DOI:10.1016/j.cpllett.2009.08.013.

230. *Stoll R. S., Hecht S.* Immobilization of a Photoswitchable Piperidine Base // Org. Lett. 2009. V. 11. P. 4790–4793. DOI:10.1021/ol902166a.

231. *Frasconi M., Tel-Vered R., Elbaz J., Willner I.* Electrochemically Stimulated pH Changes: A Route To Control Chemical Reactivity // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 2029–2036. DOI:10.1021/ja9094796.

232. *Janssen P.G.A., Ruiz-Carretero A., Gonzales-Rodriguez D., Meijer E.W., Schenning A.P.H.J.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. V. 48. P. 8103–8106. DOI: 10.1002/anie.200903507.

233. *Pallavicini P., Diaz-Fernandez Y. A., Pasotti L.* Smoothly shifting fluorescent windows: a tunable “off-on-off” micellar sensor for pH // Analyst. 2009. V. 134. P. 2147–2152. DOI:10.1039/B913195G.

234. *Chao M.-S., Lu H.-H., Tsai M.-L., Huang S.-L., Hsieh T.-H.* Reversible switching of coordination modes of nickel(II) complexes using a hemilabile 4,7-diazadecanediamide ligand // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 3835–3839. DOI:10.1016/j.ica.2009.05.023.

235. *Wang B., Yin Z.-D., Bi L.-H., Wu L.-X.* An electroswitchable fluorescence thin-film based on a luminescent polyoxometalate cluster // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 7163–7165. DOI:10.1039/C0CC01651A.

## Глава 3. Электрохимический синтез малослойных графеновых структур

### 3.1. Введение

Обычно считается, что повышенное внимание научного сообщества к графену как к популярному объекту исследований было стимулировано присуждением Нобелевской премии по физике 2010 года за эксперименты по изучению двумерной аллотропной модификации углерода. Однако это не совсем так. Согласно данным [1] после первых работ Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., опубликованных начиная с 2004 годов весьма престижных научных журналах [2], эта проблематика вызвала заметный интерес других исследователей, и с тех пор и до 2014–2015 годов количество публикаций, патентов, ноу-хау, связанных с графеном и наноматериалами на основе графена, росло и только к настоящему времени вышло на близкий к постоянному уровень (см. рис. 1) или даже стало снижаться по данным [3]. Одновременно с ростом числа работ росло количество декларируемых сфер возможного применения графена и материалов на его основе, обусловленного его уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокие значения удельной поверхности, тепловой и электрической проводимости, подвижности носителей заряда, механической прочности, химической стабильности и т. д.

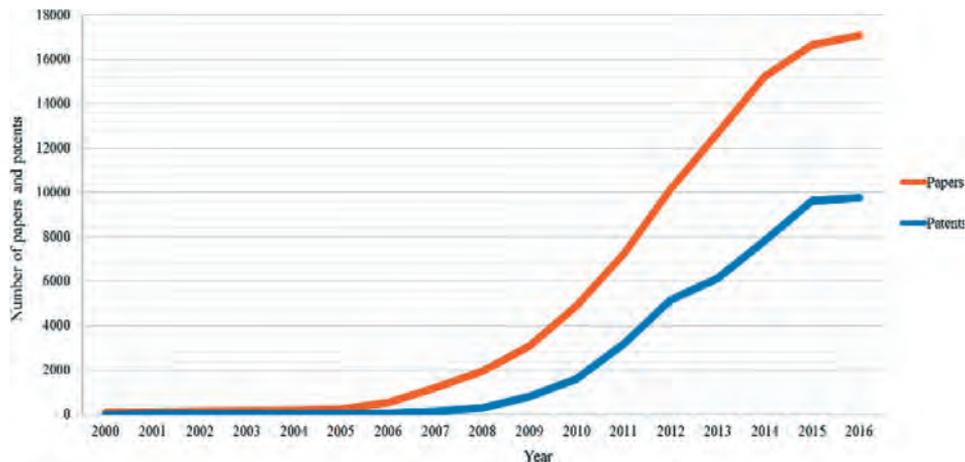


Рис. 1. Зависимость числа публикаций и патентов по графеновой проблематике от времени [1]

В этом плане наиболее часто упоминаются: электроника, композитные полимерные материалы, суперконденсаторы, целевая доставка лекарств, фототерапия, фотовольтаика, сенсорика и т. д и т. п. Естественно, что практическая реализация этих применений может быть основана только на относительно простом, малозатратном и не в последнюю очередь экологич-

ном способе производства графеноподобных структур. При этом необходимо, чтобы синтез графена производился из хорошо охарактеризованных исходных материалов для обеспечения стабильных параметров получаемых структур.

Однако в этом контексте необходимо терминологическое разъяснение трактовки термина «графен». Собственно с графеном — 2D-углеродом — работает не очень большое количество в основном физических лабораторий. Это обусловлено тем, что однослойные 2D-системы нестабильны в трехмерном мире, и их исследуют только при закреплении тем или иным способом одного слоя углерода на гладкой подложке. Подавляющее большинство исследователей хотя и дают в введении своих публикаций ставшие уже ритуальными ссылки на работы нобелевских лауреатов, не имеют дело с графеном как объектом исследований. По ряду причин в начале 2000-х годов термин «графен» получил весьма расширенное трактование, и практически всегда под ним явно или неявно понимают малослойные графеновые структуры (близкие по смыслу английские термины: 'Few-layers Graphene', 'Graphene Flakes', 'Graphene Nanosheet', 'Graphite Flakes' и 'Graphene Nanoplatelets' с частотами упоминания в интернете  $\sim 10^8$ ,  $1,2 \times 10^7$ ,  $4,2 \times 10^6$ ,  $3,7 \times 10^6$  и  $0,6 \times 10^6$ , соответственно) — относительно плоские наноформы углерода неправильной формы с латеральными размерами 0,05–5,0 мкм и толщиной 1,0–5,0 нм. Ниже мы будем следовать первоначальной трактовке термина «графен» и использовать его там, где имеем дело с однослойным 2D-углеродом, а в других случаях будем употреблять выражение «малослойные графеновые структуры» (МГС). Необходимо отметить, что такое расширенное толкование термина «графен» является и маркетинговым ходом, широко используемым в среде производителей углеродных материалов, таких как XGSciences, AngstromMaterials и GrapheneSupermarket (США), Graphene и GrapheneaBox (Испания), AppliedGrapheneMaterials (Великобритания), Русграфен (РФ), и многих других. Среди многочисленных видов продукции, выпускаемых этими фирмами, к собственно графену можно отнести только пленки толщиной менее 1 нм, нанесенные CVD-методом на самые разнообразные подложки. Остальное — это т.н. «графеновый порошок», «графеновая фольга», «графеновое масло» и т.д.

К настоящему времени предложено большое количество методов производства графеноподобных структур, которые можно разделить на два основных класса: методы, основанные на расщеплении исходного вещества, чаще всего графита, реже его аллотропов, и способы, основанные на формировании ковалентно связанных 2D-углеродных плоскостей. Последние, такие как химическое или плазмохимическое осаждение паров на специальную подложку с последующим эпитаксиальным ростом, дают наиболее высококачественный графен с небольшим количеством дефектов [4–6]. Полученный такими способами 2D-углерод считается перспективным объектом для использования в электронных и оптоэлектронных устройствах, биосенсорах и т.д. Однако эти методы по своей природе не пригодны для крупнотоннажного производства и достаточно дороги, хотя усовершенствования в технологии плазменного нанесения позволяют проводить масштабируемый синтез высококачественного графена практически на любых подложках.

Это же относится и к предложенному в [7] т.н. методу Scotch tape. Хотя исследование образцов графена, полученных этим методом принесло целый ряд уникальных экспериментальных результатов, этот подход чрезвычайно трудоемок и поэтому пригоден только для лабораторных исследований. Что касается других способов получения графена посредством механического отслоения, то они имеют несколько лучшие перспективы для практического использования. В качестве примера можно привести предложенное в [8] отщепление базальных плоскостей закрепленного в эпоксидной смоле высокоориентированного пирографита (ВОПГ) сверхострым алмазным лезвием, установленным на ультразвуковой системе и играющим роль резца в токарном станке. Однако удаление эпоксидной смолы для получения качественного малослойного графена вызывает труднопреодолимые проблемы.

Достаточно широко в мировой литературе представлены методы, основанные на расщеплении графита путем воздействия ультразвуком (УЗ) в жидкой фазе, что в принципе делает возможным крупномасштабное производство МГС. По-видимому, первой здесь была высокоцитируемая работа [9], где порошок графита диспергировали путем ультразвукового воздействия в ряде органических растворителей, таких как N,N-диметилформамид (DMFA) и N-метилпирролидон (НМП), с последующим центрифугированием. Однако кажущаяся простота метода нивелируется крайне низким уровнем получаемой концентрации МГС (~0,01 мг/мл), что делает весьма проблематичным его практическое использование. В дальнейшем с целью преодоления этого недостатка были предприняты попытки увеличения получаемой концентрации наноструктур путем более длительной обработки ультразвуком, большей начальной концентрации графита, добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров, использованием смешанных растворителей и т.д. [10–16]. Однако и этот способ получения графена имеет свои слабые стороны, обусловленные кавитационными эффектами, с неизбежностью возникающими при ультразвуковой обработке. Хотя, с одной стороны, кавитация в данном случае является основной движущей силой расщепления графита, с другой — она характеризуется крайне высокой мощностью локального воздействия: при схлопывании кавитационных пузырьков может достигаться температура до нескольких тысяч °К, экстремальное давление — до нескольких тысяч атмосфер и быстрый нагрев и остывание среды со скоростью до  $10^9$  °К/с [17]. В результате МГС, синтезированные ультразвуковой обработкой графита или его производных, имеют большое количество дефектов, природа и количество которых зависят от используемого растворителя, вида расщепляемого углеродного материала, времени обработки ультразвуком т. д. Исследования, проведенные в [18–20], показали, что графеновые частицы, полученные при ультразвуковом расщеплении, как правило, содержат много кислорода, находящегося как в виде окиси графена, так и в составе карбонильных, эфирных и эпоксидных функциональных групп. При этом нельзя исключить и успешную разработку в ближайшем будущем эффективной технологии ультразвукового синтеза МГС, свободного от указанных выше недостатков [21–23].

В настоящее время наиболее распространенным способом производства МГС являются химические способы их получения, включающие длитель-

ную процедуру кипячения исходного мелкодисперсного графита в концентрированных кислотах, в результате чего образуется дисперсия практически неэлектропроводящей гидрофильной окиси графена (ОГ), которую далее, как правило, восстанавливают различными способами до графеноподобных структур. В основе существующих методов такого синтеза ОГ лежат нашими современниками работы, выполненные за ~150–50 лет до официального открытия графена [24–27]. Так, например, распространенный метод Hummers исходно состоял из получения густой суспензии путем обработки порошка графита смесью концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$ . Далее суспензию разбавляли горячей водой и добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$  для удаления остаточного перманганата и диоксида марганца, отфильтровывали и промывали несколько раз теплой водой. Сухая ОГ получалась в результате центрифугирования с последующей дегидратацией над пятиокисью фосфора в вакууме. Этот метод был усовершенствован в [28] путем замены  $\text{NaNO}_3$  на  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , что позволило существенно увеличить выход ОГ по сравнению с методом Hummers и уменьшить выбросы токсичных газообразных продуктов. Еще один вариант крупномасштабного производства ОГ включает окисление графита бензоилпероксидом при 110 °С в течение 10 минут [29], что обеспечивает, по мнению авторов, быстрый и эффективный путь получения ОГ. При этом большая часть полученной ОГ подвергается восстановлению для получения собственно МГС, что также является непростой задачей. В частности, в [30] предложен один из вариантов такого восстановления путем обработки ОГ гидратом гидразина при повышенной температуре, приводящей к образованию тонких листов МГС. Эффективный способ восстановления ОГ с использованием микроволнового излучения предложен в [31]. Кроме этого имеются публикации, сообщающие об эффективности электрохимического подхода при конверсии ОГ в МГС [32,33].

Необходимо отметить, что в последнее время появились работы, где декларируется возможность прямого синтеза относительно концентрированных изотропных дисперсий МГС при расщеплении различных форм графита в растворе хлорсульфоновой кислоты (см. напр. [34]). Кроме этого, в [35] сообщалось об эффективном и экологичном подходе для крупномасштабного синтеза малослойных графеновых структур из графита в чистой воде. Синтез проводился в несколько этапов: сначала мелкодисперсный графит обрабатывался ультразвуком в воде, полученная дисперсия помещалась на два часа в автоклав при 150 °С, затем опять обрабатывалась ультразвуком, центрифугировалась и высушивалась. В результате, по утверждению авторов, получались МГС, декорированные по краям гидроксильными функциональными группами, толщиной от 0,5 до 2,2 нм. По-видимому, первая цифра относится к части стопки из агрегированных графеноподобных структур.

Эффективным способом производства МГС представляется также использование СВЧ-излучения для расщепления графита. В работе [36] сообщается об успешном высокоэффективном синтезе графена толщиной  $\leq 1$  нм при нагреве микроволновым излучением суспензии мелкодисперсного графита в олигомерной ионной жидкости. Более скромные данные по толщинам получаемым этим методом МГС, приведены в недавних работах [37,38].

Подводя итог описанным выше методам синтеза МГС, можно констатировать, что на сегодняшний день их многочисленность указывает на отсутствие оптимального способа производства графеноподобных структур, свободного от типичных недостатков имеющихся способов: многостадийности, неэкологичности и затратности. Не вызывает сомнения, что указанные обстоятельства стимулируют поиск новых подходов к решению данной проблемы, одним из которых является электрохимический синтез МГС.

### 3.2. Электрохимическое расщепление графита и его производных

Очевидной отличительной чертой практической электрохимии от всех упомянутых выше методик является использование навязываемого внешним источником потенциала на границе раздела фаз. Фактически это означает введение нового измерения в дополнение к стандартным обобщенным химическим координатам: составу, температуре и времени. Необходимо отметить, что потенциал является, в принципе, доминирующим параметром - его изменение на 1 В, как правило, соответствует изменению свободной энергии электродной реакции на  $\sim 0,5$  эВ, приводящему к замедлению или ускорению скорости реакции почти на 5 порядков, что эквивалентно изменению температуры на  $\sim 6000$  °К. Следствием этого является уникальная вариабильность электрохимического подхода при синтезе углеродных наноструктур: можно использовать водные и неводные электролиты, расплавы, ионные жидкости, углеродные материалы различной морфологии, разнообразную геометрию электродов и ячеек, широкий диапазон температур и, главное, многочисленные варианты наложения потенциала, включающие как временные характеристики накладываемого напряжения, так и использование моно- или биполярных схем его подключения, что нередко позволяет эффективно синтезировать МГС с заданными характеристиками в рамках одностадийного только электрохимического процесса.

В основе любого электрохимического синтеза МГС (ЭСМГС) лежит наложение на углеродный (чаще всего графитовый) электрод анодного или катодного потенциала (стационарного или импульсного) амплитудой от 2–5 до 200–500 В. Импульсное воздействие можно условно разделить на низковольтное ( $E \leq 15$  В) и высоковольтное ( $E > 15$  В). Предполагается, что при низковольтном воздействии на границе раздела протекают преимущественно электродные реакции, а при высоковольтном к ним добавляется и ряд энергоемких физических процессов, более подробное рассмотрение которых будет проведено ниже.

Общее количество работ по ЭСМГС по данным базы WoS более 500, и при этом оно каждым годом уверенно растет в отличие от работ по графеновой проблематике, хотя необходимо отметить, что в случае ЭСМГС начало роста публикаций явно коррелирует с временем получения Нобелевской премии, см. рис. 2.

Что касается распределения работ по странам, то здесь доминирует Китай и Индия, а доля России достаточно скромна ( $\sim 2\%$ ), что примерно соот-

## WoS поиск Graphene and "electrochemical exfoliation"

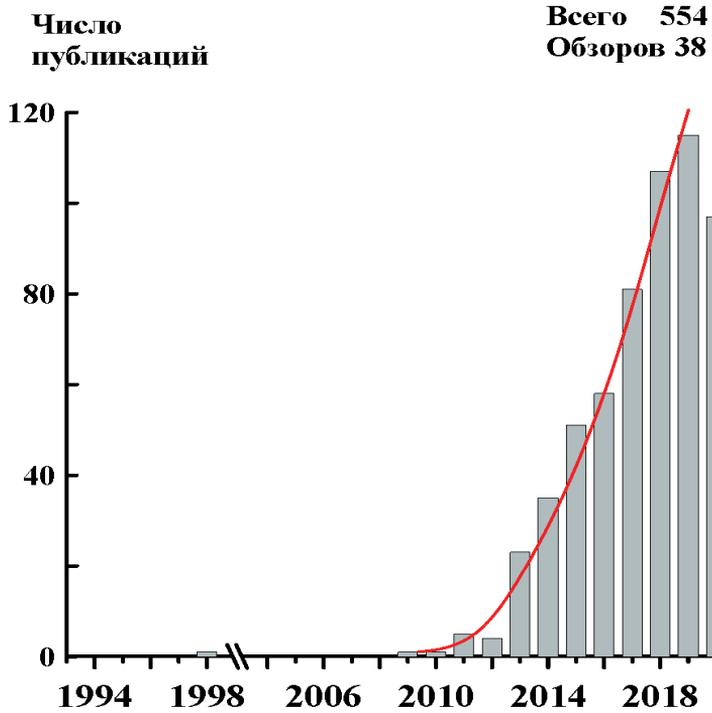


Рис. 2. Зависимость числа публикаций при поиске в базе данных WoS по словам ‘Graphene and electrochemical exfoliation’

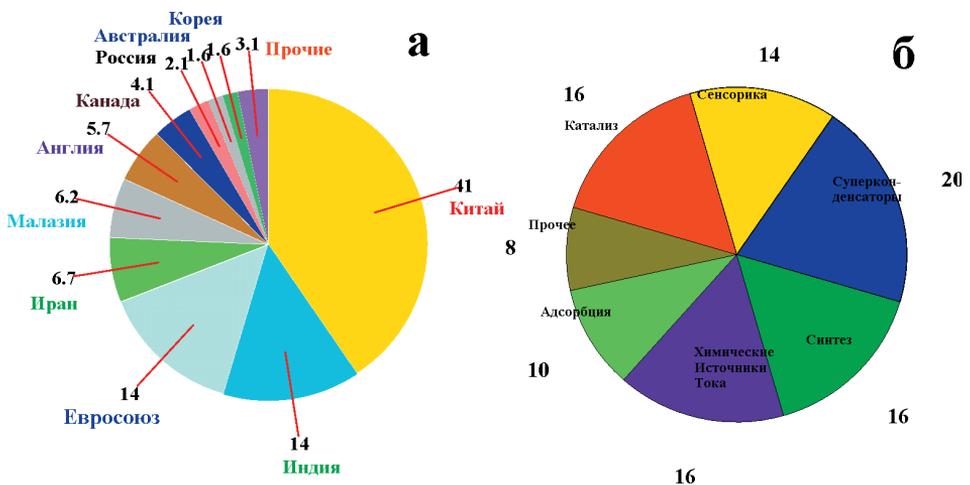


Рис. 3. Распределение числа публикаций по электрохимическому расщеплению графена по странам (а) и по тематике (б)

ветствует ее доле в затратах на науку всего мирового сообщества (см. рис. 3а). Обращает на себя внимание практическое отсутствие работ из США. При этом количество публикаций по направленности исследований распределено достаточно равномерно между суперконденсаторами, химическими источниками тока, сенсорикой, электрокатализом и композитными материалами (см. рис. 3б).

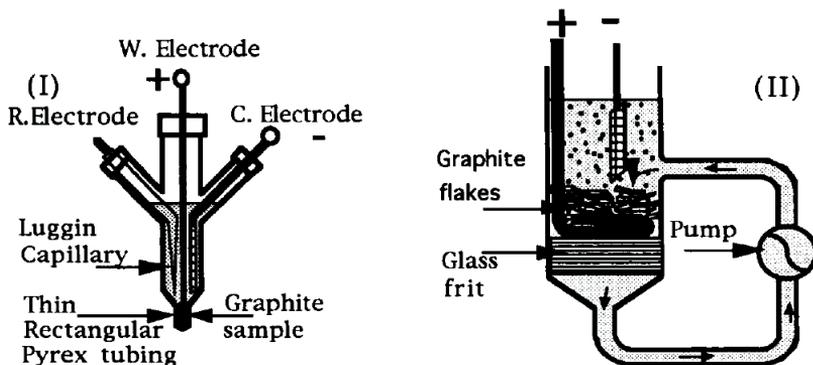


Рис. 4. Схема экспериментальных установок, использованных в [39]. Copyright 1994 Gordon and Breach Science Publishers S.A.

Первыми и, судя по небольшому количеству цитирований (38 в сумме), практически забытыми работами по электрохимическому расщеплению графитового электрода (ГЭ) были публикации Metrot A. et al., вышедшие задолго до работ Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. [39,40]. В первой работе расщепление ВОПГ, промышленного и природного графита наряду с графитовой фольгой проводилось при анодной поляризации в среде трифторуксусной кислоты (см. рис. 4). Авторы указали на зависимость процесса от многих факторов и предположили, что использование электрохимического расщепления графита может быть полезным при получении дисперсий для создания композитных полимерных материалов. Интересно, что указанное предположение стало фактически мантрой, обязательно повторяемой при обосновании необходимости проведения исследований наночастиц углерода в публикациях последующей четверти века, хотя до сих пор в литературе трудно найти достоверную информацию о реальном производстве полимерных композитов с наночастицами углерода. В последующей работе авторы использовали электронную спектроскопию для анализа топологии МГС, что стало практически обязательным для всех последующих публикаций в этой области. По видимому, пионерской публикацией уже «графеновой эры» стала высокоцитируемая работа (более 900 ссылок) группы китайских авторов, вышедшая в 2008 году [41]. В качестве электродов использовались одинаковые графитовые стержни, помещенные в смесь 1-октил-3-гексафторфосфат метилимидазолия и воды, на которые подавалось постоянное напряжение 15 В. Полученный после 10 часов синтеза осадок обрабатывался УЗ в растворе ДМФА, в результате чего были получены МГС с характерной

толщиной  $\sim 1,1$  нм. Декларируемой целью синтеза было, как и в работе [39], использование МГС в композитных полимерных материалах. Важно отметить, что в этой и близкой по времени и тематике публикации [42] для характеристики получаемых наноструктур был использован широкий набор методов физико-химического анализа, ранее использованный авторами при исследовании углеродных нанотрубок, который стал практически стандартным для последующих работ по электрохимическому расщеплению. К такому можно отнести: просвечивающую, сканирующую электронную (СЭМ) и атомно-силовую (АСМ) микроскопию; рентгеновскую фотоэлектронную (РФЭС) и инфракрасную (ИК), UV-vis-NIR и КР-спектроскопию; рентгеноструктурный (РСА), термогравиметрический (ТГМ) и элементный анализ. По ходу развития исследований по этой проблематике к характеристике получаемых наноструктур стали привлекать, хотя и достаточно редко, методы ЭПР и ЯМР-спектроскопии.

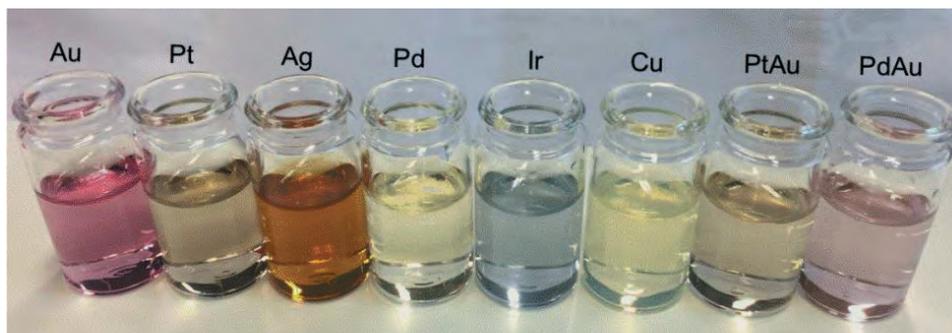


Рис. 5. Фотография коллоидных растворов наночастиц различных металлов: Au, Pt, Ag, Pd, Ir, Cu—и смесей: PtAu, PdAu [57]. Copyright 2018 AmericanChemicalSociety

В качестве спорного экспериментального решения, получившего впоследствии широкое распространение, можно указать на использование [42] платиновой проволоки в качестве противоелектрода. Возможная некорректность такого подхода связана с установленным в работах Смирновой Н.В. и др. фактом, что при подаче достаточно высокого напряжения на металлический электрод происходит диспергирование металла с образованием металлических наноструктур и их последующее осаждение на модифицируемый электрод со всеми вытекающими из этого последствиями в плане электрокаталитической активности (см., напр., [43–46]). Образование суспензий наночастиц широкого ряда металлов в водном электролите с незначительным количеством ПАВ при наложении знакопеременного напряжения  $\pm 10$  В на симметричные металлические электроды было наглядно продемонстрировано и в [47] (см.рис. 5). В [48] переменное напряжение 5 В частотой 50 Гц, приложенное к двум никелевым проволокам, погруженным в 4 М раствор NaOH, было использовано для создания суспензии NiO с последующим использованием электродных материалов на основе полученных наночастиц в качестве электрохимических сенсоров. По этой причине толкование результатов, полученных в работах по расщеплению ГЭ с исполь-

зованием Pt и других металлов в качестве противоэлектрода и направленных на приготовление электрокаталитических или сенсорных электродных материалов, вызывают сомнения. Это относится как к ранним публикациям [49,50], так и к работам, выполненным в самое последнее время [50–55]. Считается, что отщепление от поверхности графита МГС при наложении анодного потенциала обусловлено, в основном, интеркаляцией анионов электролита в межплоскостное пространство с образованием ковалентных или ионных связей, что в результате приводит к отрыву графеноподобной частицы от материкового электрода. Наиболее часто для описания механизма этого процесса использовалась схема, предложенная в работе [57], в которой было проведено анодное расщепление ГЭ (+10 В относительно Pt) в водных растворах ряда неорганических солей. Наилучшие результаты были получены в 0,1 М растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . По утверждению авторов, в результате были синтезированы МГС с латеральными размерами ~5 мкм, толщиной от 1 до 3 слоев, с малым количеством дефектов и низким содержанием кислорода ~5,5 % ат. при производительности ~16,3 г МГС за 30 минут. Казалось бы, что данная работа, как и [58], открывает дорогу «зеленому» промышленному производству графеноподобных структур, однако в мировой литературе данные о практически значимом использовании разработанного авторами метода синтеза МГС пока отсутствуют.

Предложенный в [57] механизм расщепления включал три стадии: образование в процессе восстановления воды на катоде гидроксильных ионов ( $\text{OH}^-$ ), осуществляющих нуклеофильную атаку краев графитовых плоскостей, приводящую к расширению расстояния между краями базальных плоскостей, что облегчает интеркаляцию сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) в межслоевое пространство; восстановление  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов и окисление воды приводит к образованию газообразных продуктов, таких как  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , способствующих отщеплению МГС от материкового графита (см. рис. 6). Хотя данная схема была принята многими авторами (см., напр., [59–62]), ее трудно считать полностью реалистичной.

В определенной степени эта модель находится в противоречии с данными работы [63]. В работе для расщепления электрода из графитовой пасты со связующим в большинстве экспериментов было использовано циклическое ступенчатое изменение приложенного напряжения от +2,5 (длительность 30 сек.) с последующим значением до 5 В (длительность 10 сек.); Было установлено существенное влияние величины  $E_P$  на дефектность МГС — при больших напряжениях дефектность снижается, что обусловлено, по мнению авторов, большей скоростью образования пузырьков газа, приводящих к увеличению скорости отщепления графеноподобных структур и уменьшению уровня их функционализации кислородсодержащими функциональными группами (КФГ). При этом латеральные размеры и толщина (~3,8 нм) МГС не зависели от величины  $E_P$ , а скорость расщепления от полярности напряжения. Неожиданными представляются данные о практически одинаковой эффективности интеркаляции ионов  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , хотя они существенно отличаются по радиусам сольватации. В то же время наличие стадии IP является необходимым для дальнейшего расщепления — при отсутствии этой стадии расщепление исходного электрода не происходит.

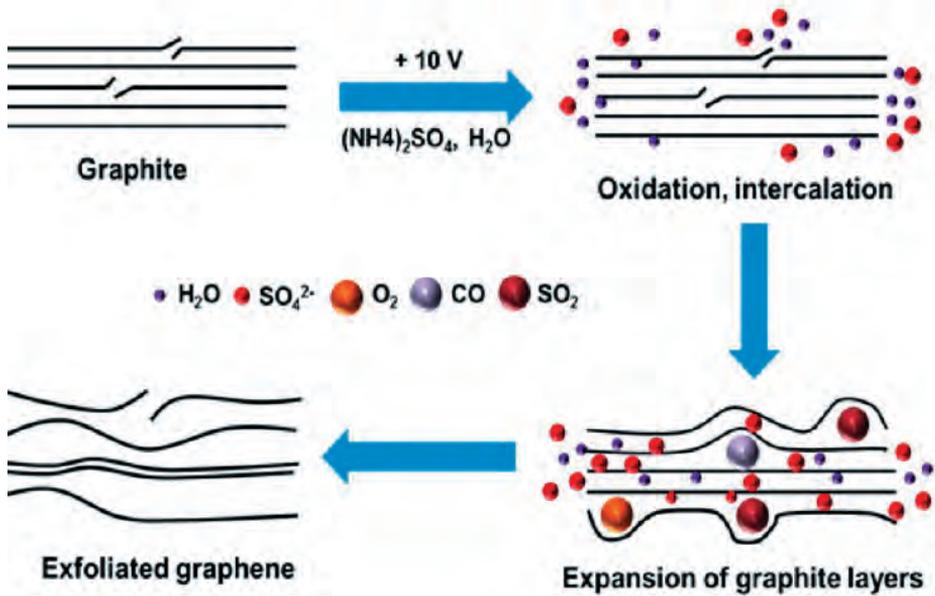


Рис. 6. Схема электрохимического расщепления графита, предложенная в [57]. Copyright 2014 AmericanChemicalSociety.

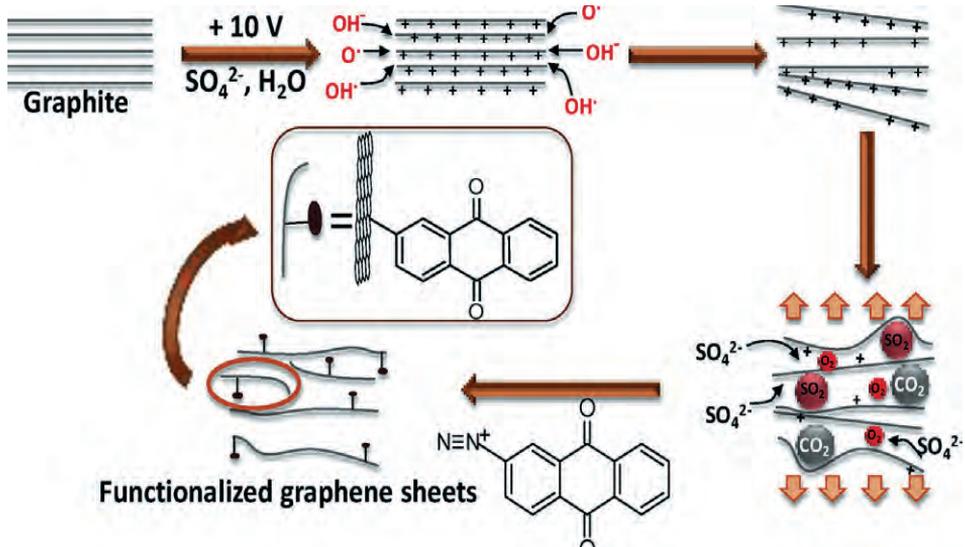


Рис. 7. Схема электрохимического расщепления и функционализации графита, предложенная в [68]. Copyright 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved

Многие авторы полагают, что в реальности механизм электрохимического расщепления является более сложным, чем простое разрыхление поверхностного слоя, и на его первой стадии важную роль играют образующиеся при анодном электролизе воды активные интермедиаты, (радикалы и ион-радикалы), которые функционализируют краевые (наиболее активные) участки графита и тем самым ослабляют силы Ван-дер-Ваальса между базальными слоями, облегчая интеркаляцию анионов в межплоскостное пространство [64–68] (см. рис. 7). В настоящее время общепризнано (см., напр., [69–72]), что в нейтральных растворах основными и наиболее активными интермедиатами одноэлектронного окисления воды при анодных потенциалах на графитовом электроде являются гидроксильные радикалы, образующиеся в результате последовательности реакций:



$\cdot\text{OH}$ -радикалы атакуют поверхность базальных плоскостей (преимущественно на краевых участках) с образованием гидроксильных функциональных групп. Далее происходит глубокое электрохимическое окисление гидроксильных фрагментов до карбонильных и карбоксильных групп, присутствие которых на поверхности или на краевых участках установлено методами РФЭ- и ИК-спектроскопии. Что же касается эфирных функциональных групп, то, вероятно, они образуются путем встраивания активных кислородных интермедиатов в гексагональную решетку МГС с появлением несимметричных семи-, восьми-, девятичленных и более циклов, т.н. «дырок» в графеновой поверхности. Функционализация поверхности материального ГЭ приводит к снижению гидрофобности образующихся МГС и препятствует их агломерации в растворе электролита.

В отличие от нейтральных растворов в щелочной среде при анодных потенциалах основным интермедиатом является  $\cdot\text{O}^-$ -ион-радикал, образующийся в соответствии со схемой (II) [73]:



Важно отметить, что по реакционной активности  $\cdot\text{O}^-$ -ион-радикал заметно уступает  $\cdot\text{OH}$ -радикалу [74]. Из этого следует, что путем последовательного наложения катодного либо анодного потенциала и выбора соответствующей среды (кислой, нейтральной или щелочной) проведения расщепления можно в широком диапазоне изменять как общее количество кислородсодержащих функциональных групп, так и соотношение между функциональными группами различной природы.

В ряде работ к электролизу, используемому при расщеплении ГЭ, целенаправленно добавлялись акцепторы  $\cdot\text{OH}$ -радикалов [75,76]. В результате перехвата  $\cdot\text{OH}$  молекулами этиленгликоля [75] или (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила [76], приводящего к его дезактивации, по утверждению авторов, поверхность базальных плоскостей синтезированных в таких растворах МГС содержала незначительное количество дефектов и кислородсодержащих функциональных групп.

Что касается степени функционализации поверхности КФГ электрохимически синтезированных МГС, то данные, приводимые различными авто-

рами, достаточно разнообразны. Если в работах [68,77–93] методом РФЭС зарегистрировано относительно невысокое содержание кислорода, находящегося в составе функциональных групп на поверхности МГС (менее 10 ат. %), то в [49,57,94–103] количество кислорода существенно больше (от 10 до ~39 ат. %), при этом конкретные способы проведения синтеза заметно отличались. Ряд авторов для увеличения производительности синтеза МГС и с целью элиминирования агрегации получаемых наноструктур использовали мощные поверхностно-активные вещества [53,104–117]. В частности, в [107] расщепление графитовых стержней производилось в водном 0,03 М растворе тетрапирофосфата натрия при потенциалах от +3 до +7 В. Скорость расщепления несколько увеличивалась при более анодных потенциалах, а по данным РСА, ПЭМ и АСМ толщина МГС находилась в диапазоне от 4,5 до 6,3 нм для всех использованных напряжений. При этом, по данным UV-vis-NIR-спектроскопии, содержание кислорода в МГС было крайне незначительно.

Рекордно высокое количество кислорода на поверхности синтезированных МГС было зарегистрировано методом РФЭС в [100–103], где использовались в качестве электролитов концентрированные растворы кислот  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В [100] была применена катодная предобработка графитового электрода в 0,5–2,0 М растворах  $\text{HClO}_4$  при потенциале –3 В с последующим переключением на +8 В. По данным РФЭ-анализа поверхностная концентрация кислорода, находящегося в составе функциональных групп на поверхности синтезированных МГС толщиной 3–6 слоев, составляла от 37,5 до 38,7 ат. %, а из анализа ИК-спектров были качественно определены соотношения их относительных концентраций:  $\text{C}=\text{O} > \text{C}-\text{O} > \text{O}-\text{C}=\text{O} > \text{COO}-\text{H}/\text{CO}-\text{H}$ . Эта группа авторов, используя в [101] близкую методику наложенного потенциала, получила в водном растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  МГС толщиной ~4 нм и латеральными размерами 11–25 мкм. В [102] было показано, что графитовый анод в 8 М  $\text{HClO}_4$  может быть полностью окислен до ОГ даже при более низком потенциале +1,4 В. В то же время по мере сдвига потенциала в анодную область от +1,2 до +1,4 происходит увеличение концентрации эпоксидных и алкоксигрупп — от 5,43 % для исходного графита до 34,20 % для ОГ, а концентрации карбонильных и карбоксильных групп остаются практически на неизменном уровне ~ 1,5 ат. %. Таким образом, по мнению авторов, при электрохимическом синтезе ОГ в 8 М  $\text{HClO}_4$  атомы кислорода присоединены к ароматическим кольцам графеновых слоев в основном в виде эпоксидных и алкоксильных функциональных групп. В [103] расщепление графитовой фольги проводилось при последовательном наложении сначала катодного (10 В в течении 30 с, затем 3 В в течении 15 мин. в чистой воде), а затем плавно нарастающего до 8 В анодного потенциала в 0,5–2,0 М растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в охлаждаемой ячейке см. рис. 8. Максимальная степень функционализации ~ 31 ат. % кислорода была зарегистрирована в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Латеральные размеры синтезированных МГС составляли ~ 200 нм при толщине 5–8 нм. Необходимо отметить, что, несмотря на использование концентрированных кислот, авторы [103] весьма оптимистично оценивают перспективы промышленного производства МГС по предложенной им технологии.

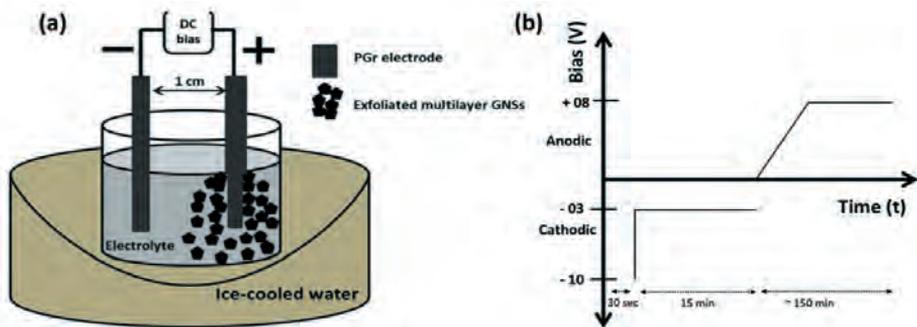


Рис. 8. Схема экспериментальной установки (а) и диаграмма наложения потенциала (б), использованные в [103]. Copyright © Springer Nature B.V. 2020

Минимальное количество кислорода на поверхности МГС  $\leq 4,0$  ат. % было декларировано в [75,89–92]. Низкое содержание кислорода  $\sim 3,8$  ат. % было получено и при расщеплении ГЭ при +10 В и использовании в качестве добавки к  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  электролиту спиновой ловушки — (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила, которая перехватывала образующиеся при окислении воды радикалы. В [89] расщепление ГЭ производилось в водном 1М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0,5\text{M NaClO}_4 + 0,5\text{M NaOH}$  электролите при потенциале +10 В относительно Pt противоэлектрода. В результате одностадийного процесса были получены МГС с содержанием 3,48 ат. % кислорода в составе поверхностных функциональных групп, что, по мнению авторов, обусловлено синергетическим эффектом от наличия разнообразных анионов в составе электролита. Высокая температура (95 °С) водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с добавлением и без добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  была использована [90] для расщепления графита при потенциале +10 В. В этих условиях были получены практически бездефектные МГС с содержанием кислорода по данным ТГА менее 1 % ат. По предположению авторов, такой результат является следствием более низкой нуклеофильности генерируемых при окислении воды анионов  $\text{OH}^-$  по сравнению с образующимися при их реакции с перекисью водорода пероксид-ионом  $\text{O}_2^{2-}$ . Однако представляется, что ключевым фактором, определяющим полученный результат, является температура. Интересно отметить, что по данным [69] в случае использования сернокислотного электролита повышение температуры привело к увеличению поверхностной плотности дефектов МГС. Двухстадийный процесс был использован [91] при применении неочищенного природного графита: на первой стадии минерал размалывался на шаровой мельнице, затем из полученного порошка изготавливались электроды, которые подвергались расщеплению при потенциале  $\pm 10$  В постоянного напряжения в пропилен карбонате с содержанием  $\sim 1$  М  $\text{NaClO}_4$ . После многократной очистки, по утверждению авторов, были получены практически бездефектные МГС, содержащие 1 ат. % кислорода по данным РФЭС и спектроскопии КР и со средней площадью 0,2–0,6  $\mu\text{m}^2$  и толщиной менее 5 атомных слоев по данным ПЭМ и АСМ. Расщепление гибкого слоистого графита в растворе 0,5 М  $\text{NaBH}_4$  в ходе длительного про-

цесса (от 3 до 21 часов) при температуре 80 °С и напряженности поля 3 В/см (противоэлектрод Pt) было проведено в [92]. Полученные МГС толщиной 5–7 слоев содержали ~ 4 ат. % кислорода. Необходимо отметить низкую технологичность предложенного процесса, требующего постоянной смены рабочего электролита вследствие его гидролиза.

В качестве исходного материала для электрохимического расщепления чаще всего использовался синтетический и природный графит, мелкодисперсный графит, несколько реже ВОПГ [83–85, 118–125], графитовая фольга [59, 67, 77, 95, 126–130] и даже карандашные стержни [96, 132, 133].

Анализ зависимости характеристик МГС от расщепляемого материала приведен в [65]. В этой работе при использовании анодного потенциала +10 В относительно платины в водном растворе 0,1 М  $K_2SO_4$  авторы расщепляли природный графит, мелкодисперсный природный графит, ВОПГ и графитовую фольгу. Было показано, что при малых временах синтеза количество кислорода на поверхности МГС невелико и не слишком заметно различается, составляя 6,3, 4,0, 5,2 и 5,5 ат. % для указанных материалов соответственно. Авторы отмечают, что столь малое количество кислорода более характерно для катодного расщепления. Однако при более продолжительном времени синтеза количество кислорода возрастает, а расхождение в степени окисления МГС, получаемых из ВОПГ (15 ат. %) и графитовой фольги (10 ат. %) существенно увеличивается. Различия в свойствах МГС, получаемых из ВОПГ и графитовых стержней, были установлены и в [85] при использовании в качестве электролита НМП с различными анионами тетраалкиламмония. В случае ВОПГ электрохимическое воздействие привело только к вспучиванию электрода, а расщепление до графеноподобных частиц было достигнуто после его длительной УЗ-обработки. В случае графитовых стержней последующая обработка не потребовалась, так как синтез МГС происходил в электрохимической ячейке, причем толщина получаемых частиц составляла 2–3 графеновых слоя. По мнению авторов это обусловлено различиями анизотропии расщепляемых материалов. В то время как ВОПГ сильно анизотропен с очень однородной кристаллографической ориентацией, в графитовом стержне кристаллиты ориентированы случайным образом. Вследствие этого в графитовом стержне отсутствует дополнительная энергия связи, обусловленная высокой кристаллографической ориентацией, что приводит к относительной легкости его расщепления.

Высококачественные МГС были синтезированы при расщеплении в водном растворе тетра-*n*-бутиламмония бисульфата симметричных электродов из графитовой фольги при подаче на них импульсов переменного напряжения +/- 10 В [67]. По мнению авторов работы, при анодном импульсе напряжения на границе ГЭ/электролит происходит генерация  $\cdot OH$ - и  $\cdot O$ -радикалов, которые атакуют края базальных плоскостей, что является ключевым моментом для последующей интеркаляции, но при этом происходит и декорирование поверхности графита кислородсодержащими функциональными группами. После этого миграция сульфат-анионов вызывает увеличение расстояния между базальными плоскостями, так как диаметр сульфат-аниона ~0,46 нм. При катодном импульсе интеркалированные сульфат-анионы с неизбежностью восстанавливаются, превращаясь в газ,

что способствует расщеплению, а восстановление КФГ будет улучшать качество синтезированных структур. В результате были получены МГС со средними латеральными размерами 1–5 мкм, толщиной 1–3 слоя и производительностью 20 г/час в лабораторных условиях. Необходимо отметить сходство предложенной авторами модели электрохимического расщепления с приведенной в [70].

В работе [134] было проведено сравнение характеристик МГС, полученных при расщеплении графита тремя методами: в газовой фазе, методом Hummers и электрохимическим расщеплением. По мнению авторов, МГС, полученные при расщеплении природного графита в  $H_2SO_4$  напряжением +4 В относительно противоиэлектрода из нержавеющей стали, не уступают по характеристикам полученным методом Hummers, однако электрохимический способ является более простым, эффективным и потенциально более дешевым. В [135] в качестве исходного электрода был использован прессованный расширенный натуральный графит. Расщепление производилось путем подачи ступенчатого напряжения 1–2 В в 10 М  $H_2SO_4$ . В результате были получены МГС толщиной менее 7 слоев с незначительным содержанием кислорода.

Влияние амплитуды и временной зависимости потенциала на характеристики МГС, получаемых при расщеплении ВОПГ и стержней из синтетического графита в водном растворе 0,1 М  $(NH_4)_2SO_4$ , было изучено в [136]. В этой работе К. Новоселов и др. показали, что наиболее эффективно расщепление электродов происходит при использовании несимметричных знакопеременных импульсов +10/–0,5 В с наложением на их анодные участки синусоидальной модуляции амплитудой ~ 3 В (см. рис. 9). Авторы особо отмечали значимость катодного процесса при –0,5 В для синтеза малослойных и слабо функционализированных МГС. По мнению авторов, при этом напряжении происходит де-интеркаляция анионов, проникших в межплоскостное пространство при анодном потенциале, что способствует более

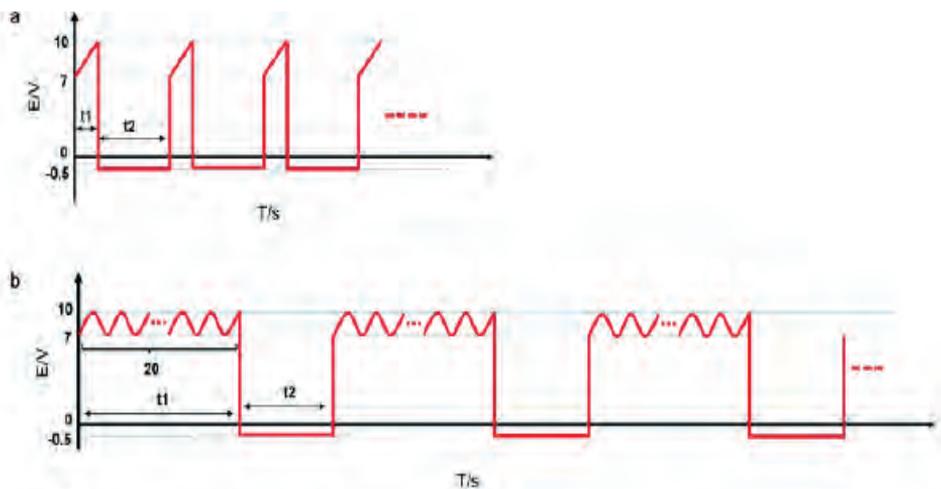


Рис. 9. Линейная развертка потенциала (а) и с наложением синусоидального напряжения (б) при расщеплении ВОПГ [136]. Copyright2019 Royal Society of Chemistry

эффективному расщеплению, и снижается степень окисления МГС. Кроме этого в результате анализа данных ПЭМ и СЭМ было выявлено заметное различие между размерами МГС при использовании синусоидальной и линейной модуляции анодного потенциала: в первом случае площадь наноструктур составляла  $\sim 230$  мкм<sup>2</sup> при толщине у 96% частиц менее 5 слоев, а во втором  $\sim 100$  мкм<sup>2</sup> при толщине у 87% из них менее 5 слоев. В результате, по данным РФЭС, полученные МГС имеют низкое содержание кислорода  $\leq 5$  ат. %, который находится в составе КФГ преимущественно на краях графеноподобных структур.

Ряд авторов с целью увеличения производительности синтеза и качества получаемых наноструктур наряду с электрохимическим расщеплением использовали различающиеся по своей природе нетрадиционные подходы, дополняющие общепринятые способы производства МГС. В [125] при расщеплении ВОПГ в растворе 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (потенциал от +1 до +10 В) производилась прокачка электролита вдоль поверхности электрода шприцевым насосом. По мнению авторов, они впервые продемонстрировали перспективность сочетания гидродинамического воздействия и электрохимического синтеза МГС, что позволило получать малодефектные графеноподобные структуры толщиной в несколько слоев. Влияние пространственной ориентации цилиндрической двухэлектродной ячейки с расщепляемым графитовым стержнем и платиновой проволокой, используемой как противоэлектрод, на характеристики МГС было рассмотрено в [137]. Было показано, что как производительность синтеза, так и степень функционализации графеноподобных структур заметно выше для вертикально расположенной ячейки, чем при ее горизонтальном расположении. В [138] авторы в качестве рабочего электрода использовали измельченный графит, находящийся внутри проницаемого для электролита контейнера, оборудованного подвижной верхней стенкой, служащей своеобразным пуансоном для создания постоянного давления на содержимое. Процесс расщепления происходит в водном электролите 0,1 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциале +10 В. В результате были получены МГС с содержанием кислорода 16,7 ат. %, латеральными размерами  $\geq 30$  мкм и толщиной 2–7 нм. Графитовая фольга, изолированная от электролита слоем парафина, за исключением торца сечением 1 см  $\times$  0,05 см была использована как рабочий электрод в [139]. Расщепление производилось при потенциале +3 В относительно никелевого противоэлектрода в водном растворе 10 М NaOH. В такой конфигурации авторы обнаружили удивительный экспериментальный факт — существенную зависимость степени функционализации и сплошности синтезированных МГС со средней толщиной  $\sim 3$  графеновых слоя от расстояния между электродами. При его изменении от 1 до 7 см содержание кислорода в составе КФГ увеличивается от 19,4 до 28,9 ат.%, однако при этом дефектность базальных плоскостей (в данном случае под этим понимается количество «дырок») уменьшается. Авторы предположили, что этот эффект обусловлен конкуренцией между генерируемыми в результате окисления воды озоном, радикалами и ион-радикалами  $\cdot\text{O}^-$ ,  $\cdot\text{NO}_2$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{OH}$  (реакции I, II) за доступ к поверхности МГС. При уменьшении расстояния между электродами плотность тока повышается и возрастает количество O<sub>3</sub>, производящего дырочные дефекты

базальных плоскостей, а при обратной ситуации возрастает количество радикальных интермедиатов, атакующих по большей части края МГС с образованием КФГ. Описанная выше методика была усовершенствована в [140], где по ходу расщепления торец уменьшающейся в размере расщепляемой графитовой фольги постоянно находился на границе с электролитом благодаря непрерывному подъему ячейки с водным раствором 0,5 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При этих условиях обеспечивалась постоянная плотность тока 7 А/см<sup>2</sup> при напряжении 30 В. Синтезированные МГС содержали 6,26 и 2,9 ат. % кислорода и азотасоответственно, причем дефектность графеноподобных наноструктур была заметно меньше, чем при расщеплении без лифтинга электролита. Достаточно экзотические варианты электрохимического расщепления были использованы в [141,142]. В первой работе расщепление графита в деионизованной воде производилось на протяжении 7 дней постоянным током 20 мА, что сопровождалось уменьшением pH от исходного значения 5,7 до 2,6 и образованием в растворе меллиновой кислоты. В результате получалась суспензия функционализированных  $-\text{COOH}$  и  $-\text{C}=\text{O}$  группами МГС размером менее 100 нм и содержанием кислорода около 50 ат. %. Во второй недавней работе расщепление одного из двух графитовых стержней, погруженных на разную глубину в деионизованную воду с добавкой незначительного количества мелкодисперсной ОГ, производилось в помещенной в ультразвуковую ванну ячейке напряжением +50 В. В результате были синтезированы МГС с латеральными размерами 3–7 мкм. Эвтектический расплав трехкомпонентной соли с температурой плавления 7 °С и напряжение от 3 до 10 В использовались в [143] при расщеплении графитовых стержней, мелкодисперсного природного графита и графитовой фольги. Содержание кислорода в синтезированных МГС составляло 12,0, 15,6 и 18,8 % ат. соответственно. По оценке авторов толщина графеноподобных структур находилась в диапазоне 1–5 слоев, а величина удельной поверхности  $\sim 878 \text{ м}^2/\text{г}$  была близка к теоретической величине для трехслойного графена. Своеобразные core-shell структуры, представляющие наночастицы кремния, обернутые графеновыми слоями, были получены в [144]. На первой стадии порошок природного графита расщеплялся в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при потенциале 20 В с образованием двухслойных и многослойных графеновых структур. Далее полученные МГС добавлялись в водную суспензию мелкодисперсного кремния до получения массового соотношения 70:30 с последующей УЗ-обработкой. В результате образовывались шаровидные структуры с характерным размером  $\sim 3$  мкм, состоящие из Si ядра, покрытого графеновыми слоями. К экзотическим способам синтеза МГС можно отнести работу [145], в которой с этой целью была использована лазерная плазма на границе графитовый электрод/водный раствор ацетона, возникающая при периодическом воздействии лазерных импульсов длительностью 7 нс энергией  $\sim 0,5$  Дж и величиной облучаемой площади  $\sim 1 \text{ мм}^2$ . Лазерное воздействие было использовано и в [53] для функционализации МГС. На первом этапе расщепление ГЭ при напряжении 10 В производилось в растворе 4-карбоксібензолдиазония в 0,1 М серной кислоте, на последующем осажденная на подложку пленка МГС облучалась лазером с длиной волны 405 нм. По мнению авторов, лазерный нагрев приводил к удалению ариль-

ных функциональных групп на поверхности углеродных наноструктур с последующим превращением  $sp^3$  гибридизированного углерода в  $sp^2$  и квостановлению структуры сопряженного углерода. В результате были получены гибкие хеморезисторы, высокочувствительные к  $CO_2$  и парам этанола.

Возможности «тонкой настройки» электрохимического воздействия на расщепляемый электрод были продемонстрированы в [146,147,150–152]. В работах [146,147] авторы наблюдали образование вертикально ориентированных графеноподобных структур на поверхности ВОПГ при его частичном расщеплении. Суть метода, предложенного в [146], состояла в предварительной обработке электрода в сульфатном электролите током  $2 \text{ mA/cm}^2$  в течение  $\sim 9$  мин с последующим увеличением тока и времени до  $45 \text{ mA/cm}^2$  и 20 минут соответственно. В результате на поверхности ВОПГ образуются графеноподобные частицы с близкой к ортогональной ориентацией по отношению к материковому электроду. Хотя топологические характеристики таких структур уступают высоко ориентированным углеродным наностенкам, получаемым путем вакуумного плазменного нанесения (см., напр., [148]), авторы полагают, что они имеют перспективы использования в качестве электродов электрохимических конденсаторов. Сравнение электрохимических характеристик графитового электрода, поверхность которого модифицирована в процессе расщепления, и осадков суспензий МГС, получаемых в результате этого процесса, проведено в [149], где сделан вывод об отсутствии, в общем случае, существенного увеличения скорости электронного переноса при переходе от ГЭ к электродам на основе МГС, полученных в результате его расщепления. В двух работах, выполненных одним авторским коллективом, декларирован синтез трехслойных [150] и двухслойных [151] МГС путем расщепления ВОПГ в растворах  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при достаточно сложных временных зависимостях наложения потенциала. В первом случае в начале использовался ступенчатый режим подъема приложенного напряжения от 1,6 до 2,6 В, а на втором этапе эксфолиация производилась при постоянном токе  $83,0 \text{ mA/cm}^2$ . В результате были синтезированы преимущественно трехслойные МГС площадью  $\sim 18 \text{ мкм}^2$ . При синтезе двухслойных МГС отличие состояло только в использовании на каждой стадии постоянного тока: в начале  $\sim 4 \text{ mA/cm}^2$  в течение 1000 сек, затем ток  $\sim 46 \text{ mA/cm}^2$  в течение 30 мин., в результате были получены двухслойные МГС с содержанием 11,5 ат. % кислорода [151]. В обоих случаях толщина МГС определялась из анализа данных АСМ. По мнению авторов, такие несколько неожиданные результаты обусловлены принципиальным различием природы процессов на разных стадиях: в согласии со схемой, предложенной в [57], на первом этапе это интеркаляция ионов  $SO_4^-$  между базальными слоями, на втором — собственно отщепление МГС. По этой логике толщина отщепляемых МГС определяется конкуренцией между этими двумя процессами. Интересные результаты приведены в [152], где были получены зависимости концентраций кислорода и азота в синтезированных МГС от потенциала расщепления ВОПГ в водных растворах различных электролитов. Было показано, что взаимосвязь измеряемых методом РФЭС величин  $O/C$ ,  $N/C$  и потенциала расщепления в диапазоне его изменения от 4 до 12 В существенно различается для различных электролитов. Для  $(NH_4)_2HPO_4$  оба отношения убывают

при увеличении потенциала от 4 до 12 В (О/С и N/С от ~27 до 10 и от ~8 до 2 соответственно); в случае  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  О/С практически постоянно, а N/С уменьшается аналогично первому электролиту (О/С ~12, а N/С от ~7 до 3); для  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  оба отношения примерно постоянны (О/С ~25 и N/С ~2,7–2,4). По мнению авторов, полученные зависимости объясняются соотношением скоростей отщепления МГС (увеличиваются при росте напряжения) и их амидирования (зависит от природы электролита).

Достаточно разнообразные данные о роли состава и природы электролита в получении МГС с заданными характеристиками были приведены в [131,153–157]. В [131] проведено сравнительное исследование МГС синтезированных при подаче на электрод из графитовой фольги + 10 В относительно графитового стержня в 0,5 М водных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с последующим диспергированием с использованием УЗ сухих порошков полученных структур в различных растворителях: НМП и водных растворах изопропилового спирта (ИС). При электрохимическом расщеплении наибольший выход МГС наблюдался для  $\text{KHSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Однако весовые характеристики диспергированных суспензий после центрифугирования в растворе ИС/ $\text{H}_2\text{O}$  оказалось существенно большим для МГС, полученных в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и практически независимых от вида электролита при диспергировании в НМП. Латеральные размеры МГС для всех дисперсий находились в диапазоне 4,4–3,2 мкм. При этом авторы, исходя из анализа ПЭМ изображений, пришли к заключению о наличии одно- и двухслойных графеновых структур при диспергировании в ИС/ $\text{H}_2\text{O}$  МГС, синтезированных в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Важным представляется вывод авторов о том, что КР-спектроскопия является мощным метрологическим инструментом для получения информации о дефектах МГС, обусловленных составом электролита, локальной температурой при УЗ-воздействии и другими условиями синтеза, хотя и не может быть источником достоверной информации о числе графеновых слоев углеродных структур. Использование фосфатно-сульфатного электролита с различным соотношением концентраций  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при расщеплении гибкого графитового листа путем наложения потенциала +10 В позволило авторам [153] получить МГС, обладающие высокой температурной стабильностью на воздухе с очень небольшой потерей массы при нагреве до 750 °С. Авторы предположили, что такое поведение обусловлено наличием связанных с фосфором функциональных групп на поверхности и краях МГС. Высококачественные МГС, по утверждению авторов, были синтезированы [154] в ионной жидкости N-бутил метилпирролидиний бис(трифторметилсульфонил) имид. Расщепление ВОПГ проводилось при катодном напряжении от –15 до –30 В относительно платиновой фольги. Большинство полученных МГС по данным СЭМ имели толщину от двух до пяти слоев, содержали 2,7 ат. % кислорода и малое количество дефектов. Механизм катодного расщепления, предложенный авторами, включает в себя интеркаляцию иона  $[\text{BMP}]^+$  в межплоскостное пространство ВОПГ под действием сильно отрицательного заряда с последующим расщеплением исходного электрода. В работе [155] использовался своеобразный по составу электролит, состоящий из 30% КОН и 13,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в котором производилось расщепление графитовых

пластин при напряжении 15 В. В результате были получены малодефектные МГС с латеральными размерами  $\sim 2,85$  мкм и толщиной 2–3 нм содержащие  $\sim 10,4$  ат. % кислорода. Раствор разбавленной  $\text{HNO}_3$  (18% об.) использовался в качестве электролита при расщеплении двух симметричных графитовых стержней в [156]. Подача напряжения осуществлялась ступенчатым образом от 1 до 18, причем низкие напряжения использовались для предобработки, а процесс синтеза МГС наблюдался только при 18 В. В противоречии с выводами [131] толщина полученных МГС оценивалась из анализа КР спектров и, по мнению авторов, составила два и несколько более слоев при содержании кислорода  $\sim 11$  % ат. Авторы оптимистично оценили перспективы использования растворов для масштабного производства МГС. Масс-спектрометрический анализ газов, выделяющихся при электрохимическом расщеплении ВОПГ, в концентрированных кислотах ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ) при потенциале 10 В относительно Pt стержня был использован в [157] для выяснения роли анионов в процессе синтеза МГС. Максимальная скорость синтеза МГС наблюдалась в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , значительно медленнее процесс шел  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , а в  $\text{HCl}$  расщепление практически отсутствовало. Было обнаружено существенное различие топологии МГС от вида электролита, в котором производился синтез: для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  характерны МГС толщиной  $\sim 1,5$  нм; для  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\sim 2$  нм; для  $\text{HNO}_3$  характерна большая шероховатость графеноподобных частиц с толщиной до 50 нм. При этом латеральные размеры МГС были близки для всех кислот и находились в диапазоне 1–5 мкм. Масс-спектрометрический анализ показал, что кислород является основным газообразным продуктом, выделяющимся при эксфолиации ВОПГ в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Это позволило авторам прийти к выводу о ключевой роли реакции окисления воды в этом процессе: относительно легкий доступ сульфат-анионов в пространство между графитовыми слоями способствует диффузии молекулы воды в объем графита, а затем ее окисление производит эффективное расслоение графита на графен. Проведенные авторами расчеты показали, что энергия отталкивания между сульфат-анионом и слоями графена является самой высокой среди других анионов, что указывает на то, он является эффективным переносчиком молекул воды в объем графита.

Представляется очевидным, что приведенные факты указывают на широкие потенциальные возможности контролируемого регулирования степени функционализации поверхности, латеральных размеров и числа графеновых слоев МГС, синтезируемых при электрохимическом воздействии. Различные аспекты электрохимического синтеза МГС отражены в недавних обзорах [158–160].

### 3.3. Плазмоэлектрохимический синтез малослойных графеновых структур

Согласно современным представлениям, плазма — это четвертое состояние вещества, представляющее частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы. Взаимодействие плазмы и жидкости представляет собой

очень сложную междисциплинарную область исследований, включающую как науку о собственно плазме, так и гидродинамику, тепломассоперенос, фотохимию, химию радикалов и стабильных веществ. Как было сказано выше, при подаче на электрод напряжения  $>15$  В может возникнуть электрический разряд, порождающий образование плазменного состояния вещества на и вблизи границы раздела фаз. Общепринято, что в электрохимических приложениях исследователи имеют дело с неравновесной плазмой, характеризующейся существенным превышением средней энергии электронов над энергией тяжелых частиц, причем плазму можно рассматривать как металлический рабочий электрод, характеризующийся вакуумной работой выхода. Важно отметить, что энергии электронов в такой плазме находится в диапазоне  $0,1\text{--}10$  эВ, а максимальная температура электронов, участвующих в электродных процессах, не превышает  $0,05$  эВ. Поэтому возможны значительные различия между классическими электрохимическими и плазмохимическими реакциями. Что касается экспериментальных работ по исследованию плазмы, создаваемой импульсным, высокочастотным или постояннотоковым электрическим разрядом на границе раствор/газовая атмосфера (микроплазменный разряд) либо в объеме электролита (т. н. электролизная плазма) (см., напр., [161,162]), в мировой литературе имеются многочисленные публикации по рассмотрению различных аспектов ее возможного использования в промышленных технологиях: водоподготовке и очистке промышленных стоков [163–165], синтезе наночастиц различной природы [166–176], для повышения прочностных и антикоррозионных характеристик поверхности изделий из металлов и сплавов [177–180]. Различные аспекты физических и химических процессов, характерных для плазмы, возникающей на межфазной границе и в прилегающем объеме жидкости, рассмотрены в обзорах [181–183].

По-видимому, первая работа по исследованию осаждения серебра под действием электрического разряда на границе раствор/атмосфера была опубликована еще в конце позапрошлого века в [184]. В одних из первых современных публикаций, посвященных использованию различных вариантов электролизной плазмы для расщепления графита и синтеза МГС, были работы [185,186]. В [183] были использованы электроды из переработанного и высокочистого графита, помещенные в ячейку с раствором  $\text{KOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \sim 14$ ) при температуре  $70^\circ\text{C}$ , находящуюся в ультразвуковой ванне. Расщепление проводилось напряжением  $60$  В, вызывающем образование микроплазменного разряда на острие катодного электрода, находящегося на расстоянии  $\sim 1$  мм от поверхности электролита. Было обнаружено существенное отличие в степени функционализации КФГ синтезируемых МГС для высокочистого и переработанного графита —  $13$  и  $36$  ат. % соответственно, что было объяснено авторами более плотной упаковкой графеновых слоев в первом случае. В более поздней работе [187] этой группы авторов при использовании аналогичного экспериментального подхода при расщеплении высокочистого графита в условиях постоянного тока разряда были получены МГС с латеральными размерами  $\sim 6$  мкм и толщиной  $\sim 3,5$  нм с содержанием кислорода  $7,8$  ат. %. В [188] в качестве исходного материала использовались электроды на основе асфальтенов, помещен-

ные в деионизованную воду, расщепление которых осуществлялось под воздействием электролизной плазмы при подаче переменного напряжения амплитудой  $\pm 1$  кВ с частотой 20 кГц. Интересно отметить, что синтезированные МГС толщиной 1,4–1,6 нм не содержали значимого количества примесей, характерных для асфальтенов, и состояли только из углерода и кислорода в соотношении  $\sim 1/4$ .

Близкий экспериментальный подход с использованием деионизованной воды в качестве среды расщепления был применен в работах [189–191]. В [189] два заостренных графитовых стержня, находящихся в деионизованной воде, расщеплялись под воздействием электролизной плазмы, создаваемой напряжением от 1 до 2 кВ и частотой от 10 до 60 кГц и длительностью 1–4 мкс, (см. рис. 10). При меньшей приложенной электрической мощности были синтезированы МГС, при большей — луковичные углеродные структуры с диаметром от 2 до 16 нм. По мнению авторов, это обусловлено испарением графита в более высокотемпературной плазме и образованием луковичных структур в газовой фазе. По-видимому, рекордные параметры импульсов напряжения — амплитуда до 15 кВ, длительность 100 нс, частота повторения 10 кГц — были использованы в [190] для расщепления осадка порошка натурального графита на дне ячейки в деионизованной воде. Напряжение подавалось на графитовые электроды, один из которых соприкасался с осадком, а второй находился на несколько миллиметров выше осадка, что приводило к образованию плазменных разрядов между частицами графита. При таком воздействии была получена устойчивая водная суспензия МГС с содержанием ковалентно связанного кислорода 4,5 ат. %. В работе [191] импульсное напряжение, состоящее из последовательности пяти импульсов (1,5 кВ; 1 мкс длительность и время между импульсами),

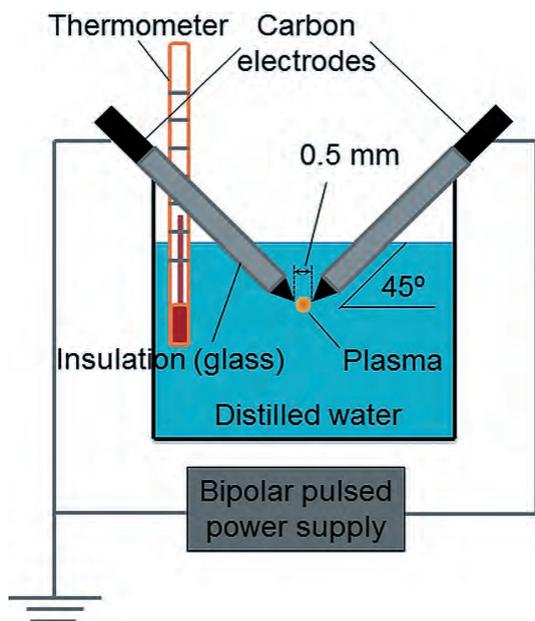


Рис. 10. Экспериментальная установка для плазмоэлектрохимического расщепления графита [189]. Copyright 2014 RoyalSocietyofChemistry

с периодом 200 мкс между пакетами импульсов, прилагалось к вращающемуся электроду и сетке из нержавеющей стали, помещенным в суспензию измельченного природного графита в деионизованной воде либо в ее смеси с изопропиловым спиртом. Таким образом, были синтезированы МГС с толщиной менее 10 графеновых слоев. По мнению авторов, целенаправленный подбор параметров предлагаемого метода (длительность, амплитуда и скважность импульсного напряжения, частота вращения электрода, состав раствора) позволит получать высококачественные 2D-углеродные структуры. Луковичные углеродные структуры, близкие по своим характеристикам к полученным в [189] (характерный диаметр 4–10 нм), и МГС (толщина ~4 слоя) были синтезированы при катодном расщеплении графитового электрода под воздействием электролизной плазмы (постоянное напряжение 60 В) в растворах 2М  $H_2SO_4$  и 4М NaOH, соответственно (см. рис. 11 [192]). В отличие от выводов [189], в данной работе авторы связали наблюдаемую селективность синтеза с размерами ионов, бомбардирующих поверхность углерода при плазмоэлектрохимическом воздействии. Более крупные ионы  $Na^+$  производили только расщепляющий эффект, в то время как ионы  $H^+$  осуществляли более полную деструкцию базальных плоскостей с отщеплением от материкового электрода наноразмерных частиц графена, содержащих на краях ненасыщенные связи, которые рекомбинировали в газовой фазе, формируя сферические луковичные структуры для минимизации поверхностной энергии. В работе [193] плазмоэлектрохимически расщепляли графит в растворах 2 М NaOH +  $NH_4OH$ , 2 М NaOH +  $CH_4N_2O$ , 2 М  $NH_4OH$ ,  $HNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaNO_2$  при постоянном напряжении 60 В. Не смотря на достаточно ординарные результаты: содержание кислорода и азота в МСГ для всех электролитов находилось в диапазоне 4,0–11,2 и 0,6–0,71 ат. % соответственно, авторы подошли весьма оптимистично к оценке своих результатов, заключив, что предложенный метод может быть использован как основной процесс легирования графеновых нанолистов различными допантами. В [194] было проведено сравнительное исследование физико-химических

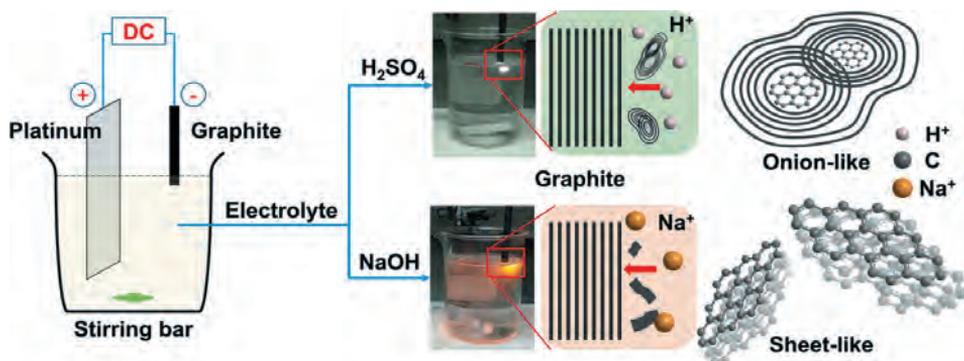


Рис. 11. Схема плазмоэлектрохимического расщепления графита, предложенная в [191]. Copyright 2019 The Author(s). Open Access. License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

характеристик углеродных структур, получаемых при варьировании условий электрохимического расщепления синтетического графита. Было установлено, что синтез МГС осуществлялся только в плазмозлектрохимическом режиме при воздействии на помещенные в раствор электролита графитовые электроды катодными либо анодными импульсами напряжения  $\sim 100\text{--}300$  В, длительностью 10 мс и временем нарастания  $\sim 0,5$  мкс. Степень декорирования получаемых МГС функциональными группами (преимущественно карбоксильными и гидроксильными) находилась в диапазоне от 7 до 26 ат. %. В то же время при расщеплении графита в низковольтном потенциостатическом режиме катодными либо анодными импульсами напряжения  $\sim 15$  В, длительностью 1–10 с и временем нарастания 1–5 мс позволяет получить лишь многослойные углеродные частицы с малой степенью функционализации поверхности кислородсодержащими группами (от 7 до 9 ат. %). Чередование катодных импульсов напряжения, приводящих к образованию электролизной плазмы и деструкции графитового электрода, с анодными импульсами, обеспечивающими функционализацию его поверхности, было использовано в [195] для синтеза МГС собъемным содержанием кислорода  $\sim 8,3$  ат. %.

В ряде работ для синтеза МГС был использован биполярный (БП) способ подачи потенциала к электродам электрохимической ячейки. В этом случае проводящий объект (в данном случае графит или его порошок) находится в объеме электролита, но не имеет омического контакта с источником напряжения и подвергается только воздействию электрического поля. В простейшем случае разность межфазного потенциала между раствором и проводником близка к нулю в его середине и максимальна по абсолютной величине на его концах, что приводит к одновременному, но разнесенному пространственно протеканию на них катодных и анодных электродных реакций. По-видимому, наличие градиента электрического поля в объеме электролита и, как следствие, градиента потенциала на поверхности помещенного в него проводника является ключевой чертой биполярной электрохимии, отличающей ее от традиционной «контактной» электрохимии и дающей ей определенные преимущества перед последней. Выделяют два типа биполярных экспериментальных установок: «открытые», когда проводник находится в растворе электролита между двумя т.н. фидерными электродами (ФЭ), подключенными к источнику напряжения, и «закрытые», когда биполярный электрод (БЭ) либо полностью разделяет катодное и анодное пространство, либо два соединенных между собой БЭ находятся в различных ячейках. Хотя БП вариант проведения электродных реакций был известен давно [196], систематическое изучение физико-химических процессов в таких системах наряду с попытками их разнообразного практического применения началось сравнительно недавно. В последние годы базой данных W&S фиксируется постоянный интерес к этой проблематике, количественно выражающийся примерно в 60 ежегодных публикациях по этой теме и в более 10 обзорах за последние пять лет (см., напр., [197–201]). Анализ этих работ показывает, что направленность исследований биполярной электрохимии крайне разнообразна: контролируемая модификация нанообъектов, электролюминесцентное детектирование, электрохимический

синтез, градиентная электрополимеризация, контролируемое перемещение нанообъектов, локальное микроструктурирование поверхности металлов, синтез и дизайн металлических микро- и наночастиц, сенсинг биологических объектов, производство микроконтактов и многое другое. Что касается работ по получению и модификации графеноподобных структур методами БП электрохимии, то их не так много. В работе [202] авторы в «открытой» БП ячейке сначала расщепляли ГЭ на достаточно большие структуры, после чего полученную суспензию в органическом электролите помещали между двумя ФЭ, на которые налагалось напряжение около 1,1 кВ, что приводило к интеркаляции ионов электролита в пространство между базальными плоскостями структур, и затем подвергали механическому диспергированию. В результате трехстадийного процесса с высокой эффективностью были получены МГС с латеральными размерами  $\sim 0,4$  мкм и толщиной 1,4–2,1 нм. Одностадийный способ синтеза МГС был предложен в работе [203]. Биполярным электродом служил графит или графитовый порошок, помещенный в изолирующий сетчатый контейнер, находящийся между двумя платиновыми ФЭ, на которые подавалось постоянное напряжение до 250 В. В качестве электролита использовалась разбавленная серная кислота. Было установлено, что расщепление графита происходит только в анодной зоне БЭ, а оптимальными являются напряжение 60 В и концентрация кислоты 20 мМ. При этих условиях были получены МГС толщиной 3–5 нм и содержанием кислорода 22–16 ат. %. Деионизованная вода и ФЭ из нержавеющей стали (приложенное напряжение  $\sim 35$  В) использовались в [204] для одновременного синтеза МГС и их осаждения на катодный и анодный металлический электрод (см. рис. 12). По данным КР- и ИК-спектроскопии осадок МГС на отрицательном электроде имеет меньше структурных дефектов и находится в более восстановленном состоянии по сравнению с осадком на положительном электроде. Анализ ПЭМ и АСМ-изображений поверхности показал, что на отрицательном электроде формируются пористые вертикально ориентированные структуры с размером пор около 100 нм, близкие по своей морфологии к высокоориентированным углеродным наностенкам (см., напр., [148,205]). В отличие от этого на положительном электроде формируется однородная плоская структура с глубокими трещинами. Авторы обеих работ весьма оптимистично оценивают практическую значимость предла-

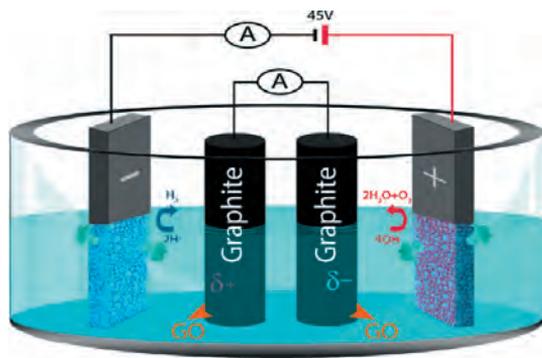


Рис. 12. Схема биполярного расщепления графитовых электродов [204]. Copyright 2019 AmericanChemicalSociety

гаемых методов синтеза МГС, однако это не снимает рассмотренную выше проблему, обусловленную подачей высокого напряжения на металлические электроды [43,47,48].

### 3.4. Электрохимический синтез электрокатализаторов на основе модифицированных углеродных наноструктур

Начиная с полетов «Аполлонов» в конце 60-х годов и по настоящее время топливные элементы (ТЭ) рассматривают как перспективные источники тока в связи с их высокой эффективностью и перспективами крупномасштабной коммерциализации. На сегодняшний день в качестве активных центров электрокатализа как в анодах, так и катодах ТЭ широко используют мелкодисперсные металлы платиновой группы, нанесенные на поверхность углеродных носителей различной морфологии [206–210]. В случае катодов, несмотря на все преимущества (полное восстановление кислорода до воды при низком перенапряжении), платиносодержащие катализаторы обладают рядом недостатков, основными из которых являются ограниченные запасы платины и низкая скорость реакции восстановления кислорода (РВК), ограничивающая возможности повышения нагрузочных характеристик ТЭ, использующих в качестве окислителя кислород воздуха [210,211], большая степень деградации по сравнению с анодами топливных элементов [212] и, не в последнюю очередь, большая стоимость. Согласно современным представлениям, одним из направлений по созданию бесплатиновых катализаторов является допирование различных наночастиц углерода атомами *p*-элементов (N, S, P, B). В частности, по мнению многих исследователей, допирование азотом придает таким структурам высокую каталитическую активность в РВК, и по этой причине стадия допирования, как правило, является одной из составных частей процесса создания перспективных углеродных материалов для катодов топливных элементов, металл-воздушных аккумуляторов и т.д. (см., напр., обзоры [213,214]). Такой стадией в большинстве случаев является термическая обработка в среде азота, азотно-плазменное воздействие в газовой фазе или восстановление гидразином. Несмотря на относительную простоту, эти методы требуют жестких и строго контролируемых условий проведения, таких как высокая температура и высокий вакуум, а также использование высокотоксичных и взрывоопасных реагентов типа  $N_2H_4$ . В этом плане с точки зрения исследователей, занимающихся электрохимическим расщеплением графита, весьма привлекательным способом получения таких материалов является возможность совмещения в одной стадии электрохимического синтеза МГС и их допирования атомами *p*-элементов. По-видимому, первой работой, реализующей такой подход, была [215], где расщепление графитовых стержней или ВОПГ проводилось в растворе нитрата этиламмония в ионной жидкости с добавкой 10 об. % воды при постоянном +2,2 В либо циклически изменяющемся от +1,5 до +3,5 В напряжении относительно Pt противоиэлектрода. В первом случае концентрация азота в МГС существенно зависит от состава электролита и изменяется от 2,4. до 1,4 ат. % при изменении объемной доли воды в раство-

рах от 9/1 и 1/9. В то же время было показано, что для наименьшей концентрации воды циклический режим наложения потенциала более предпочтителен для синтеза допированных графеновых структур толщиной в 3–5 слоев и содержанием 34 и 3,0 ат.% кислорода и азота соответственно. Электродные материалы на основе этих МГС продемонстрировали хорошие электрокаталитические характеристики: число переносимых электронов РВК ( $n$ ), определенное методом ВДЭ с использованием формулы Коутецкого-Левича, находилось в диапазоне 3,7–3,9, что указывало на практически полное восстановление кислорода до  $H_2O$ , и кроме этого наблюдалось отсутствие значимой деградации при тысячекратном циклировании потенциала. В ряде более поздних работ [216–221] также была показана высокая эффективность электрокатализаторов РВК на основе получаемых в одностадийных процессах допированных азотом графеноподобных структур. Во всех этих работах использовались электролиты, содержащие аммониевые соли, чаще всего в виде  $(NH_4)_2SO_4$  с добавками азотсодержащих веществ; графитовые стержни, графитовая фольга или бумага в качестве рабочих электродов; напряжение расщепления в диапазоне от 2,2 до 15 В. Модельные электродные материалы, изготовленные на основе синтезированных МГС, по данным авторов демонстрировали превосходные электрокаталитические характеристики по отношению к РВК — число переносимых электронов во всех работах было близко к 4. Однако определенное удивление вызывает тот факт, что практически одинаковая электрокаталитическая активность МГС наблюдалась при существенном разбросе концентраций допанта от 1,3 ат.% в [216] до 7,9 ат.% в [218]. Особая настороженность возникает при анализе данных, приведенных в [219], где для всех вариантов допирования МГС (азот+сера, только азот и только сера) из анализа данных, полученных методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК), были определены значения  $n = 3,88–3,97$ . Не говоря о том, что декларируемая точность этих данных намного превышает разумные пределы, эти величины находятся в прямом противоречии с результатами вольтамперометрических измерений на вращающемся дисковом электроде, приведенными в данной публикации, которые указывают на существенное (в разы) различие величин предельных диффузионных токов восстановления кислорода на указанных электрокатализаторах. Аналогичная проблема в трактовке экспериментальных данных имеется и в работе [221], где проводился синтез МГС в водном растворе 0,1 М КОН с добавкой пиридина путем создания электролизной плазмы между двумя вольфрамовыми электродами импульсами напряжения длительностью 5 мкс, амплитудой 15 В и частой повторения 30 кГц. Полученные МГС содержали 5,2 и 6,0 ат. % кислорода и азота соответственно, и, по мнению авторов, электродные материалы на их основе обладали лучшими электрокаталитическими характеристиками РВК ( $n = 3,8$ ), чем катализатор VulcanXC-72 (20%Pt/C). Однако из приведенных в работе графических данных можно заключить, что как по перенапряжению, так и по величине предельного диффузионного тока восстановления кислорода синтезированные МГС существенно уступают коммерческому продукту.

Необходимо отметить, что электрокаталитический эффект при допировании МГС азотом наблюдался отнюдь не во всех работах. Так, например,

результаты [222,223] находятся в прямом противоречии с данными [219]. В [221] расщепление графитового стержня производилось в водном растворе 1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в гальваностатическом режиме током 1 А (напряжение от 6 до 9 В). Полученные МГС имели размеры 0,5–2,5 мкм и по данным РФЭС содержали 28,3 и 3,4 ат. % кислорода и азота соответственно. Однако обработка результатов, полученных методом ВДЭ по формуле Коутецкого-Левича для модифицированного синтезированными МГС стеклоуглерода, дала величину  $n = 2,3$ , при этом для аналогичных наноструктур, содержащих в качестве допантов только серу,  $n = 2,0$ . Откуда следует, что при данных условиях восстановление кислорода в щелочной среде заканчивается образованием  $\text{HO}_2^-$ . Аналогичный результат был получен и [223], где методом ВДЭК было показано, что на электродных материалах на основе углеродных наноструктур с содержанием кислорода и азота 4,1 и 6,6 ат. % также наблюдается двухэлектронное восстановление кислорода только до  $\text{HO}_2^-$ . Определить однозначную причину такого расхождения представляется затруднительным. Возможно, это связано с рядом возможных экспериментальных артефактов, рассмотренных в [224, 225]. В [224] было показано, что для электродов на основе осадков суспензий МГС, функционализированных и/или допированных различными элементами, на СУ подложке характерна пористая морфология, что может приводить к завышению электрокаталитических характеристик вследствие истощения концентрации деполяризатора в порах таких структур. В [225] обсуждены проблемы использования традиционного подхода к определению числа электронов, переносимых в реакции восстановления кислорода. Было показано, что предложенный более корректный, по мнению авторов, способ обработки экспериментальных данных позволяет получить более реалистичную величину  $n$ , которая существенно ниже определяемой в рамках широко используемой модели [226, 227].

Несколько выпадают из этого ряда работы [228,229], где для создания допированных структур использовалась дополнительная к электрохимическому расщеплению химическая стадия с использованием проблематичных по своей экологической приемлемости компонентов, что во многом нивелировало преимущества электрохимического подхода. В [228] допирование азотом электрохимически синтезированных МГС осуществлялось в отдельной стадии, и исследование электрокаталитических свойств электродных материалов на их основе не проводилось. В [229] МГС, синтезированные в водных растворах с различными соотношениями концентраций  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 0,5 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержавшие от 0,9 до 2,8 ат. % азота, были использованы для приготовления композита МГС/фталоцианин железа. Однако электрокаталитические характеристики как МГС, так и композита в РВК методом ВДЭ исследованы не были. В редкой по тематике работе [230] в растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  при расщеплении графита воздействием постоянного потенциала +5 В были синтезированы МГС, допированные атомами серы, однако число переносимых электронов в РВК было всего 2,67. Вместе с тем, в недавней работе [231] авторы декларировали наличие высоких электрокаталитических характеристик, не уступающих системе Pt/C, для электродов на основе МГС, синтезированных в растворе 5 мМ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1$  мМ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при

напряжении +15 В и содержащих серу и кислород в количестве 1,3 и 22,5 ат. % соответственно. Для таких электродов методом ВДЭК было показано, что число переносимых электронов в РВК составляет 3,93.

Важно отметить, что из данных, приведенных в [215–221,231], следует, что наряду с допантами на поверхности синтезированных электрохимическим способом углеродных наноструктур присутствует и значительное количество кислородсодержащих функциональных групп различной природы (см., напр., [231]). В то же время ряд авторов экспериментальных и расчетных работ считает, что высокие электрокаталитические характеристики могут быть обеспечены и при отсутствии допантов, благодаря наличию дефектов малослойных графеновых структур и/или декорирования их поверхности КФГ, являющимися активными центрами катализа РВК [218–236]. Расчеты, выполненные методом функционала электронной плотности, подтверждающие высокую (сравнимую с платиной) электрокаталитическую активность линейных и краевых дефектов графеновых плоскостей по отношению к четырехэлектронному восстановлению кислорода, приведены в [237,238]. При этом в работе [239] поставлены под сомнение выводы многих работ по электрокатализу МГС и высказано предположение, что смеси аморфного графита, содержащиеся в восстановленной окиси графена, обуславливают электрокаталитические свойства МГС. По мнению авторов, такой вывод следует из близости перенапряжения ряда редокс-реакций для аморфного углерода и восстановленной окиси графена. Таким образом, несмотря на большое количество работ по этой проблематике, в настоящее время отсутствует общепринятое понимание роли допирующих атомов и кислородсодержащих групп в возникновении каталитического эффекта на модифицированных наноформах углерода. Следовательно, можно констатировать, что вопрос об эффективности допирования атомами азота углеродных структур с целью повышения их электрокаталитических свойств остается дискуссионным.

В отличие от этого надежно установлено, что одним из перспективных направлений разработки электрокатализаторов реакции восстановления кислорода для ТЭ и химических источников тока, сравнимых по своей эффективности с Pt и ее сплавами, является создание композитных электродных материалов на основе углеродных наноструктур, декорированных оксидами переходных металлов. В настоящее время наноструктурированные оксиды кобальта, марганца, никеля наряду с оксидами других переходных металлов рассматриваются как основной компонент композитных электродных материалов для различных электрохимических приложений по причине их чрезвычайно высокой каталитической активности по отношению к ряду практически значимых реакций, химической и электрохимической стабильности и, что не менее важно, низкой стоимости (см., напр., [240–244]). Интересно отметить, что даже эпатажная публикация [245], которая на первый взгляд направлена на дискредитацию исследований по указанной выше проблематике, фактически поддерживает точку зрения о перспективности и целесообразности разработки таких электрокатализаторов. Подтверждением этой точки зрения является содержание работы [246], где было успешно осуществлено расщепление ГЭ в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  при напряже-

нии 3–9 В, вырабатываемом солнечной батареей, в результате чего были синтезированы допированные азотом МГС содержащие 2,53 и 0,43 ат. % кислорода и азота соответственно. Близкие результаты были получены и в [247] при расщеплении графитового стержня в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  при потенциале +5 В относительно платинового противоэлектрода.

Процесс изготовления электрокатализаторов, как правило, включает несколько технологически несвязанных стадий: получение тем или иным способом углеродных структур (чаще всего МГС), синтез оксидов металла или металлов и нанесение этих оксидов на поверхность углеродного носителя (см., напр., [248–252]). Необходимо отметить, что ряд авторов указывает на наличие положительного синергетического эффекта в плане улучшения электрокаталитических характеристик при использовании в электродных материалах совместно с оксидом кобальта наноструктурированного углерода с оптимальной степенью декорирования поверхности функциональными группами и допирования гетероатомами [199,251,253]. Однако работ, посвященных одностадийному электрохимическому синтезу МГС, декорированных оксидами переходных металлов, относительно немного. По-видимому, одними из первых были работы [236–238, 254–256], где электрохимический синтез проводился путем расщепления ВОПГ, находящегося в двухэлектродной ячейке, под воздействием повторяющихся циклов ступенчато нарастающего напряжения (0 В в течение 5 сек., 0,7 В в течение 10 сек. и 10 В в течение 5 сек.) в течение 5 минут. В [256] в качестве электролитов были использованы три варианта водных растворов: 0,8 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с добавлением 0,2 М  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{VOSO}_4$  для получения композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{МГС}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{МГС}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{МГС}$  соответственно. В результате были синтезированы три типа МГС, декорированных равномерно распределенными поликристаллическими наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размерами 30–40 нм; наночастицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  диаметром 20 нм и толщиной 1–2 нм и нанолентами  $\text{V}_2\text{O}_5$  длиной 1–2 мкм и шириной 20 нм. Однако несмотря на декларируемый успех, эти работы не получили дальнейшего развития. Только относительно недавно появились работы ряда авторов, в которых процесс расщепления проводили в присутствии солей переходных металлов. Так, в [257] одностадийный синтез МГС декорированных  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проводился в 0,1 М растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  при напряжении 10 В между графитовой фольгой и железной пластиной. В результате были получены МГС толщиной от 3 до 10 слоев, поверхность которых практически полностью покрыта частицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с размерами в диапазоне 44–98 нм. В [258] производилось расщепление графитовой фольги в органических растворителях: ДМСО, диметилкарбонате (ДМК), этиленкарбонате (ЕК), НМП при потенциале –4 В относительно платины. Наилучшие результаты получены в растворе 15 мМ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M LiClO}_4 + 0,1 \text{ M TEABF}_4$  в смеси ДМС/ЕК, где были синтезированы графеновые структуры, на поверхности которых находятся аморфные наночастицы металлического кобальта диаметром 2–4 нм. Эти металл-графеновые композиты показали высокую каталитическую активность и стабильность при использовании в качестве электрокатализаторов для реакций выделения водорода. Расщепление графита в электролитах, содержащих соли золота, дало МГС с находящимся на поверхности множеством наночастиц

золота различной морфологии, включая нановискеры и трехмерные нанодендриты с большой площадью поверхности, которые состояли из нанопроволок диаметром 50–250 нм и пластинчатых наночастиц. В [72,77,259] авторы проводили анодное расщепление графита в ячейке с разделенными анодно-катодными пространствами. При проведении процесса в растворе 3–50 мМ  $\text{CoSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  образования оксидов кобальта не происходило, присутствие ионов  $\text{Co}^{2+}$  способствовало лишь образованию графеновых частиц с малой степенью функционализации поверхности кислородсодержащими группами (минимальное содержание кислорода составило 2,6 ат. %). В то же время в растворах сульфата натрия, содержащих добавки  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{RuCl}_3$ , авторы наблюдали образование МГС, декорированных оксидами  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{RuO}_2$  соответственно.

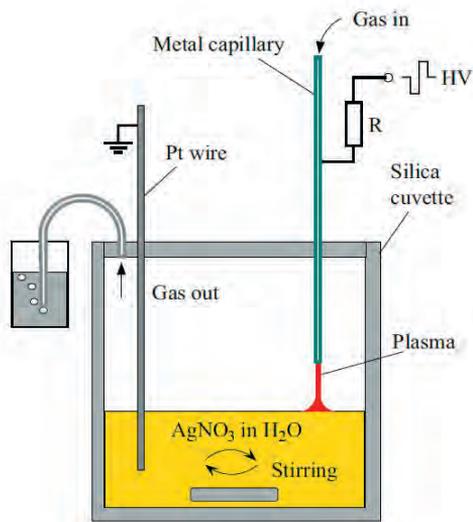


Рис. 13. Экспериментальная установка для плазмоэлектрохимического синтеза наночастиц Ag [262]. Copyright 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

Другая группа авторов первоначально использовала развиваемый ими метод т.н. плазменной струи или микроплазмы (впервые предложенный в [260,261]) для синтеза коллоидных частиц серебра [262,263], (см. рис. 13.). Несколько позже аналогичная экспериментальная установка была применена для одностадийного получения МГС, декорированных наночастицами Pt [264]. В этой работе газовый разряд между электродом и водным раствором 0,1 мМ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с малым количеством восстановленной ОГ или допированного азотом восстановленного ОГ был использован для двухстороннего нанесения на МГС неагломерированных частиц Pt со средним диаметром  $2,35 \pm 0,51$  нм. Перед расщеплением раствор был деаэрирован продувкой гелием, а во время синтеза ячейка подвергалась УЗ-воздействию. Метод микроплазмы также был использован в недавней работе [265] для синтеза МГС при расщеплении графитовой бумаги, частично погруженной в раствор  $\text{LiCl}$  в ДМФ. Генерация плазмы производилась при напряжении 2,4 кВ на металлическом электроде, находящемся вблизи поверхности раствора. В

результате были синтезированы малодефектные МГС с латеральными размерами  $\sim 3,4$  мкм, толщиной 2–9 нм и с достаточно низким содержанием кислорода — 3 ат. %.

Электрохимическое расщепление графитовых стержней производилось в [266] в водном растворе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  при потенциалах от 2,5 до 10 В, после чего полученная суспензия ОГ была восстановлена в той же ячейке при добавлении гидразин гидрата. Анализ полученных в работе данных показал, что наилучшими электрокаталитическими параметрами обладают МГС, декорированные наночастицами Pt с характерным размером около 8 нм, синтезированные при потенциале расщепления 5 В. В [267] МГС были получены в результате плазмоэлектрохимического расщепления синтетического графита с использованием катодных либо анодных импульсов высокого напряжения амплитудой до 300 В с временем нарастания  $\sim 0,4$  мкс и длительностью 10 мс в растворах 0,3–1,0 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При использовании существенно отличающихся по размерам электродов образование электролизной плазмы происходит при достижении высокой плотности тока ( $>20$  А/см<sup>2</sup>). Полученные МГС (латеральные размеры 0,06 до 0,55 мкм, толщина 2–5 нм) имеют достаточно высокую степень функционализации КФГ (19–24 ат. %, в основном карбонильными и эпокси-группами) и проявляют заметный каталитический эффект по отношению к РВК, заключающийся в снижении перенапряжения РВК и увеличении доли полного восстановления кислорода до воды при  $E < 700$  мВ. По мнению авторов, наблюдаемый каталитический эффект в большей степени характерен для частиц, синтезированных в режиме анодной плазмы, и обусловлен значительной концентрацией карбонильных (хинонных) групп на поверхности МГС, которые являются активными центрами четырехэлектронного восстановления кислорода при  $E < 700$  мВ. Многие аспекты использования плазмоэлектрохимии при синтезе электрокатализаторов, перспективных для использования в ТЭ, затронуты в обзоре [268].

Бипотенциальный вариант плазмоэлектрохимического синтеза МГС, декорированных оксидом переходного металла, впервые был использован в [269]. В работе была реализована так называемая «закрытая» схема, в которой биполярные электроды находятся в различных электрохимических ячейках, а импульсы напряжения подаются на ФЭ, имеющие по сравнению с ними существенно большую площадь поверхности. Варьирование режима расщепления и состава электролита в каждой из ячеек позволяет в одном процессе одновременно получать два типа углеродных наноструктур, существенно различающихся по морфологии и химическому составу поверхностного слоя. Синтез МГС проводили в растворах разного состава в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы, который реализуется при смене полярности подаваемых импульсов напряжения амплитудой до 300 В, длительностью 10 мс и временем нарастания  $\sim 0,5$  мкс на электроды из синтетического графита. В одной ячейке использовали раствор 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.01 М  $\text{MnSO}_4$ , в другой — 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При достижении плотности тока  $> 20$  А/см<sup>2</sup> на биполярных электродах происходило образование электролизной плазмы и наблюдалось взрывное испарение раствора, сопровождавшееся интенсивной световой и акустической генерацией (см. рис. 14).

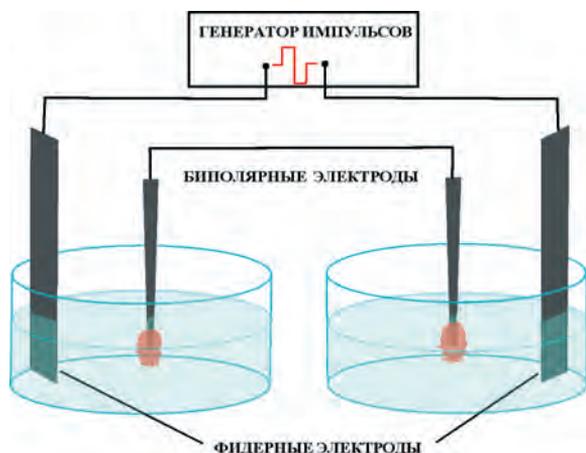


Рис. 14. Схема экспериментальной установки для биполярного плазмоэлектрохимического синтеза МГС [269]. Copyright 2019Pleiades Publishing, Ltd.

Анализ СЭМ-изображений показал, что в первом случае синтезированные МГС имеют характерные латеральные размеры от 0,02 до 0,20 мкм, а их поверхность декорирована мелкодисперсным оксидом марганца с типичной величиной структурных элементов  $\leq 10$  нм, а по данным РФЭС поверхностные концентрации кислородсодержащих групп (ОН/СОС), С = О и СООН составляют 8,5, 4,0 и 3,0 ат. % соответственно. Электродные материалы, созданные на основе таких структур, характеризуются высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода, заключающейся в существенном снижении перенапряжения и увеличении величины тока восстановления кислорода по сравнению с немодифицированным СУ-электродом. Обработка результатов вольтамперограмм РВК, полученных методом ВДЭ, по формуле Коутецкого-Левича для модифицированного синтезированными МГС стеклоуглерода, дала величину  $n = 3,5$ .

Подводя итоги, можно заключить, что имеется очевидное несоответствие между декларируемыми результатами многочисленных публикаций по электрохимическому синтезу малослойных графеновых структур, обладающих, по мнению авторов, широким спектром потенциально востребованных характеристик и фактически полным отсутствием их применения в практических технологиях. Причиной такого положения может быть как осознание производителями неоправданности ожиданий очередной технологической революции, обусловленной повсеместным использованием наночастиц углерода, так и постоянное «повышение планки» прикладной значимости своих работ исследователями в плане быстроты, простоты, экологичности, малозатратности, примером чего могут служить названия статей “Simple, Fast and Cost-Effective Electrochemical Synthesis...”, “Highly efficient and large-scale synthesis of graphene...”, “High-yield scalable graphene nanosheet production...” и т.д. Как бы то ни было, фронт исследований по приложению электрохимических подходов к синтезу функционализированных МГС постоянно расширяется, и можно надеяться на создание в ближайшей перспективе прорывных электрохимических технологий, востребованных современной цивилизацией.

Дополнительная информация по затронутой в данной главе проблематике содержится в обзорах [270–273].

## Литература

1. Zou L., Wang L., Wu Y., Ma C., Yu S., Liu X. Trends Analysis of Graphene Research and Development // *J. of Data and Information Science*. 2018. V. 3. P. 82–100. DOI:10.2478/jdis-2018-0005.
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. 2004. V. 306. P. 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896.
3. Mohan V.B., Lau K., Hui D., Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations // *Composites Part B: Engineering*. 2018. V.142. P. 200–220. DOI:10.1016/j.compositesb.2018.01.013.
4. Zhang Y., Zhang L., Zhou C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications // *Accounts of Chemical Research*. 2013. V. 46. P. 2329–2339. DOI:10.1021/ar300203n.
5. Yu H.K., Balasubramanian K., Kim K., Lee J.-L., Maiti M., Ropers C., Krieg J., Kern K., Wodtke A.M. Chemical Vapor Deposition of Graphene on a “Peeled-Off” Epitaxial Cu(111) Foil: A Simple Approach to Improved Properties // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 8636–8643. DOI:10.1021/nn503476j.
6. Hu B., Ago H., Ito Y., Kawahara K., Tsuji M., Magome E., Sumitani K., Mizuta N., Ikeda Ken-ich., Mizuno S. Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 57–65. DOI:10.1016/j.carbon.2011.08.002.
7. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005. V. 102. P. 10451–10453. DOI:10.1073/pnas.0502848102.
8. Jayasena B., Subbiah S. A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes // *Nanoscale Research Lett*. 2011. V. 6.: 95. DOI: 10.1186/1556-276X-6-95.
9. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe, F.M. Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature Nanotechnology*. 2008. V. 3. P. 563–568. DOI: 10.1038/nnano.2008.215.
10. Shen Yi. M., Ma S., Zhang X. A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *J. Nanopart. Res*. 2012. V. 14.: 1003. DOI:10.1007/s11051-012-1003-5.
11. Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F.M., De S., Wang Z., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions // *J. Am. Chem. Soc*. 2009. V. 131. P. 3611–3620. DOI: 10.1021/ja807449u.
12. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes // *Small*. 2009. V. 5. P. 1841–1845. DOI: 10.1002/sml.200900242.
13. O'Neill A., Khan U., Nirmalraj P.N., Boland J., Coleman J.N. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 5422–5428. DOI: 10.1021/jp110942e.
14. Sun Z., Vivekananthan J., Guschin D.A., Huang X., Kuznetsov V., Ebbinghaus P., Sarfraz A., Muhler M., Schuhmann W. High-Concentration Graphene Dispersions with Minimal Stabilizer: A Scaffold for Enzyme Immobilization for Glucose // *Oxidation Chemistry*. 2014. V. 20. P. 5752–5761. DOI: 10.1002/chem.201400098.

15. *Godoy A.P., Ecorchard P., Beneš H., Tolasz J., Smržová D., Seixas L., Pedrotti J.J., de Souza E.A.T., El Seoud O.A., Donato R.K.* Ultrasound exfoliation of graphite in biphasic liquid systems containing ionic liquids: a study on the conditions for obtaining large few-layers graphene // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. V. 55. P. 279–288. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.01.016.
16. *Gao H., Zhu K., Hua G., Xue C.* Large-scale graphene production by ultrasound-assisted exfoliation of natural graphite in supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O medium // *Chemical Engineering J.* 2017. V. 308. P. 872–879. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.132.
17. *Suslick K.S., Flannigan D.J.* Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation // *Annual Review of Physical Chemistry*. 2008. V. 59. P. 659–683. DOI: 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739.
18. *Bracamonte M.V., Lacconi G.I., Urreta S.E., Torres L.E.F.Foa.* On the nature of defects in liquid-phase exfoliated grapheme // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 15455–15459. DOI: 10.1021/jp501930a.
19. *Polyakova E.Y., Rim K.T., Eom D., Douglass K., Opila R.L., Heinz T.F., Teplyakov A.V., Flynn G.W.* Scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of graphene films prepared by sonication-assisted dispersion // *ACS Nano*. 2011. V. 5. P. 6102–6108. DOI: 10.1021/nn1009352.
20. *Skaltsas T., Ke X., Bittencourt C., Tagmatarchis N.* Ultrasonication induces oxygenated species and defects onto exfoliated grapheme // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 23272–23278. DOI: 10.1021/jp4057048.
21. *Silva L.I., Mirabella D.A., Tomba J.P., Riccardi C.C.* Optimizing graphene production in ultrasonic devices // *Ultrasonics*. 2020. V. 100.: 105989. DOI: 10.1016/j.ultras.2019.105989.
22. *Wajid A.S., Das S., Irin F., Ahmed H.S.T., Shelburne J.L., Parviz D., Fullerton R.J., Jankowski A.F., Hedden R.C., Green M.J.* Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 526–534. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.008.
23. *Cheng, Z.-L., Kong, Y.-C., Fan, L., Liu, Z.* Ultrasound-assisted Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> co-intercalated exfoliation of graphite into few-layer graphene. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. V. 66.: 105108. DOI:10.1016/j.ultsonch.2020.105108.
24. *Brodie B.C.* On the Atomic Weight of Graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859. V. 149. P. 249–259. DOI: 10.1098/rstl.1859.0013.
25. *Staudenmaier L.* Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure // *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1898. V. 31. P. 1481–1487. DOI: 10.1002/cber.18980310237.
26. *Hofmann U., König E.* Untersuchungen über Graphitoxyd // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 1937. V. 234. P. 311–336. DOI: 10.1002/zaac.19372340405.
27. *Hummers W.S., Offeman R.E.* Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. V. 1339. DOI: 10.1021/ja01539a017.
28. *Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M.* Improved Synthesis of Graphene Oxide // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 4806–4814. DOI: 10.1021/nn1006368.
29. *Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., Li C., Ye M.* Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets // *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21. P. 3514–3520. DOI: 10.1021/cm901247t.
30. *Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y.W., Nguyen SonBinh T., Ruoff R.S.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1558–1565. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.

31. *Voiry D., Yang J., Kupferberg J., Fullon R., Lee C., Jeong H.Y., Shin H.S., Chhowalla M.* High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide // *Science*. 2016. V. 353. P. 1413–1416. DOI:10.1126/science.aah3398.
32. *Guo H.-L., Wang X.-F., Qian Q.-Y., Wang F.-B., Xia X.-H.* A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets // *ACS Nano*. 2009. V. 3. P. 2653–2659. DOI:10.1021/nn900227d.
33. *Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S.* Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. // *Chemistry-A European J*. 2009. V. 15. P. 6116–6120. DOI: 10.1002/chem.200900596.
34. *Behabtu N., Lomeda J.R., Green M.J., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Kosynkin D.V., Tsentelovich D., Parra-Vasquez A.N.G., Schmidt J., Kesselman E., Cohen Y., Talmon Y., Tour J.M., Pasquali M.* Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene // *Nature Nanotechnology*. 2010. V. 5. P. 406–411. DOI: 10.1038/nano.2010.86.
35. *Ding J.H., Zhao H.R., Yu H.B.* A water-based green approach to large-scale production of aqueous compatible graphene nanoplatelets // *Scientific Reports*. 2018. V. 8.: 5567. DOI: 10.1038/s41598-018-23859-5.
36. *Matsumoto M., Saito Y., Park C., Fukushima T., Aida T.* Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine “single-layer” graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids // *Nature Chemistry*. 2015. V. 7. P. 730–736. DOI:10.1038/nchem.2315.
37. *Duan Y., Li Y., Wang D., Wang R., Wang Y., Hou L., Yan X., Li Q., Yang W., Li Y.* Transverse size effect on electromagnetic wave absorption performance of exfoliated thin-layered flake graphite // *Carbon*. 2019.V. 153. P. 682–690. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.078.
38. *Wu W., Liu M., Gu Y., Guo B., Ma H., Wang P., Wang X., Zhang R.* Fast chemical exfoliation of graphite to few-layer graphene with high quality and large size via a two-step microwave-assisted process // *Chemical Engineering J*. 2020. V. 381.: 122592. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122592.
39. *Bourelle E., Dougiade J., Metrot A.* Electrochemical Exfoliation of Graphite in Trifluoroacetic Media // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1994. V. 244. P. 227–232. DOI: 10.1080/10587259408050109.
40. *Bourelle E., Claude-Montigny B., Metrot A.* Electrochemical Exfoliation of HOPG in Formic — Sulfuric Acid Mixtures // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1998. V. 310. P. 321–326. DOI: 10.1080/10587259808045356.
41. *Liu N., Luo F., Wu H., Liu Y., Zhang C., Chen J.* One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite // *Chen Adv. Funct. Mater*. 2008. V. 18. P. 1518–1525. DOI: 10.1002/adfm.200700797.
42. *Lu J., Yang J., Wang J., Lim A., Wang S., Loh K.P.* One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids // *ACS Nano*. 2009. V. 3. P. 2367–2375. DOI: 10.1021/nn900546b.
43. *Kuriganova A.B., Faddeev N.A., Leontyev I.N., Allix M., Rakhmatullin A., Smirnova N.V.* New Electrochemical Approach for the Synthesis of Pd-PdO/C Electrocatalyst and Application to Formic Acid Electrooxidation // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. P. 8390–8393. DOI: 10.1002/slct.201901628.
44. *Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Maslova O.A., Smirnova N.V.* Electrochemically synthesized Pt-based catalysts with different carbon supports for proton exchange membrane fuel cell applications // *Mendeleev Communications*. 2018. V. 28. P. 444–446. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.07.036.

45. Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Popov Y., Maslova O.A., Koval O.Y., Smirnova N.V. One-step Simultaneous Synthesis of Graphene and Pt Nanoparticles under the Action of Pulsed Alternating Current and Electrochemical Performance of Pt/Graphene // *Chemistry Select.* 2017. V. 2. P. 6979–6983. DOI: 10.1002/slct.201701186.
46. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B., Smirnova N. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells // *Applied Catalysis A, General.* 2012. V.431–432. P. 120–125. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.04.025.
47. Feng J., Chen D., Sediq A.S., Romeijn S., Tichelaar F.D., Jiskoot W., Yang J., Koper M.T.M. Cathodic Corrosion of a Bulk Wire to Nonaggregated Functional Nanocrystals and Nanoalloys // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2018. V. 10. P. 9532–9540. DOI: 10.1021/acsami.7b18105.
48. Guo M., Wei L., Qu Y., Zeng F., Yuan C. One-step electrochemical exfoliation of nanoparticles-assembled NiO nanosheets for non-enzymatic glucose biosensor // *Materials Letters.* 2018. V. 213. P. 174–177. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.11.049.
49. Zeng F., Sun Z., Sang X., Diamond D., Lau K.T., Liu X., Su D.S. In Situ One-Step Electrochemical Preparation of Graphene Oxide Nanosheet-Modified Electrodes for Biosensors // *ChemSusChem.* 2011. V. 4. P. 1587–1591. DOI: 10.1002/cssc.201100319.
50. Su C-Y., Lu A-Y., Xu Y., Chen F-R., Khlobystov A.N., Li L-J. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation // *ACS NANO.* 2011. V. 5. P. 2332–2339. DOI: 10.1021/nn200025p.
51. Mao X., Zhu L., Liu H., Chen H., Ju P., Li W. Synthesis of graphene via electrochemical exfoliation in different electrolytes for direct electrodeposition of a Cu/graphene composite coating // *RSC.* 2019. V. 9. P. 35524–35531. DOI: 10.1039/c9ra06541e.
52. Lim S., Han J.H., Kang H.W., Lee J.U., Lee W. Preparation of electrochemically exfoliated graphene sheets using DC switching voltages // *Carbon Letters.* 2019. DOI: 10.1007/s42823-019-00110-3.
53. Rodriguez R.D., Khalelov A., Postnikov P.S., Lipovka A., Dorozhko E., Amin I., Murastov G.V., Chen J-J., Sheng W., Trusova M.E., Chehimif M.M., Sheremet E. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics // *Mater. Horiz.* 2020. V. 7. P. 1030–1041. DOI: 10.1039/c9mh01950b.
54. Poyato R., Verdugo R., Muñoz-Ferreiro C., Gallardo-López Á. Electrochemically Exfoliated Graphene-Like Nanosheets for Use in Ceramic Nanocomposites // *Materials* 2020. V. 13.: 2656. DOI:10.3390/ma13112656.
55. Goodarzi M., Pircheraghi G., Ali Khonakdar H. Tailoring the graphene polarity through the facile and one-step electrochemical exfoliation in low concentration of exfoliation agents // *FlatChem.* 2020. 22.: 100181. DOI:10.1016/j.flatc.2020.100181.
56. Dang M.N., Nguyen H. T., Nguyen T.V., Thu T.V., Le H., Akabori M., Ito N., Nguyen H.Y., Le T.L., Nguyen T.H., Nguyen V.T., Phan N.H. One-pot synthesis of manganese oxide/graphene composites via plasma-enhanced electrochemical exfoliation process for supercapacitors // *Nanotechnology.* 2020. V. 31.: 345401. DOI: 10.1088/1361-6528/ab8fe5.
57. Parvez K., Wu Z-S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6083–6091. DOI: 10.1021/ja5017156.
58. Hamra A.A.B., Lim H.N., Chee W.K., Huang. N.M. Electro-exfoliating graphene from graphite for direct fabrication of supercapacitor // *Applied Surface Science.* 2016. V. 360. P. 213–223. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.11.006.
59. Eredia M., Bertolazzi S., Leydecker T., El Garah M., Janica I., Melinte G., Cielinski A., Samori P. Morphology and Electronic Properties of Electrochemically Exfo-

liated Graphene // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. P. 3347–3355. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b01301.

60. *Disa N.Md., Bakar S.A., Alfarisa S., Mohamed A., Isa I. Md., Kamari A., Hashim N., Mahmood M.R.* A Review: Synthesis Methods of Graphene and Its Application in Supercapacitor Devices // *Advanced Materials Research*. 2015. V. 1109. P. 40–44. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1109.40.

61. *Abdelkader A.M., Cooper A.J., Dryfe R.A.W., Kinloch I.A.* How to Get between the Sheets: A Review of Recent Works on the Electrochemical Exfoliation of Graphene Materials from Bulk Graphite // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 6944–6956. DOI: 10.1039/c4nr06942k.

62. *Li C., Xu Y-T. Zhao B., Jiang L., Chen S-G., Xu J-B., Fu X-Z., Sun R., Wong C-P.* Flexible graphene electrothermal films made from electrochemically exfoliated graphite // *J. Materials Science*. 2016. V. 51. P. 1043–1051. DOI: 10.1007/s10853-015-9434-x.

63. *Hofmann M., Chiang W.-Y., Nguyễn T.D., Hsieh Y.-P.* Controlling the properties of graphene produced by electrochemical exfoliation // *Nanotechnology*. 2015. V. 26.: 335607. DOI: 10.1088/0957-4484/26/33/335607.

64. *Sathyamoorthi S., Suryanarayanan V., Velayutham D.* Electrochemical exfoliation and in situ carboxylic functionalization of graphite in non-fluoro ionic liquid for supercapacitor application // *J. Solid State Electrochemistry*. 2014. V. 18. P. 2789–2796. DOI: 10.1007/s10008-014-2538-4.

65. *Munuera J.M., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Ayan-Varela M., Pagan A., Aznar-Cervantes S.D., Cenis J.L., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types // *Carbon*. 2015. V. 94. P. 729–739. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.07.053.

66. *Zabihi O., Ahmadi M., Li Q., Fakrhoseini M.S., Nia, Z.K., Arjmand M., Parvez K., Naebe M.* Simultaneous electrochemical-assisted exfoliation and in situ surface functionalization towards large-scale production of few-layer grapheme // *FlatChem*. 2019. V. 18.: 100132. DOI: 10.1016/j.flatc.2019.100132.

67. *Yang S., Ricciardulli A.G., Liu S., Dong R., Lohe M.R., Becker A., Squillaci M.A., Samor P., Müllen K., Feng X.* Ultrafast Delamination of Graphite into High-Quality Graphene Using Alternating Currents // *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. V. 56. P. 6669–6675. DOI: 10.1002/anie.201702076.

68. *Ossonon B.D., Bélanger D.* Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite // *Carbon*. 2017. V. 111. P. 83–93. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.09.063.

69. *Santana M.H.P., Faria L.A.D., Boodts J.F.C.* Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode // *Electrochimica Acta*. 2005. V. 50. P. 2017–2027. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.08.050.

70. *Hsieh C-T., Hsueh J-H.* Electrochemical exfoliation of graphene sheets from a natural graphite flask in the presence of sulfate ions at different temperatures // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 64826–64831. DOI: 10.1039/c6ra15447f.

71. *Li H., Zhu X., Ni J.* Inactivation of *Escherichia coli* in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte using boron-doped diamond anode // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 56. P.448–453. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.055.

72. *Rueffer M., Bejan D., Bunce N.J.* Graphite: An active or an inactive anode? // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 2246–2253. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.11.071.

73. *El-Deab M.S., Awad M.I., Mohammad A.M., Ohsaka T.* Enhanced water electrolysis: Electrocatalytic generation of oxygen gas at manganese oxide nanorods modified electrodes // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9.P. 2082–2087. DOI:10.1016/j.elecom.2007.06.011.

74. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman P.W., Rose A.B.* Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. P. 513–817.

75. *Lee C-Y., Mitchell D.R.G., Molino P., Fahyc A., Wallace G.G.* Tunable solution-processable anodic exfoliated graphene // *Adv. Funct. Mater.* 2019.: 1902171. DOI: 10.1002/adfm.201902171.

76. *Yang S., Bruller S., Wu Z.S., Liu Z.Y., Parvez K., Dong R.H., Richard F., Samori P., Feng X.L., Mullen K.* Organic Radical-Assisted Electrochemical Exfoliation for the Scalable Production of High-Quality Graphene // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 13927–13932. DOI: 10.1021/ja5b09000.

77. *Ejigu A., Le Fevre L.W., Fujisawa K., Terrones M., Forsyth A.J., Dryfe R.A.W.* Electrochemically Exfoliated Graphene Electrode for High-Performance Rechargeable Chloroaluminate and Dual-Ion Batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2019. V. 11. P. 23261–23270. DOI: 10.1021/acsami.9b06528.

78. *Sharief S.A., Susantyoko R.A., Alhashem M., Almheiri S.* Synthesis of few-layer graphene-like sheets from carbon-based powders via electrochemical exfoliation, using carbon black as an example // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 11004–11013. DOI 10.1007/s10853-017-1275-3.

79. *Ejigu A., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W.* Single Stage Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Functionalization of Graphene // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 710–721. DOI: 10.1021/acsami.6b12868.

80. *Huang X., Li S., Qi Z., Zhang W., Ye1 W., Fang Y.* Low defect concentration few-layer graphene using a two-step electrochemical exfoliation // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. P. 105602–105608. DOI: 10.1088/0957-4484/26/10/105602.

81. *Zhao M., Guo X.-Y., Ambacher O., Nebel C.E., Hoffmann R.* Electrochemical generation of hydrogenated graphene flakes // *Carbon.* 2015. V. 83. P. 128–135. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.11.033.

82. *Rao K.S., Senthilnathan J., Liu Y.-F., Yoshimura M.* Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite // *Scientific Reports.* 2014. V. 4.: 4237. DOI: 10.1038/srep04237.

83. *Parvez K., Li R., Puniredd S.R., Hernandez Y., Hinkel F., Wang S., Feng X., Müllen K.* Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics // *ACS NANO.* 2013. V. 7. P. 3598–3606. DOI: 10.1021/nn400576v.

84. *Marković Z.M., Budimir M.D., Kepić D.P., Holclajtner-Antunović I.D., Marinović-Cincović M.T., Dramićanin M.D., Spasojević V.D., Peruško D.B., Špitalský Z., Mičušik M., Pavlović V.B., Todorović-Marković B.M.* Semi-transparent, conductive thin films of electrochemical exfoliated graphene // *RSC Advances.* 2016. V. 6. 45. P. 39275–39283. DOI: 10.1039/c6ra04250c.

85. *Cooper A.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W.* Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations // *Carbon.* 2014. V. 66. P. 340–350. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.009.

86. *Sahoo K.S., Ray B.C., Mallik A.* Role of electrochemically in-house synthesized and functionalized graphene nano-fillers on the structural performance of epoxy matrix composites // *PhysChemChemPhys.* V. 2017. V. 19. P. 16219–16230. DOI: 10.1039/c7cp01615h.

87. *Chen C.-H., Yang S.-W., Chuang M.-C., Woon W.-Y., Su C.-Y.* Towards the continuous production of high crystallinity graphene via electrochemical exfoliation with molecular in situ encapsulation // *Nanoscale.* 2015. P. 7. P. 15362–15373. DOI:10.1039/c5nr03669k.

88. Feng X., Wang X., Cai W., Qiu S., Hu Y., Liew K.M. Studies on Synthesis of Electrochemically Exfoliated Functionalized Graphene and Polylactic Acid/Ferric Phytate Functionalized Graphene Nanocomposites as New Fire Hazard Suppression Materials // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. V. 8. P. 25552–25562. DOI: 10.1021/acssami.6b08373.
89. Kurys Ya.I., Ustavytska O.O., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Structure and electrochemical properties of multilayer graphene prepared by electrochemical exfoliation of graphite in presence of benzoate ions // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 36050. DOI: 10.1039/c6ra02619b.
90. Parveen N., Ansari M.O., Cho M.H. Simple route for gram synthesis of less defective few layered graphene and its electrochemical performance // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 44920–44927. DOI: 10.1039/c5ra06404j.
91. Hossain S.T., Wang R. Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition // Electrochimica Acta. 2016. V. 216. P. 253–260. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.09.022.
92. Xin G., Zhai Y., Zhang B., Song J., Zhang J., Wang Y., Zang J. Simultaneous electrochemical preparation and reduction of graphene with low oxygen content and its electrochemical properties for high-performance supercapacitors // J. Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31. P. 14128–14136. DOI: 10.1007/s10854-020-03967-7.
93. Wang J., Huang J., Yan R., Wang F., Cheng W., Guo Q., Wang J. Graphene microsheets from natural microcrystalline graphite minerals: scalable synthesis and unusual energy storage // J. Materials Chemistry A. 2015. V. 3. P. 3144–3150. DOI: 10.1039/c4ta06332e.
94. Zhou M., Tang J., Cheng Q., Xu G., Cui P., Qin L-C. Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 572. P. 61–65. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.013.
95. Munuera J.M., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Ayán-Varela M., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 2982–2998. DOI: 10.1039/c5nr06882g.
96. Najafabadi A.T., Gyenge E. Synergistic production of graphene microsheets by simultaneous anodic and cathodic electro-exfoliation of graphitic electrodes in aprotic ionic liquids // Carbon. 2015. V. 84. P. 449–459. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.12.041.
97. Liu J., Yang H., Zhen S.G., Poh C.K., Chaurasia A., Luo J., Wu X., Lee E.K., Sahoo N.G., Lin J., Shen Z. A Green Approach to the Synthesis of High-Quality Graphene Oxide Flakes via Electrochemical Exfoliation of Pencil Core // RSC Advances. 2013. V. 3. P. 11745–11750. DOI: 10.1039/C3RA41366G.
98. Cao J., He P., Mohammed M.A., Zhao X., Young R.J., Derby B., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W. Two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 17446–17456. DOI: 10.1021/jacs.7b08515.
99. Rao K.S., Sentilnathan J., Cho H.-W., Wu J.-J., Yoshimura M. Soft Processing of Graphene Nanosheets by Glycine-Bisulfate Ionic-Complex-Assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite for Reduction Catalysis // Advanced Functional Materials. 2014. V. 25. P. 298–305. DOI: 10.1002/adfm.201402621.
100. Sahoo S.K., Mallik A. Synthesis and characterization of conductive few layered graphene nanosheets using an anionic electrochemical intercalation and exfoliation technique // J. Materials Chemistry. C. 2015. V. 3. P. 10870–10878. DOI: 10.1039/c5tc01893e.
101. Sahoo S.K., Mallik A. Simple, Fast and Cost-Effective Electrochemical Synthesis of Few Layer Graphene Nanosheets // NANO. 2015. V. 10.: 1550019. DOI: 10.1142/S1793292015500198.

102. *Gurzeda B., Florczak P., Kempinski M., Peplinska B., Krawczyk P., Jurga S.* Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid // *Carbon* 2016. V. 100. P. 540–545. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.044 0008-6223.
103. *Liu Z., Wu Z.-S., Yang S., Dong R., Feng X., Müllen K.* Ultraflexible In-Plane Micro-Supercapacitors by Direct Printing of Solution-Processable Electrochemically Exfoliated Graphene // *Advanced Materials*. 2016. V. 28. P. 2217–2222. DOI: 10.1002/adma.201505304.
104. *Ambrosi A., Pumera M.* Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications // *Chemistry - A European J.* 2015. V. 22. P. 153–159. DOI: 10.1002/chem.201503110.
105. *Sahoo S.K., Behera A.K., Chandran R., Mallik A.* Industrial scale synthesis of few-layer graphene nanosheets (FLGNSs): an exploration of electrochemical exfoliation approach. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2020 V. 50. P. 673–688. DOI:10.1007/s10800-020-01422-3.
106. *Kakaei K., Hasanpour K.* Synthesis of graphene oxide nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite in cetyltrimethylammonium bromide and its application for oxygen reduction // *J. Materials Chemistry A*. 2014. V. 2. P. 15428–15436. DOI: 10.1039/c4ta03026e.
107. *Kumar P.M.K., Nidhi M., Srivastava C.* Electrochemical Exfoliation of Graphite for Producing Graphene Using Tetrasodium Pyrophosphate // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 24846-24852. DOI: 10.1039/c5ra01304f.
108. *Joo E.H., Kuila T., Kim N.H., Lee J.H., Kim S.A., Park E.G., Lee U.H.* Electrochemically Preparation of Functionalized Graphene using Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 747. P. 246–249. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.747.246.
109. *Alanyalioglu M., Segura J.J., Oro-Sole J., Casan-Pastor N.* The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 142–152. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.064.
110. *Lee S-H., Seung-Deok S., Park K-S., Shim H-W., Kim D-W.* Synthesis of graphene nanosheets by the electrolytic exfoliation of graphite and their direct assembly for lithium ion battery anodes // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 135. P. 309–316. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.04.043.
111. *Li P., Bae S., Zan Q.-Y., Kim N.-H., Lee J.-H.* One-step process for the exfoliation and surface modification of graphene by electrochemical method // *Advanced Materials Research*. 2010. V. 123–125. P. 743–746. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.123-125.743.
112. *Khanra P., Lee C.-N., Kuila T., Kim N.H., Park M.J., Lee J.H.* 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane-assisted one-step electrochemical exfoliation of graphite and its performance as an electrode material // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 4864–4873. DOI: 10.1039/c3nr05307e.
113. *Kakaei K., Ostadi Z.* Nickel nanoparticles coated on the exfoliated graphene layer as an efficient and stable catalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution in alkaline media. *Materials Research Express*. 2020. V. 7.: 055504. DOI: 10.1088/2053-1591/ab8c70.
114. *Jamaluddin N.A., Mohamed A., Abu Bakar S., Ardyani T., Sagisaka M., Suhara S., Mamat M.H., Ahmad M.K., King S.M., Rogers S.E., Highly E.J.* Branched Triple-chain Surfactant-mediated Electrochemical Exfoliation of Graphite to Obtain Graphene Oxide: Colloidal Behaviour and Application in Water Treatment // *PhysChemChemPhys*. 2020. V. 22. Issue: 22. P. 12732–12744. DOI: 10.1039/d0cp01243b.
115. *Wang G., Wang B., Park J., Wang Y., Sun B., Yao J.* Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 3242–3246. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.040.

116. *Bratkov I.V., Yudina T.F., Melnikov A.G., Bratkov A.V.* Investigation of process of electrochemical graphite delamination // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. P. 96–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.5884.
117. *Khanra P., Kuila T., Bae S.H., Kim N.H., Lee J.H.* Electrochemically exfoliated graphene using 9-anthracene carboxylic acid for supercapacitor application // *J. Materials Chemistry.* 2012. V. 22. P. 24403–24410. DOI: 10.1039/c2jm34838a.
118. *Zhang Y., Xu Y.* Simultaneous Electrochemical Dual-Electrode Exfoliation of Graphite toward Scalable Production of High-Quality Graphene // *Advanced Functional Materials.* 2019.: 1902171. DOI: 10.1002/adfm.201902171.
119. *García-Dalí S., Paredes J.I., Munuera J.M., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D.* An aqueous cathodic delamination route towards high quality graphene flakes for oil sorption and electrochemical charge storage applications // *Chemical Engineering J.* 2019. V. 372. P. 1226–1239. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.201.
120. *Tiwari S.K., Huczko A., Oraon R., De Adhikari A., Nayak G.C.* Facile electrochemical synthesis of few layered graphene from discharged battery electrode and its application for energy storage // *Arabian Journal Chemistry.* 2017. V. 10. P. 556–565. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.08.016.
121. *Liu J., Notarianni M., Will G., Tiong V.T., Wang H., Motta N.* Electrochemically Exfoliated Graphene for Electrode Films: Effect of Graphene Flake Thickness on the Sheet Resistance and Capacitive Properties // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 13307–13314. DOI: 10.1021/la403159n.
122. *Gee C.-M., Tseng C.-C., Wu F.-Y., Chang H.-P., Li L.-J., Hsieh Y.-P., Lin C.-Te., Chen J.-C.* Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces // *Displays.* 2013. V. 34. P. 315–319. DOI: 10.1016/j.displa.2012.11.002.
123. *Wang J., Manga K.K., Bao Q., Loh K.P.* High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 8888–8891. DOI: 10.1021/ja203725d.
124. *Xia Z.Y., Giambastiani G., Christodoulou C., Nardi M.V., Koch N., Treossi E., Bellani V., Pezzini S., Corticelli F., Morandi V., Zanelli A., Palermo V.* Synergic Exfoliation of Graphene with Organic Molecules and Inorganic Ions for the Electrochemical Production of Flexible Electrodes // *CHEMPLUSCHEM.* 2014. V. 79. P. 439–446. DOI: 10.1002/cplu.201300375.
125. *Shinde D.B., Brenker J., Easton C.D., Tabor R.F., Neild A., Shear M.M.* Assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite to Graphene // *Langmuir.* V. 32. P. 3552–3559. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04209.
126. *Morales G.M., Schifani P., Ellis G., Ballesteros C., Martinez G., Barbero C., Salvagione H.J.* High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite // *Carbon.* 2011. V. 49. P. 2809–2816. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.008.
127. *Zhong Y.L., Swager T.M.* Enhanced Electrochemical Expansion of Graphite for in Situ Electrochemical Functionalization // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 17896–17899. DOI: 10.1021/ja309023f.
128. *Song Y., Liu T.-Y., Xu G.-L., Feng D.-Y., Yao B., Kou T.-Y., Li X.-X., Li Y.* Tri-layered Graphite Foil for Electrochemical Capacitors // *J. Materials Chemistry A.* 2016. V. 4. P. 7683–7688. DOI: 10.1039/c6ta02075e.
129. *Wei D., Grande L., Chundi V., White R., Bower C., Andrew P., Ryhänen T.* Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 1239–1241. DOI: 10.1039/c2cc16859f.
130. *Tripathi P., Patel P.C.R., Dixit A., Singh A.P., Kumar P., Shaz M.A., Srivastava R., Gupta G., Dhawan S.K., Gupta B.K., Srivastava O.N.* High yield synthesis of electro-

lyte heating assisted electrochemically exfoliated graphene for electromagnetic interference shielding applications // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 19074–19081. DOI: 10.1039/c4ra17230b.

131. Nagyte V., Kelly D.J., Felten A., Picardi G., Shin Y.Y., Alieva A., Worsley R.E., Parvez K., Dehm S., Krupke R., Haigh S.J., Oikonomou A., Pollard A.J., Casiraghi C. Raman Fingerprints of Graphene Produced by Anodic Electrochemical Exfoliation // Nano Lett. 2020. V. 20. P. 3411–3419. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c00332.

132. Singh V.V., Gupta G., Batra A., Nigam A.K., Boopathi M., Gutch P.K., Tripathi B.K., Srivastava A., Samuel M., Agarwal G.S., Singh B., Vijayaraghavan R. Greener Electrochemical Synthesis of High Quality Graphene Nanosheets Directly from Pencil and its SPR Sensing Application // Advanced Functional Materials. 2012. V. 22. P. 2352–2362. DOI: 10.1002/adfm.201102525.

133. Lee S.-K., Chang D., Kim, S.W. Gas sensors based on carbon nanoflake/tin oxide composites for ammonia detection // J. Hazardous Materials. 2014. V. 268. P. 110–114. DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.12.049.

134. Van Heerden X., Badenhorst H. The influence of three different intercalation techniques on the microstructure of exfoliated graphite // Carbon. 2015. V. 88. P. 173–184. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.006.

135. Wu L., Li W., Li P., Liao S., Qiu S., Chen M., Guo Y., Li Qi., Zhu C., Liu L. Powder, Paper and Foam of Few-Layer Graphene Prepared in High Yield by Electrochemical Intercalation Exfoliation of Expanded Graphite // SMALL. 2014. V. 10. P. 1421–1429. DOI: 10.1002/smll.201302730.

136. Chen D., Wang F., Li Y., Wang W.-W., Huang T.-X., Li J.-F., Novoselov K.S., Tian Z.-Q., Zhan D. Programmed Electrochemical Exfoliation of Graphite to High Quality Graphene // Chemical Communications. 2019. V. 55. P. 3379–3382. DOI: 10.1039/c9cc00393b.

137. Liu J., Poh C.K., Zhan D., Lai L., Lim S.H., Wang L., Liu X., Sahoo N.G., Li C., Shena Z., Li J. Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 377–386. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.11.003.

138. Achee T.C., Sun W., Hope J.T., Quitzau S.G., Sweeney C.B., Shah S.A., Habib T., Green M.J. High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation // Scientific Reports. 2018. V. 8.: 14525. DOI: 10.1038/s41598-018-32741-3.

139. Wang H., Wei C., Zhu K., Zhang Y., Gong C., Guo J., Zhang J., Yu L., Zhang J. Preparation of Graphene Sheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Confined Space and Their Application in Transparent Conductive Films // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. V. 9. P. 34456–34466. DOI: 10.1021/acsami.7b09891.

140. Zhou Q., Lu Y., Xu H. High-yield production of high-quality graphene by novel electrochemical exfoliation at air-electrolyte interface // Materials Letters. 2019. V. 235. P. 153–156. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.10.016.

141. Cui A.-L., Feng G.-X., Zhao Y.-F., Kou H.-Z., Li H., Zhu G.-H., Hwang H.-S., Oh H.-C., Kwon Y.-J., Lee D.-C. Synthesis and separation of mellitic acid and graphite oxide colloid through electrochemical oxidation of graphite in deionized water // Electrochemistry Communications. 2009. V. 11. P. 409–412. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.12.003.

142. Aksoy C., Anakli D. Synthesis of Graphene Oxide Through Ultrasonic Assisted Electrochemical Exfoliation // Open Chemistry. 2019. V. 17. P. 581–586. DOI: 10.1515/chem-2019-0062.

143. Zhang Y., Xua Y., Zhua J., Li L., Du X., Sun X. Electrochemically Exfoliated High-yield Graphene in Ambient Temperature Molten Salts and Its Application for Flex-

ible Solid-State Supercapacitors // *Carbon*. 2018. V. 127. P. 392–403. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.11.002.

144. *Jamaluddin A., Umesh B., Chen F., Chang J-K., Su C-Y.* Facile synthesis of core-shell structured Si@graphene balls as a high-performance anode for lithium-ion batteries // *Nanoscale*. 2020. V. 12. P. 9616–9627. DOI: 10.1039/D0NR01346C.

145. *Barberio M., Antici P.* Laser-Plasma Driven Synthesis of Carbon-Based Nanomaterials // *Scientific Reports*. 2017. V. 7.: 12009. DOI: 10.1038/s41598-017-12243-4.

146. *Hu L., Peng X., Li Y., Wang L., Huo K., Lee L.Y.S., Wong K.Y., Chu P.K.* Direct anodic exfoliation of graphite onto high-density aligned graphene for large capacity supercapacitors // *Nano Energy*. 2017. V. 34. P. 515–523. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.03.007.

147. *Tamgadge R.M., Shukla A.A.* pH-dependent partial electrochemical exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite for high areal capacitance electric double layer capacitor electrode // *Electrochimica Acta*. 2019.: 134933. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134933.

148. *Komarova N.S., Krivenko A.G., Stenina E.V., Sviridova L.N., Mironovich K.V., Shulga Y.M. Krivchenko V.A.* Enhancement of the Carbon Nanowall Film Capacitance. Electron Transfer Kinetics on Functionalized Surfaces // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 7129–7137. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00391.

149. *Krivenko A.G., Manzhos R.A., Komarova N.S., Kotkin A.S., Kabachkov E.N., Shul'ga Yu.M.* Comparative Study of Graphite and the Products of Its Electrochemical Exfoliation // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2018. V. 54. P. S32–S41. DOI: 10.1134/S1023193518110058.

150. *Mir A., Shukla A.* Bilayer-rich graphene suspension from electrochemical exfoliation of graphite // *Materials & Design*. 2018. V. 156. P. 62–70. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.06.035.

151. *Mir A., Shukla A.* Electrochemical exfoliation of graphite to stage-III graphite bisulfate flakes in low concentration sulfuric acid solution: A novel synthesis route to completely trilayer graphene suspension // *Applied Surface Science*. 2018. V. 443. P. 157–166. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.284.

152. *Gu S.-Y., Hsieh C.-T., Yuan J.-Y., Hsueh J.-H., Gandomi Y.A.* Amino-functionalization of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation technique // *Diamond and Related Materials*. 2018. V. 87. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.05.014.

153. *Sharif F., Zeraati A.S., Ganjeh-Anzabi P., Yasri N., Perez-Page M., Holmes S.M., Sundararaj U., Trifkovic M., Roberts E.P.L.* Synthesis of a high-temperature stable electrochemically exfoliated graphene // *Carbon*. 2019. V. 157. P. 681–692. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.10.042.

154. *Yang Y., Lu F., Zhou Z., Song W., Chen Q., Ji X.* Electrochemically Cathodic Exfoliation of Graphene Sheets in Room Temperature Ionic Liquids N-Butyl, methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Their Electrochemical Properties // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 113. P. 9–16. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.031.

155. *Chuang C-H., Su C-Y., Hsu K-T., Chen C-H., Huang C-H., Chud C-W., Liu W-R.* A green, simple and cost-effective approach to synthesize high quality graphene by electrochemical exfoliation via process optimization // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 54762–54768. DOI: 10.1039/c5ra07710a.

156. *Güzel T.* Investigation of the usability of nitric acid electrolyte in graphene production by electrochemical method // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. 1–8. DOI:10.1080/1536383x.2020.1825389.

157. *Lee H., Choi J.I., Park J., Jang S.S., Lee S.W.* Role of anions on electrochemical exfoliation of graphite into graphene in aqueous acids // *Carbon*. 2020. V. 167 P. 816-825. DOI:10.1016/j.carbon.2020.06.044.

158. *Li L., Zhang D., Deng J., Fang J., Gou Y.* Review—Preparation and Application of Graphene-Based Hybrid Materials through Electrochemical Exfoliation // *Journal of The Electrochemical Society*. 2020. V. 167.: 086511. DOI:10.1149/1945-7111/ab933b.
159. *Ma H., Shen Z.* Exfoliation of graphene nanosheets in aqueous media // *Ceramics International*. 2020. V. 46. P. 21873–21887. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.314.
160. *Kirchner E.-M., Hirsch T.* Recent developments in carbon-based two-dimensional materials: synthesis and modification aspects for electrochemical sensors. // *Microchimica Acta*. 2020. V. 187.: 441. DOI: 10.1007/s00604-020-04415-3.
161. *Lin L. & Wang Q.* Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. V. 35. P. 925–962. DOI: 10.1007/s11090-015-9640-y.
162. *Richmonds C., Witzke M., Bartling B., Lee S.W., Wainright J., Liu C.-C., Sankaran R.M.* Electron-Transfer Reactions at the Plasma–Liquid Interface // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 17582–17585. DOI: 10.1021/ja207547b.
163. *Kirkpatrick M.J., Locke B.R.* Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. V. 44. P. 4243–4248. DOI: 10.1021/ie048807d.
164. *Yui H., Someya Y., Kusama Y., Kanno K., Banno M.* Atmospheric discharge plasma in aqueous solution: Importance of the generation of water vapor bubbles for plasma onset and physicochemical evolution // *J. Applied Physics*. 2018. V. 124.: 103301. DOI: 10.1063/1.5040314.
165. *Zhang Y.F., Jin X.Y., Wang Y., Yu Y.G., Liu G.J., Zhang Z.B., Xue W.B.* Effects of experimental parameters on phenol degradation by cathodic microarc plasma electrolysis // *Separation and Purification Technology*. V. 201. P. 179–185. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.02.054.
166. *Hagino T., Kondo H., Ishikawa K., Kano H., Sekine M., Hori M.* Ultrahigh-Speed Synthesis of Nanographene Using Alcohol In-Liquid Plasma // *Applied Physics Express*. 2012. V. 5.: 035101. DOI: 10.1143/apex.5.035101.
167. *Amano T., Kondo H., Ishikawa K., Tsutsumi T., Takeda K., Hiramatsu M., Sekine M., Hori M.* Rapid growth of micron-sized graphene flakes using in-liquid plasma employing iron phthalocyanine-added ethanol // *Applied Physics Express*. 2017. V. 11.: 015102. DOI: 10.7567/apex.11.015102.
168. *Patel J., Němcová L., Maguire P., Graham W.G., Mariotti D.* Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry // *Nanotechnology*. 2013. V. 24.: 245604. DOI: 10.1088/0957-4484/24/24/245604.
169. *Mariotti D., Patel J., Švrček V., Maguire P.* Plasma-Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering // *Plasma Processes and Polymers*. 2012. V. 9. P. 1074–1085. DOI: 10.1002/ppap.201200007.
170. *Amano T., Kondo H., Takeda K., Ishikawa K., Hiramatsu M., Sekine M., Hori M.* Oxygen reduction reaction properties of nitrogen-incorporated nanographenes synthesized using in-liquid plasma from mixture of ethanol and iron phthalocyanine // *Japanese J. Applied Physics*. 2018. V. 57.: 040303. DOI: 10.7567/JJAP.57.040303.
171. *Li O.L., Chiba S., Wad Y., Panomsuwan G., Ishizaki T.* Synthesis of graphitic-N and amino-N in nitrogen-doped carbon via solution plasma process and exploration of their synergic effect for advanced oxygen reduction reaction // *J. Materials Chemistry A*. 2017. V. 5. P. 2073–2082. DOI: 10.1039/C6TA08962C.
172. *Shi J., Hua X., Zhang J., Tang W., Li H., Shen X., Saito N.* One-step facile synthesis of Pd nanoclusters supported on carbon and their electrochemical property // *Progress in Natural Science-materials International*. 2014. V. 24. P. 593–598. DOI: 10.1016/j.pnsc.2014.10.011.

173. Saito N., Bratescu M.A., Hashimi K. Solution plasma: A new reaction field for nanomaterials synthesis // *Japanese J. Applied Physics*. 2018. P. 57.: 0102A4. DOI: 10.7567/JJAP.57.0102A4.
174. Hieda J., Saito N., Takai O. Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution // *J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 2008. V. 26. P. 854–856. DOI: 10.1116/1.2919139.
175. Huang X., Li Y., Zhong X. Effect of experimental conditions on size control of Au nanoparticles synthesized by atmospheric microplasma electrochemistry // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9.: 572. DOI: 10.1186/1556-276x-9-572.
176. Morishita T., Ueno T., Panomsuwan G., Hieda J., Yoshida A., Bratescu M.A., Saito N. Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes // *Scientific Reports*. 2016. V. 6.: 36880. DOI: 10.1038/srep36880.
177. Belkin P.N., Kusmanov S.A. Plasma electrolytic hardening of steels: Review // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. V. 52. P. 531. DOI: 10.3103/S106837551606003X.
178. Belkin P.N., Yerokhin A., Kusmanov S.A. Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 307. P. 1194–1218. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.027.
179. Lin A.-D., Kung C.-L., Cao Y.-Q., Hsu C.-M., Chen C.-Y. Stainless Steel Surface Coating with Nanocrystalline Ag Film by Plasma Electrolysis Technology // *Coatings*. 2018. V. 8.: 222. DOI: 10.3390/coatings8060222.
180. Parfenov E., Yerokhin A., Nevyantseva R., Gorbatkov M., Liang C.J., Matthews A. Towards smart electrolytic plasma technologies: an overview of methodological approaches to process modeling // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 269. P. 2–22. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.019.
181. Lin L., Wang Q. Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. V. 35. P. 925–962. DOI: 10.1007/s11090-015-9640-y.
182. Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.G.E., Graham W.G., Graves D.B., Hofman-Caris R.C.H.M., Maric D., Reid J.P., Ceriani E., Fernandez-Rivas D., Foster J.E., Garrick S.C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb J., Krcma F., Lukes P., Machala Z., Marinov I., Mariotti D., Mededovic-Thagard S., Minakata D., Neyts E.C., Pawlat J., Petrovic Z.Lj., Pflieger R., Reuter S., Schram D.C., Schröter S., Shiraiwa M., Tarabová B., Tsai P.A., Verlet J.R.R., Von Woedtke T., Wilson K.R., Yasui K., Zvereva G. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25.: 053002. DOI: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.
183. Yu F., Liu M., Ma C., Di L., Dai B., Zhang L. A Review on the Promising Plasma-Assisted Preparation of Electrocatalysts // *Nanomaterial*. 2019. V. 9.: 1436. DOI: 10.3390/nano9101436.
184. Gubkin J. Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung // *Annalen Der Physik Und Chemie*. 1887. V. 268. P. 114–115. DOI: 10.1002/andp.18872680909.
185. Thanh D.V., Chen H.-C., Li L.-J., Chu C.-W., Wei K.-H. Plasma electrolysis allows the facile and efficient production of graphite oxide from recycled graphite // *RSC Advances*. 2013. V. 3.: 17402. DOI: 10.1039/c3ra43084g.
186. Thanh D.V., Oanh P.P., Huong D.T., Le P.H. Ultrasonic-assisted cathodic electrochemical discharge for grapheme synthesis // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. V. 34. P. 978–983. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.07.025.
187. Van Thanh D., Li L.-J., Chu C.-W., Yen P.-J., Wei K.-H. Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets // *RSC Advances*. 2014. V. 4.: 6946. DOI: 10.1039/c3ra46807k.

188. Li Y., Chen Q., Xu K., Kaneko T., Hatakeyama R. Synthesis of graphene nanosheets from petroleum asphalt by pulsed arc discharge in water // *Chemical Engineering J.* 2013. V. 215–216. P. 45–49. DOI:10.1016/j.cej.2012.09.123.
189. Lee H., Bratescu M.A., Ueno T., Saito N. Solution plasma exfoliation of graphene flakes from graphite electrodes // *RSC Advances.* 2014. V. 4. P. 51758–51765. DOI:10.1039/c4ra03253e.
190. Meyer-Plath A., Beckert F., Tölle F.J., Sturm H., Mühlhaupt R. Stable aqueous dispersions of functionalized multi-layer graphene by pulsed underwater plasma exfoliation of graphite // *J. Physics D: Applied Physics.* 2015. V. 49.: 045301. DOI: 10.1088/0022-3727/49/4/045301.
191. Segundo E.H., Fontana L.C., Recco A.A.C., Scholtz J.S., Vomstein N.M.A., Becker D. Graphene nanosheets obtained through graphite powder exfoliation in pulsed underwater electrical discharge // *Materials Chemistry and Physics.* 2018. V. 217. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.06.036.
192. Yen P.-J., Sahoo S.K., Chiang Y.-C., Huang S.-Y., Wu C.-W., Hsu Y.-C., Wei K.-H. Using Different Ions to Tune Graphene Stack Structures from Sheet- to Onion-Like During Plasma Exfoliation, with Supercapacitor Applications // *Nanoscale Research Letters.* 2019. V. 14.: 141. DOI: 10.1186/s11671-019-2963-5.
193. Yen P.-J., Ting C.-C., Chiu Y.-C., Tseng T.-Y., Hsu Y.-J., Wua W.-W. and Wei K.-H. Facile production of graphene nanosheets comprising nitrogen-doping through in situ cathodic plasma formation during electrochemical exfoliation // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 2597–2602. DOI: 10.1039/c6tc03128e.
194. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P. Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses // *Instrumentation Science & Technology.* 2019. V. 47. P. 535–544. DOI: 10.1080/10739149.2019.1607750.
195. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S. Plasma-Assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite in the Pulsed Mode // *High Energy Chemistry.* 2018. V. 52. P. 272–273. DOI: 10.1134/S0018143918030074.
196. Backhurst J.R., Coulson J.M., Goodridge F., Plimley R.E., Fleischmann M.A. Preliminary Investigation of Fluidized Bed Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1969 V. 116. P. 1600–1607. DOI: 10.1149/1.2411628.
197. Bradley J.-C., Crawford J., Ernazarova K., McGee M., Stephens S.G. Wire formation on circuit boards using spatially coupled bipolar electrochemistry // *Adv. Matter.* 1997. V. 9. P. 1168–1171. DOI: 10.1002/adma.19970091509.
198. Ivanova N.D., Gerasimchuk A.I., Vlasenko N.E. Kinetics of Copper(II) electro-deposition from dilute electrolytes with a bipolar electrode // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. P. 1079–1081. DOI: 10.1023/A:1020799810065.
199. Koefoed L., Shimizu K., Pedersen S.U., Daasbjerg K., Kuhn A., Zigah D. // One-Step Preparation of Bifunctionalized Surfaces by Bipolar Electrografting // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 3882–3887. DOI: 10.1039/C5RA20156J.
200. Fosdick S.E., Knust K.N., Scida K., Crooks R.M. Bipolar Electrochemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013 V. 52. P. 2–21 DOI: 10.1002/anie.201300947.
201. Loget G., Kuhn A. Bipolar electrochemistry in the nanosciences // *Electrochemistry* 2013. V. 11. P. 71–103 DOI: 10.1039/9781849734820-00071.
202. Bjerglund E.T., Kristensen M.E.P., Stambula S., Botton G.A., Pedersen S.U., Daasbjerg K. Efficient Graphene Production by Combined Bipolar Electrochemical Intercalation and High-Shear Exfoliation // *ACS Omega.* 2017. V. 2. P. 6492–6499. DOI: 10.1021/acsomega.7b01057.
203. Hashimoto H., Muramatsu Y., Nishina Y., Asoh H. Bipolar anodic electrochemical exfoliation of graphite powders // *Electrochemistry Communications.* 2019. V. 104.: 106475. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.06.001.

204. *Khakpour I., Baboukani A.R., Allagui A., Wang C.* Bipolar Exfoliation and in Situ Deposition of High-Quality Graphene for Supercapacitor Application // *ACS Applied Energy Materials*. 2019. V. 27. P. 4813–4820. DOI: 10.1021/acsaem.9b00479.
205. *Krivchenko V.A., Evlashin S.A., Mironovich K.V., Verbitskiy N.I., Nefedov A., Wöll C., Kozmenkova A.Y., Suetin N.V., Svyakhovskiy S.E., Vyalikh D.V.* Carbon nanowalls: the next step for physical manifestation of the black body coating // *Sci. Reports*. 2013. V. 3.: 3328. DOI: 10.1038/srep03328.
206. *Petrii O.A.* Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. P. 159–193. DOI: 10.1070/RCR4438.
207. *Gamler J.T.L., Ashberry H.M., Skrabalak S.E., Koczkur K.M.* Random alloyed versus intermetallic nanoparticles: A comparison of electrocatalytic performance // *Advances Mater.* 2018. V. 30.: 1801563. DOI: 10.1002/adma.201801563.
208. *Shao Q., Li F., Chen Y., Huang X.* The advanced designs of high-performance platinum-based electrocatalysts: recent progresses and challenges // *Advances Mater Interfaces*. 2018. V. 5.: 1800486. DOI: 10.1002/admi.201800486.
209. *Ercolano G., Cavaliere S., Rozière J., Jones D.J.* Recent developments in electrocatalyst design thriving noble metals in fuel cells // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2018. V. 9. P. 271–277. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.05.019.
210. *Nørskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J.R., Bligaard T., Jónsson H.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 17886–17892. DOI: 10.1021/jp047349j.
211. *Greeley J., Stephens I.E.L., Bondarenko A.S., Johansson T.P., Hansen H.A., Jaramillo T.F., Rossmeisl J., Chorkendorff I., Nørskov J.K.* Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts // *Nature Chemistry*. 2009. V. 1. P. 552–556. DOI: 10.1038/nchem.367.
212. *Darab M., Barnett A.O., Lindbergh G., Thomassen M.S., Sunde S.* The influence of catalyst layer thickness on the performance and degradation of PEM fuel cell cathodes with constant catalyst loading // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 232 P. 505–516. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.101.
213. *Yan X., Jia Y., & Yao X.* Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction // *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47. P. 7628–7658. DOI: 10.1039/c7cs00690j.
214. *Dai L., Xue Y., Qu L., Choi H.-J., Baek J.-B.* Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 4823–4892. DOI: 10.1021/cr5003563.
215. *Lu X., Zhao C.* Controlled electrochemical intercalation, exfoliation and in situ nitrogen doping of graphite in nitrate-based protic ionic liquids // *PhysChemChemPhys*. 2013. V. 15. P. 20005–20009. DOI: 10.1039/C3CP53917B.
216. *Gondosiswanto R., Lu X., Zhao C.* Preparation of metal-free nitrogen-doped graphene via direct electrochemical exfoliation of graphite in ammonium nitrate // *Australian J. Chem.* 2015. V. 68. P. 830–835. DOI: 10.1071/CH14447.
217. *Lou F., Buan M.E.M., Muthuswamy N., Walmsley J.C., Rønning M., Chen D.* One-step electrochemical synthesis of tunable nitrogen-doped grapheme // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V.4. P. 1233–1243. DOI:10.1039/C5TA08038J.
218. *Chao L., Qin Y., Liu Y., Kong Y., Chu F.* Electrochemically exfoliating graphite into N-doped graphene and its use as a high efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *J. Solid State Electrochemistry*. 2016. V. 21. P. 1287–1295. DOI:10.1007/s10008-016-3480-4.
219. *Liu F., Niu F., Chen T., Han J., Liu Z., Yang W., Xu Y., Liu J.* One-step electrochemical strategy for in-situ synthesis of S,N-codoped graphene as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction // *Carbon*. 2018. V. 134. P. 316–325. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.007.

220. *Komba N., Wei Q., Zhang G., Rosei F., Sun S.* Controlled synthesis of graphene via electrochemical route and its use as efficient metal-free catalyst for oxygen reduction // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 243. P. 373–380. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.070.

221. *Lee S., Saito N.* Enhancement of nitrogen self-doped nanocarbons electrocatalyst via tune-up solution plasma synthesis // *RSC Advances*. 2018. V. 8. P. 35503–35511. DOI: 10.1039/c8ra06614k.

222. *Parvez K., Rincón R.A., Weber N-E., Cha K.C., Venkataraman S.S.* One-step electrochemical synthesis of nitrogen and sulfur co-doped, high-quality graphene oxide // *Chem. Communications*. 2016. V. 52. P. 5714–5717. DOI: 10.1039/c6cc01250g.

223. *Wu Y., Nagata S., Nabae Y.* Genuine four-electron oxygen reduction over precious-metal-free catalyst in alkaline media // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 319. P. 382–389. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.174.

224. *Punckt C., Pope M.A., Aksay I.A.* High Selectivity of Porous Graphene Electrodes Solely Due to Transport and Pore Depletion Effects // *J. Physical Chemistry C*. 2014. V. 118. P. 22635–22642. DOI: 10.1021/jp507238u.

225. *Muthukrishnan A., Nabae Y.* Estimation of the Inherent Kinetic Parameters for Oxygen Reduction over a Pt-Free Cathode Catalyst by Resolving the Quasi-Four-Electron Reduction // *J. Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. P. 22515–22525. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07905.

226. *Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O.* Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions // *J. Chemical Physics*. 1966. V. 45. P. 4057–4059. DOI: 10.1063/1.1727457.

227. *Hsueh K.-L., Chin D.-T., Srinivasan S.* Electrode kinetics of oxygen reduction. *J. Electroanalytical Chemistry*. 1983. V. 153. P. 79–95. DOI: 10.1016/s0022-0728(83)80007-2.

228. *Mecheri B., Ficca V., de Oliveira C.A.C., D'Epifanio A., Placidi E., Arciprete F., Licoccia S.* Facile synthesis of graphene-phthalocyanine composites as oxygen reduction electrocatalysts in microbial fuel cells // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 237. P. 699–707. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.06.031.

229. *Xiao X., Zeng Y., Feng H., Xu K., Zhong G., Wu S., Wang C., Zhao W., Su W., Wei Z., Lu X.* Three-Dimensional Nitrogen-doped Graphene Frameworks from Electrochemical Exfoliation of Graphite as Efficient Supercapacitor Electrodes // *ChemNanoMat*. 2018. V. 4. P. 1–7. DOI: 10.1002/cnma.201800452.

230. *Han T.H., Parveen N., Ansari S.A., Shim J.H., Nguyen A.T.N., Cho M.H.* Electrochemically synthesized sulfur-doped graphene as a superior metal-free cathodic catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells // *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 103446–103454. DOI: 10.1039/c6ra14114e.

231. *Lee J., Noh S., Pham N.D., Shim J.H.* Top-down synthesis of S-doped graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite: Metal-free bifunctional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 313. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.015.

232. *Matsuyama H., Gomi S., Nakamura J.* Oxygen reduction reaction mechanism of N-doped graphene nanoribbons // *J. Vacuum Science & Technology. B*. 2019. V. 37.: 041803. DOI: 10.1116/1.5100535.

233. *Tao L., Wang Q., Dou S., Ma Z., Huo J., Wang S., Dai L.* Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction // *Chem. Communications*. 2016. V. 52. P. 2764–2767. DOI: 10.1039/c5cc09173j.

234. *Mooste M., Kibena-Pöldsepp E., Ossonon B.D., Bélanger D., Tammeveski K.* Oxygen reduction on graphene sheets functionalised by anthraquinone diazonium com-

pound during electrochemical exfoliation of graphite. // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 267. P. 246–254. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.064.

235. Zhang H., Lv K., Fang B., Forster M.C., Dervişoğlu R., Andreas L.B., Zhang K., Chen S. Crucial role for oxygen functional groups in the oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbons // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 292. P. 942–950. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.175.

236. Choi W., Azad U.P., Choi J.-P., Lee D. Electrocatalytic Oxygen Reduction by Dopant-free, Porous Graphene Aerogel // *Electroanalysis*. 2018. P. 30. P. 1472–1478. DOI:10.1002/elan.201800089.

237. Zhang L., Xu Q., Niu J., Xia Z. Role of lattice defects in catalytic activities of graphene clusters for fuel cells // *PhysChemChemPhys*. 2015. V. 17. P. 16733–16743. DOI: 10.1039/c5cp02014j.

238. Tang C., Wang H.-F., Chen X., Li B.-Q., Hou T.-Z., Zhang B., Wei F. Topological Defects in Metal-Free Nanocarbon for Oxygen Electrocatalysis // *Advanced Materials*. 2016. V. 28. P. 6845–6851. DOI: 10.1002/adma.201601406.

239. Lu W., Ambrosi A., Pumera M. Could Carbonaceous Impurities in Reduced Graphenes be Responsible for Some of Their Extraordinary Electrocatalytic Activities? // *Chemistry-an Asian J*. 2013. V. 8. P. 1200–1204. DOI: 10.1002/asia.201300122.

240. Dai L.M., Xue Y.H., Qu L.T., Choi H.J., Baek J.B. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 4823–4892. DOI: 10.1021/cr5003563.

241. Osgood H., Devaguptapu S.V., Xu H., Cho J., Wu G. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media // *Nano Today*. 2016. V. 11. P. 601–625. DOI: 10.1016/j.nantod.2016.09.001.

242. Qi S., Wu D., Dong Y., Liao J., Foster C.W., O'Dwyer C., Ma J. Cobalt-Based Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries // *Chemical Engineering J*. 2019. V. 370. P. 185–207. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.166.

243. Andersen N.I., Serov A., Atanassov P. Metal oxides/CNT nano-composite catalysts for oxygen reduction/oxygen evolution in alkaline media // *Appl. Catal. B-Environ*. 2015. V. 163. P. 623–627. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.08.033.

244. Bonnefont A., Ryabova A.S., Schott T., Kerangueven G., Istomin S.Y., Antipov E.V., Savinova E.R. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides // *Curr. Opin. Electrochem*. 2019. V. 14. P. 23–31. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.010.

245. Wang L., Sofer Z., Pumera M. Will Any Crap We Put into Graphene Increase Its Electrocatalytic Effect? // *ACS Nano*. 2020. V. 14. P. 21–25. DOI: 10.1021/acsnano.9b00184.

246. Kakaei K., Ghadimi G. A green method for Nitrogen-doped graphene and its application for oxygen reduction reaction in alkaline media // *Materials Technology*. 2020. V. 35. 1–8. DOI: 10.1080/10667857.2020.1724692.

247. Thirumal V., Pandurangan A., Jayakumar D., Ilango R. Modified solar power: electrochemical synthesis of Nitrogen doped few layer graphene for supercapacitor applications // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. V. 27. P. 3410–3419. DOI: 10.1007/s10854-015-4173-y.

248. Shahrokhian S., Mohammadi R., Amini M.K. In-situ electrochemical exfoliation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a new substrate for electrodeposition of flower like nickel hydroxide: application as a new high-performance supercapacitor // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 206. P. 317–327. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.158.

249. Fernandes D.M., Mathumba P., Fernandes A.J.S., Iwuoha E.I., Freire C. Towards efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts through graphene doping // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 319. P. 72–81. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.175.

250. Huang X., Huang B., Liu Y., Xie Z. Multiple Heteroatom-Doped Few-Layer Carbons for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction // *J. Materials Chemistry A*. 2018. V. 6.: 22277. DOI: 10.1039/c8ta06743k.
251. Liang Y.Y., Li Y.G., Wang H.L., Zhou J.G., Wang J., Regier T., Dai H.J. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction // *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 780–786. DOI: 10.1038/NMAT3087.
252. Kuryś Ya.I., Pariiska O.O., Mazur D.O., Gavrilenko K.S., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Electrochemical Synthesis of Multilayered Graphene and Its Use in Co–N–C Electrocatalysts of Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution // *Russian journal of electrochemistry*. 2020. V. 56. P. 271–284. DOI: 10.1134/S1023193520040072.
253. Niu X., Shi L., Li X., Pan J., Gu R., Zhao H., Qiu F., Yan Y., Lan M. Simple anodization of home-made screen-printed carbon electrodes makes significant activity enhancement for hydrogen evolution: the synergistic effect of surface functional groups, defect sites, and hydrophilicity // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 235. P. 64–71. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.096.
254. Zhang W., Zeng Y., Xu C., Xiao N., Gao Y., Li L.-J., Chen X., Hng H.H., Yan Q. A facile approach to nanoarchitected three-dimensional graphene-based Li–Mn–O composite as high-power cathodes for Li-ion batteries // *Beilstein J. Nanotechnology*. 2012. V. 3. P. 513–523. DOI: 10.3762/bjnano.3.59.
255. Zhang W., Zeng Y., Xu C., Tan H., Liu W., Zhu J., Xiao N., Hng H.H., Ma J., Hoster H.E., Yazami R., Yan Q. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocluster-decorated graphene as O<sub>2</sub> electrode for high energy Li–O<sub>2</sub> batteries // *RSC Advances*. 2012. V. 2. P. 8508–8514. DOI: 10.1039/c2ra20757e.
256. Zhang W., Zeng Y., Xiao N., Hng H.H., Yan Q. One-step electrochemical preparation of graphene-based heterostructures for Li storage // *J. Materials Chemistry*. 2012. V. 22. P. 8455–8461. DOI: 10.1039/c2jm16315b.
257. Ansari N., Payami Z. Synthesis of Magnetic Graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite by Electrochemical Exfoliation Method // *J. Nanostruct.* 2020. V. 10. P. 39–43. DOI: 10.22052/JNS.2020.01.005.
258. Ejigu A., Miller B., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W. Optimisation of electrolytic solvents for simultaneous electrochemical exfoliation and functionalisation of graphene with metal // *Carbon*. 2018. V. 128. P. 257–266. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.11.081.
259. Ejigu A., Fujisawa K., Spencer B.F., Wang B., Terrones M., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W. On the Role of Transition Metal Salts During Electrochemical Exfoliation of Graphite: Antioxidants or Metal Oxide Decorators for Energy Storage Applications // *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28.: 1804357. DOI: 10.1002/adfm.201804357.
260. Koo I.G., Lee M.S., Shim J.H., Ahn J.H., Lee W.M. Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method // *J. Materials Chemistry*. 2005. V. 15. P. 4125–4128. DOI: 10.1039/b508420b.
261. Richmonds C., Sankaran R.M. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations // *Applied Physics Letters*. 2008. V. 93.: 131501. DOI: 10.1063/1.2988283.
262. Treshchalov A., Tsarenko S., Avarmaa T., Vanetsev A.S. He/H<sub>2</sub> Pulsed-Discharge Plasma as a Tool for Synthesis of Surfactant-Free Colloidal Silver Nanoparticles in Water Plasma // *Medicine*. 2016. V. 6. P. 85–100. DOI: 10.1615/PlasmaMed.2016015839.
263. Treshchalov A., Erikson H., Puust L., Tsarenko S., Saar R., Vanetsev A., Tammeveski K., Sildos I. Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen // *J. Colloid and Interface Science*. 2017. V. 491. P. 358–366. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.12.053.
264. Hussain S., Erikson H., Kongi N., Treshchalov A., Rähn M., Kook M., Tammeveski K. Oxygen Electroreduction on Pt Nanoparticles Deposited on Reduced Gra-

phene Oxide and N-doped Reduced Graphene Oxide Prepared by Plasma-assisted Synthesis in Aqueous Solution // *ChemElectroChem*. 2018. V. 5. P. 2902–2911. DOI: 10.1002/celec.201800582.

265. Huang H., Gao M., Wang J., Chu P.K., Huang Y., Yu, X.-F. Intercalator-assisted plasma-liquid technology: an efficient exfoliation method for few-layer two-dimensional materials // *Science China Materials*. 2020. V. P. 63. 2079–2085. DOI: 10.1007/s40843-020-1416-0.

266. Glass D.E., Galvan V., Prakash S. A One-Pot Synthesis of Platinum Nanoparticles on Electrochemically Exfoliated Graphite // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. P. 4767–4770. DOI: 10.1002/slct.201803647.

267. Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. Oxygen reduction reaction at few-layer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2019. V. 851.: 113440. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113440.

268. Yu F., Liu M., Ma C., Di L., Dai B., Zhang L. A Review on the Promising Plasma-Assisted Preparation of Electrocatalysts // *Nanomaterials*. 2019. V. 9.: 1436. DOI: 10.3390/nano9101436.

269. Кочергин В.К., Манжос Р.А., Коткин А.С., Кривенко А.Г. Биполярный вариант плазмозлектрохимического синтеза углеродных наноструктур, декорированных  $MnO_x$  // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. С. 1–6. DOI: 10.31857/S0023119320030092.

270. Yu P., Lowe S.E., Simon G.P., Zhong Y.L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2015. V. 20. P. 329–338. DOI: 10.1016/j.cocis.2015.10.007.

271. Wu W., Zhang C., Hou S. Electrochemical exfoliation of graphene and graphene-analogous 2D nanosheets // *J. Materials Science*. 2017. V. 52. P. 10649–10660. DOI: 10.1007/s10853-017-1289-x.

272. Gong Y., Pan C. Preparation of High-quality Graphene via Electrochemical Exfoliation in Acidic Electrolytes: A Review // *MRS Advances*. 2017. V. 2. P. 1611–1619. DOI: 10.1557/adv.2017.62.

273. Backes C., Abdelkader A.M., Alonso C., Andrieux-Ledier A., Arenal R., Azpeitia J., Balakrishnan N., Banszerus L., Barjon J., Bartali R., Bellani S., Berger C., Berger R., Ortega M.M.B., Bernard C., Beton P.H., Beyer A., Bianco A., Bøggild P., Bonaccorso F., Barin G.B., Botas C., Bueno R.A., Carriazo D., Castellanos-Gomez A., Christian M., Ciesielski A., Ciuk T., Cole M.T., Coleman J., Coletti C., Crema L., Cun H., Dasler D., De Fazio D., Diez N., Drieschner S., Duesberg G.S., Fasel R., Feng X., Fina A., Forti S., Galiotis C., Garberoglio G., García J.M., Garrido J.A., Gibertini M., Götzhäuser A., Gómez J., Greber T., Hauke F., Hemmi A., Hernandez-Rodriguez I., Hirsch A., Hodge S.A., Huttel Y., Jepsen P.U., Jimenez I., Kaiser U., Kaplas T., Kim H.K., Kis A., Papagelis K., Kostarelos K., Krajewska A., Lee K., Li C., Lipsanen H., Liscio A., Lohe M.R., Loiseau A., Lombardi L., López M.F., Martin O., Martín C., Martínez L., Martin-Gago J.A., Martínez J.I., Marzari N., Mayoral Á., McManus J., Melucci M., Méndez J., Merino C., Merino P., Meyer A.P., Miniussi E., Miseikis V., Mishra N., Morandi V., Munuera C., Muñoz R., Nolan H., Ortolani L., Ott A.K., Palacio I., Palermo V., Parthenios J., Pasternak I., Patane A., Prato M., Prevost H., Prudkovskiy V., Pugno N., Rojo T., Rossi A., Ruffieux P., Samori P., Schué L., Setijadi E., Seyller T., Speranza G., Stampfer C., Stenger I., Strupinski W., Svirko Y., Taioli S., Teo K.B.K., Testi M., Tomarchio F., Tortello M., Treossi E., Turchanin A., Vazquez E., Villaro E., Whelan P.R., Xia Z., Yakimova R., Yang S., Yazdi G.R., Yim C., Yoon D., Zhang X., Zhuang X., Colombo L., Ferrari A.C., Garcia-Hernandez M. Production and processing of graphene and related materials // *2D Mater*. 2020. P. 7.: 022001. DOI: 10.1088/2053-1583/ab1e0a.

## **Глава 4. Электросинтез и каталитическая активность псевдогомогенных металлических нанокатализаторов**

Научно-технический и технологический прогресс, набравший темп в XIX и особенно в XX столетии, и сегодня, в начале XXI века, продолжает свое победное шествие по планете. Обыденными и общедоступными стали компьютеры, ноутбуки, интернет, мобильная связь. Стремительное развитие получили цифровые технологии, роботизация, искусственный интеллект. Внедрение этих новшеств приводит к революционным изменениям практически во всех сферах жизнедеятельности человека и в сочетании с другими достижениями прогресса сопровождается повышением уровня жизни людей. Это, в свою очередь, влечет за собой возрастающее потребление энергии, материальных благ. Последнее требует увеличения производства веществ и материалов. Человечеству нужно много энергии, веществ и материалов, и в перспективе потребности в них, по всей видимости, будут только возрастать. Однако ресурсы Земли в энергии, сырье и утилизации отходов не безграничны, и для комфортного существования человечества необходимы энерго-, ресурсосберегающие и экологически привлекательные технологии получения практически полезных веществ и материалов. К таковым относятся технологии на основе каталитических процессов. Каталитические реакции по сравнению с некаталитическими энергетически менее затратны, более селективны, а значит, требуют меньше сырья и образуют меньше отходов.

К настоящему времени уже около 80% промышленных химических производств основано на каталитических процессах [1]. Идет поиск более эффективных, более дешевых нетоксичных катализаторов, позволяющих провести целевой каталитический процесс с высокой скоростью, с высокой селективностью в мягких условиях с использованием минимального количества регенерируемого катализатора. В последние несколько десятилетий достигнуты огромные успехи в катализе металлами химических и электрохимических реакций, в синтезе веществ и системах преобразования энергии [2–6]. Поэтому на металлические катализаторы возлагаются определенные надежды как на потенциально высокоэффективные, и исследования с ними проводятся очень интенсивно практически во всем мире. В лабораторных условиях большее распространение получили реакции с использованием гомогенных металлических катализаторов, представляющих собой, как правило, растворимые соли и комплексы металлов. Однако для практического промышленного применения более перспективны гетерогенные катализаторы. Они обладают рядом преимуществ перед гомогенными катализаторами: нетоксичны, безопасны при хранении и манипуляциях, стабильны в широком интервале температур и давлений, имеют длительный срок службы и легко регенерируются, легко выделяются из реакционной среды [7]. С этой точки зрения более востребованы гетерогенные металлические катализаторы. На современном этапе нужно решать комплексно задачи, свя-

занные как с созданием высокоэффективных гетерогенных металлических катализаторов, так и с разработкой технологии их получения, применения в каталитической реакции и последующей регенерации.

Гетерогенные металлические катализаторы условно можно подразделить на массивные и так называемые псевдогомогенные нанокатализаторы [8]. К массивным можно отнести не только массивный металл, металлические стружки и порошки, но и атомы, кластеры, нано- и микрочастицы металла, комплексы металлов, зафиксированные на массивном твердом носителе. При использовании гетерогенных катализаторов всегда возникают вопросы доставки реагентов к поверхности катализатора и отвода продуктов реакции от поверхности катализатора, т.е. вопросы массопереноса, диффузии. В газовой фазе скорости диффузии высоки и массоперенос не является заметным ограничивающим фактором. Поэтому массивные металлические катализаторы очень эффективны в катализе газофазных реакций, к тому же не требуют выделения. Они уже достаточно широко используются в производстве и в быту. Например, НЧ-Au на угле применяются для получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена, а палладиевые катализаторы для доокисления угарного газа CO в CO<sub>2</sub> в выхлопных газах автомобилей. Однако в жидкой среде, в которой и проводится абсолютное большинство химических реакций, скорости диффузии малы, и замедленный массоперенос, замедленная диффузия в случае массивных катализаторов становятся ограничивающим фактором, снижающим производительность установок и реакторов.

Это ограничение в скорости реакции снимается при использовании псевдогомогенных металлических нанокатализаторов — моно- и би(поли)металлических наночастиц (НЧ-М), инкапсулированных в оболочке стабилизатора и/или связанных на поверхности диспергированных или растворенных наноносителей (М@стабилизатор/носитель) [8]. Привлекательная отличительная особенность НЧ-М заключается в том, что они имеют высокоразвитую поверхность. Причем, чем меньше размер частиц, тем более развита поверхность (табл.4.1). Соответственно, удельная каталитическая

Таблица 4.1. Площадь поверхности и доля атомов на поверхности для массива частиц объемом 1 см<sup>3</sup> одноатомного вещества с радиусом атома 0,1 нм с примитивной кубической решеткой (КЧ = 6) [9]

Размер частиц	Площадь поверхности, м <sup>2</sup>	Доля атомов на поверхности
1 см	6,00·10 <sup>-4</sup>	1,20·10 <sup>-7</sup>
1 мм	6,00·10 <sup>-3</sup>	1,20·10 <sup>-6</sup>
100 мкм	6,00·10 <sup>-2</sup>	1,20·10 <sup>-5</sup>
10 мкм	0,60	1,20·10 <sup>-4</sup>
1 мкм	6,00	1,20·10 <sup>-3</sup>
100 нм	60	0,012
10 нм	600	0,115
2 нм	3000	0,488
1 нм	6000	0,784

активность, т.е. активность в расчете на единицу массы (объема) возрастает с уменьшением размера частиц. Очевидно, что для создания высокоэффективных катализаторов наночастицы металла должны быть ультрамалыми ( $\leq 10$  нм). В этом случае более 10% атомов находится на поверхности частиц, и эта часть атомов участвует в каталитической реакции.

За счет размерного эффекта и иной упаковки каталитические свойства НЧ-М могут существенно отличаться от свойств массивного металла и даже от свойств частиц микронного размера, приближаясь к свойствам гомогенных катализаторов. Вводя второй металл в монометаллические НЧ, т.е. получая биметаллические сплавы, можно настраивать каталитические свойства частиц [10–19]. Если второй металл также каталитически активен, может наблюдаться синергизм в каталитической активности. Второй металл может быть каталитически не активен, но его введение в определенном соотношении может привести к усилению каталитических свойств первого за счет лигандного эффекта. Кроме того, биметаллическая частица может быть бифункциональной, т.е. один металл катализирует одни реакции, второй металл — другие, причем оба металла взаимно усиливают каталитические свойства друг друга. В рассмотрение можно включить и третий, и четвертый металлы, полиметаллические частицы. В каталитической реакции внутренние атомы не участвуют, а значит, их можно заменить атомами другого менее ценного металла. Использование таких биметаллических частиц типа ядро—оболочка приведет к снижению расхода ценного каталитически активного металла, соответственно, к снижению стоимости катализатора. Даже из такого простого перечисления возможного усиления каталитических свойств уже понятны огромные возможности и просторы по созданию НЧ-М с высокой каталитической активностью.

Поверхностные атомы металла независимо от размера металлических частиц (кластеры, наночастицы или массивный металл) имеют нескомпенсированную валентность. Поэтому получить в растворах НЧ-М в абсолютно чистом виде невозможно, на поверхности частиц металла всегда присутствует слой посторонних хемосорбированных или адсорбированных веществ (кислорода, растворителя и т.д.). При характеристике полученных НЧ-М об этом часто не говорят, но в реальности в растворах всегда имеют дело с поверхностью модифицированными НЧ-М.

НЧ-М имеют избыточную поверхностную энергию, и в отсутствие стабилизаторов ультрамалые НЧ-М агрегируют (агломерируют) с образованием более крупных частиц совершенно разного размера и разнообразной формы. Для получения НЧ-М в индивидуальном виде их нужно стабилизировать, и стабилизатор является совершенно необходимым элементом получения относительно стабильных НЧ-М. Для функционирования стабилизированных НЧ-М в качестве катализаторов в химических реакциях носители НЧ-М не нужны. Но они необходимы на стадии выделения и регенерации катализатора из реакционной среды после проведения каталитической реакции. При связывании на поверхности более крупных наноносителей они могут быть легко и количественно выделены фильтрацией или центрифугированием, а в случае магнитно-активных носителей и притяжением к

магниту. В определенных реакциях и условиях некоторые стабилизаторы и носители могут выполнять еще и функцию сокатализатора.

Поскольку нанокompозит М@стабилизатор/носитель относительно стабилен, появляется возможность диспергирования композиционного нанокатализатора в растворе. Катализатор, являясь гетерогенным, становится в этом случае как бы гомогенным, поэтому и называется псевдогомогенным. При равномерном его распределении по всему объему раствора зоной каталитической реакции становится весь объем раствора, и тем самым в большой степени или полностью снимаются диффузионные ограничения в скорости, характерные для гетерогенных реакций.

Изложенные особенности псевдогомогенных металлических нанокатализаторов делают их перспективными для катализа химических реакций в конденсированных средах. В нанокompозитах М@стабилизатор/носитель носитель может быть электропроводящим (различные формы углерода, проводящие оксиды и полимеры). При нанесении и связывании таких композитов на поверхности электродов можно сформировать многослойные их покрытия. По сравнению с монослойными нанокатализаторами, которые и получаются обычно при электрохимическом синтезе, поверхность катализатора в таких покрытиях будет кратно выше, соответственно, будет выше и электрокаталитическая активность. Такие модифицированные электроды потребуют минимального расхода каталитически активного металла и могут найти применение в электросинтезе, системах преобразования энергии, электрохимических сенсорах. Можно полагать, что нанокompозиты М@стабилизатор/носитель в будущем найдут широкое практическое применение в качестве катализаторов не только в химических, но и в электрохимических системах.

#### **4.1. Методы электросинтеза псевдогомогенных металлических нанокатализаторов**

Синтез нанокompозитов М@стабилизатор/носитель заключается в синтезе НЧ-М в объеме раствора в присутствии стабилизатора и/или носителя. НЧ-М известны давно, например, НЧ-Au (коллоидное золото) впервые получены Фарадеем еще в 1857 году [20] путем химического восстановления водного раствора соли золота, тогда как их интенсивная разработка началась лишь 20–25 лет тому назад. Методы синтеза НЧ-М условно подразделяются на физические, химические, биохимические и электрохимические. Вначале более перспективными считались физические методы получения НЧ-М, основанные на испарении массивного металла под тем или иным физическим воздействием с последующей конденсацией атомов в НЧ. В настоящее время наиболее успешным и востребованным способом их получения является химическое восстановление ионов металлов в растворе с использованием разнообразных восстановителей (здесь и далее под ионами металла подразумеваются не только сольватированные ионы, но и их комплексы). Биохимические методы нашли ограниченное применение при синтезе НЧ-М, имеются лишь отдельные примеры по синтезу НЧ золота, серебра, меди и цинка [21,22].

Электрохимический метод обычно используют для получения НЧ-М и нанокомпозитов на их основе, иммобилизованных на проводящей подложке (электроде). Разнообразные варианты реализации этого метода проанализированы в ряде обзоров [23–25]. Полученные таким способом НЧ-М широко исследуются в электрокаталитических реакциях. Электрохимические методы получения НЧ-М в объеме раствора разработаны в значительно меньшей степени. Известно четыре разных подхода к получению таких частиц, один из которых основан на диспергировании металлического электрода, а остальные — на восстановлении ионов металлов.

#### 4.1.1. Диспергирование массивного металлического электрода

Диспергирование массивного металлического электрода в ходе электролиза является одним из первых способов электрохимического получения коллоидного металла в растворе. Это явление впервые описано HaberF. [26] более 100 лет назад и позднее обсуждалось в ряде других работ [27–33] в плане коррозии электродов и образования моно- (Bi, Pb, Sn, Pt, Rh, Au, Cu, Ag, Ni) и биметаллических (Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Ni, Au-Co, Au-Cu, Fe-Co) НЧ при высоких катодных потенциалах (плотностях тока) в режиме постоянного или переменного тока. Эти результаты обсуждены в обстоятельном обзоре Петрия О.А. [23]. В последнее время способ получил развитие в работах Смирновой Н.В. [34–41], успешно использующей диспергирование при переменном токе в водных щелочных средах для целенаправленного генерирования в растворе НЧ Pt и сплавов Pt. Получены частицы со средними размерами в интервале от 3 до 12 нм на различных носителях (углерод, графен, оксиды металлов, композит углерод/оксид металла), представляющие интерес в качестве катализаторов в низкотемпературных топливных элементах. Предполагаемая схема процесса [41] включает множество электрохимических и химических стадий, ключевыми из которых являются восстановление иона щелочного металла, внедрение образующегося атома в платину, последующее его химическое и электрохимическое окисление, окисление гидроксид-иона. Процесс протекает при высоких значениях катодных и анодных потенциалов и сопровождается выделением водорода.

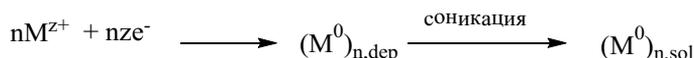
Более привлекательны иные способы получения НЧ-М в мягких условиях, которые базируются на электровосстановлении ионов металлов. Хорошо известно, однако, что генерируемый при этом металл осаждается на поверхности электрода. На этом основаны промышленные процессы получения металлов, металлической черни, гальванопокрытий, а также рафинирования металлов [42]. В присутствии стабилизаторов НЧ-М доля осажденного металла снижается, но все же остается высокой. Так, при получении НЧ-Ag в водном растворе путем электрохимического восстановления (ЭВ) ионов серебра в присутствии поли(N-винилпирролидона) (ПВП) — до 80% металла осаждается на катоде, а в присутствии солей тетраалкиламмония  $R_4NX$  и додецилбензолсульфоната натрия  $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$  практически весь генерируемый металл осаждается на электроде [43–44]. Осаждение металлов

(Na, Li, Ga, Al, Pd, Au, Ag, Zn и др.) и их сплавов на катоде происходит и при ЭВ ионов в ионных жидкостях [23, 45–52], сочетающих в себе свойства растворителя, фоновое электролита и стабилизатора НЧ-М. Поэтому во всех создаваемых способах генерации НЧ-М используют приемы, так или иначе решающие проблему осаждения металла.

#### 4.1.2. Метод импульсной соноэлектрохимии

В этом методе сочетают наработку НЧ-М на поверхности электрода в ходе кратковременного импульсного электролиза с последующим переносом этих частиц в раствор путем соникации электрода (схема 4.1) [53–55]. Таким путем были получены наночастицы Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Ag, сплавов Co-Ni, Fe-Ni, Fe-Co и Fe-Co-Ni с типичным средним размером от 10 нм до 1 мкм, однако необходимость соникации усложняет реализацию данного процесса.

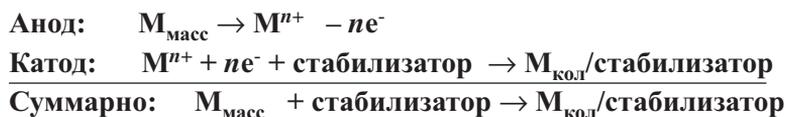
Схема 4.1



#### 4.1.3. Метод Reetz

Этот способ получения НЧ-М в объеме раствора заключается в электролизе в неразделенной ячейке в апротонных органических средах (ТГФ, ДМФА, АН или их смеси) с использованием растворяемого анода, платинового катода и солей тетраалкиламмония  $R_4N^+$  или фосфония  $R_4P^+$  с длинными алкильными радикалами R в качестве фонового электролита [56–61]. Предлагаемая схема процесса (схема 4.2) включает стадии растворения анода с образованием ионов металла и их диффузию к поверхности катода с восстановлением на нем до металла(0). Предполагается, что поверхностно-активные катионы аммония и фосфония препятствуют осаждению металла на электроде и стабилизируют НЧ-М в растворе. Таким способом получены ультрамалые ( $\leq 10$  нм) наночастицы Pd, Co, Ni, Ti. В дальнейшем этот метод был распространен и для получения наночастиц Ag [43, 62], Cu [63], Au [64, 65]. При использовании двух растворимых анодов с их подключением к двум источникам тока получены биметаллические наночастицы Ni-Pd, Fe-Co, Fe-Ni [61]. Несмотря на простоту данного метода, его применение ограничено использованием апротонных сред и поверхностно-активных катионов. Заметим также, что в начальный момент электролиза, когда ионы металла в растворе отсутствуют, катодный процесс связан с ЭВ катиона фонового электролита, причем влияние этого процесса на генерацию НЧ-М остается неясным.

Схема 4.2



В любом случае этот побочный процесс протекает не только вначале, но и какое-то время в ходе дальнейшего электролиза до тех пор, пока в растворе не накопится достаточная концентрация иона металла, которая будет способна обеспечить задаваемый ток электролиза. Отсюда следует, что в конце электролиза в растворе останется определенная концентрация иона металла, при этом неизбежно и частичное осаждение металла на электроде [43,44]. Вероятно, по совокупности этих причин выходы НЧ-М во многих случаях не превышают 60%. Заметим также, что довольно часто авторы [61–65] ведут электролиз в ультразвуковой ванне, хотя роль сонакации не обсуждается. С учетом данных работ по импульсной соноэлектрохимии [53–55] можно предположить, что сонакация способствует не только перемешиванию раствора, но и переводу генерируемых НЧ-М с поверхности катода в объем раствора, а также и их дроблению на более мелкие частицы.

#### 4.1.4. Метод медиаторного электросинтеза НЧ-М

Нежелательный процесс осаждения металла, генерированного при ЭВ соответствующих ионов металла, может быть в заметной мере элиминирован при использовании метода медиаторного электросинтеза НЧ-М [8,66–94] (рис. 4.1). Главная особенность медиаторного электросинтеза НЧ-М состоит в том,

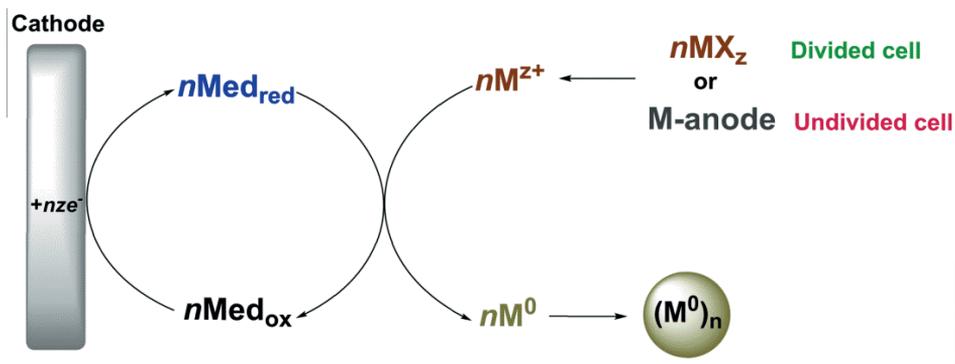


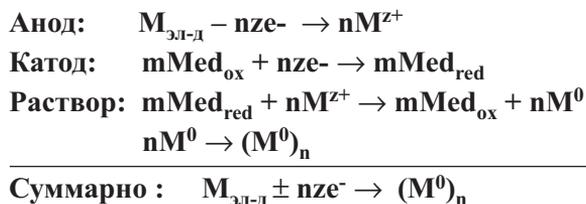
Рис. 4.1. Схема медиаторного электросинтеза НЧ-М( $M^0$ )<sub>n</sub> в объеме раствора

что процесс восстановления иона металла переведен с поверхности электрода в объем раствора. При этом основная роль катодного процесса — обеспечить трансформацию окисленной формы медиатора ( $\text{Med}_{\text{ox}}$ ) в его восстановленную форму ( $\text{Med}_{\text{red}}$ ). Последняя диффундирует с поверхности

электрода в объем раствора и уже там восстанавливает ионы металла. В условиях диафрагменного электролиза ионы металла обычно вводят в раствор в виде соответствующей соли или комплекса, а при бездиафрагменном электролизе — генерируют *insitu*, используя анод, растворяемый в процессе электролиза.

И в том, и в другом случае потенциал катода должен отвечать потенциалу восстановления  $\text{Med}_{\text{ox}}$ , причем в ходе электролиза пропускается ровно столько электричества, сколько его необходимо для восстановления ионов металла. В случае электролиза с растворяемым анодом это происходит автоматически, поскольку процесс протекает с наработкой эквивалентных количеств ионов металла и  $\text{Med}_{\text{red}}$ . Такой бездиафрагменный процесс более привлекателен, поскольку в идеале его единственным результатом является перевод массива металла в НЧ-М в растворе (схема 4.3), что соответствует принципам «зеленой химии».

Схема 4.3



При выборе медиатора следует учитывать ряд общих принципов. Прежде всего,  $\text{Med}_{\text{ox}}$  должен восстанавливаться химически обратимо, а его восстановленная форма  $\text{Med}_{\text{red}}$  должна эффективно восстанавливать ион металла с регенерацией исходной формы  $\text{Med}_{\text{ox}}$ . В случаях, когда медиатор способен связывать НЧ-М и даже стабилизировать их, для получения образующихся при этом в растворе наноконпозиционных частиц  $(\text{M}^0)_n$ – $(\text{Med}_{\text{ox}})_m$  необходимо, чтобы они не адсорбировались на электроде или на поверхности электролизера.

Заметим, однако, что в некоторых случаях способность  $\text{Med}_{\text{ox}}$  к адсорбции на электроде бывает полезна. Так, в последние годы НЧ-М широко изучаются в качестве активной компоненты электрохимических сенсоров [95–98] и адсорбирующиеся на электроде наноконпозициты могут представлять интерес для создания сенсоров такого типа.

В апротонных средах многие органические, элементарорганические и неорганические соединения, металлокомплексы восстанавливаются обратимо как химически, так и электрохимически [99–101], и набор возможных медиаторов с различной восстановительной способностью огромен.

Напротив, в протонодонорных водных и водно-органических средах число возможных кандидатов в медиаторы гораздо меньше, поскольку в этих условиях большинство вышеупомянутых соединений восстанавливается необратимо и их применение в качестве медиатора становится невозможным.

Необходимым термодинамическим условием реализации медиаторного электросинтеза НЧ-М является более отрицательное значение равнове-

го потенциала редокс-пары  $\text{Med}_{\text{ox}}/\text{Med}_{\text{red}}$  относительно равновесного потенциала редокс-системы  $\text{M}^{z+}/(\text{M}^0)_n$  [92]. При этом медиатор может восстанавливаться на электроде как легче (при менее катодных потенциалах), так и труднее иона металла.

В случае, когда  $\text{Med}_{\text{ox}}$  восстанавливается легче иона металла, нежелательный процесс восстановления и осаждения металла на электроде полностью исключен. Если же медиатор восстанавливается труднее присутствующего в электролите иона металла, то в начальный момент электролиза на электроде восстанавливаются и ион металла, и медиатор. Получаемый при этом металл осаждается на электроде. Со временем (доли секунды или несколько секунд) в приэлектродном слое нарабатывается определенная концентрация  $\text{Med}_{\text{red}}$ . При разумном подборе медиатора и соотношения концентраций  $\text{Med}_{\text{ox}}$  и иона металла скорость медиаторного восстановления иона металла будет выше скорости их диффузии к поверхности электрода. Как следствие, в приэлектродной зоне образуется своего рода «защитный» слой  $\text{Med}_{\text{red}}$ , количественно перехватывающий и восстанавливающий все поступающие из объема раствора ионы металла и тем самым исключая доступ ионов металла к поверхности электрода. Со временем толщина «защитного» слоя возрастает, часть  $\text{Med}_{\text{red}}$  за счет перемешивания распределяется по всему объему раствора и уже там восстанавливает ионы металла.

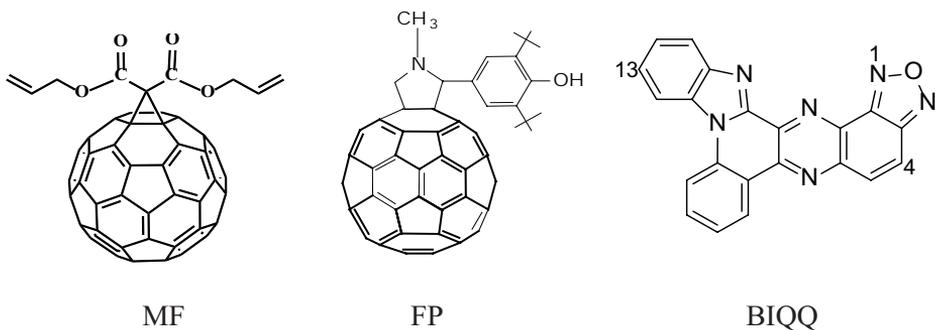
Таким образом, электрохимия дает уникальную возможность практически селективного восстановления медиатора в присутствии легче восстанавливаемого субстрата. Если же ион металла в растворе изначально отсутствует и возникает лишь в ходе электролиза при растворении материала анода, «защитный» слой  $\text{Med}_{\text{red}}$  формируется в отсутствие иона металла и восстановление иона металла будет протекать только в объеме раствора. Медиаторный метод открывает принципиально новую возможность получения НЧ-М даже в тех случаях, когда восстановление иона металла на электроде затруднено или невозможно. Например, при нерастворимости или малой растворимости солей (комплексов) металла, при инкапсулировании иона металла в мицеллах, полимерных глобулах или иных матрицах, при их иммобилизации на непроводящем твердом носителе, наконец, в случае использования гетерофазных систем, когда катод и ион металла находятся в разных фазах.

Для производства представляют интерес процессы синтеза, удовлетворяющие современным требованиям [6], которые в приложении к синтезу металлических нанокатализаторов выглядят следующим образом: синтез должен быть энергетически малозатратным (energy economy), атом-экономным (atom economy), с малым числом стадий (step economy), без использования восстановителей (reductant economy) и без образования вредных отходов (lowtoxic waste) в «зеленом» растворителе (вода). Сегодня на режиме синтеза, отходах, средах не акцентируют внимание, однако наиболее успешный химический синтез НЧ-М восстановлением ионов металлов связан с использованием стехиометрических количеств восстановителей и неизбежным образованием таких же количеств окисленной формы восстановителей в качестве отхода. Метод же медиаторного электросинтеза наночастиц металлов и нанокompозитов на их основе удовлетворяет современным

требованиям. Наночастицы металлов получают в объеме раствора без использования восстановителей, в результате пропускания электрического тока с высокой фарадеевской эффективностью в одну или две стадии при комнатной температуре в различных средах, в том числе и вводе.

К настоящему времени реализован ряд синтезов НЧ-М и нанокompозитов [8,66–94], демонстрирующих некоторые возможности метода медиаторного ЭВ ионов металлов. Медиаторный электросинтез НЧ-М был успешно реализован в водных, водно-органических (ДМФА-Н<sub>2</sub>O) и органических (ДМФА, ДМСO, ДМФА-ДХБ, ДМФА-толуол) средах, в двухфазной системе вода/ДХБ, вода/изооктан. Получены НЧ Ag, Au, Co, Cu, Pd, Pt, Rh и биметаллические PdAg, PdRh НЧ в объеме раствора с использованием солей и комплексов металлов растворимых (Ag<sup>+</sup>, Au(I), [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) и малорастворимых (AgCl, PtCl<sub>2</sub>, ([PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>·2ЦТА<sup>+</sup>), AgCl@ЦТА<sup>+</sup>), восстанавливающихся легче или труднее медиатора. Кроме того НЧ-М получены и при *insitu* генерировании иона металла (Ag<sup>+</sup>, Au(I), [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, Cu<sup>2+</sup>) в растворе растворением материала анода (Ag, Au, Co, Cu) в ходе электролиза.

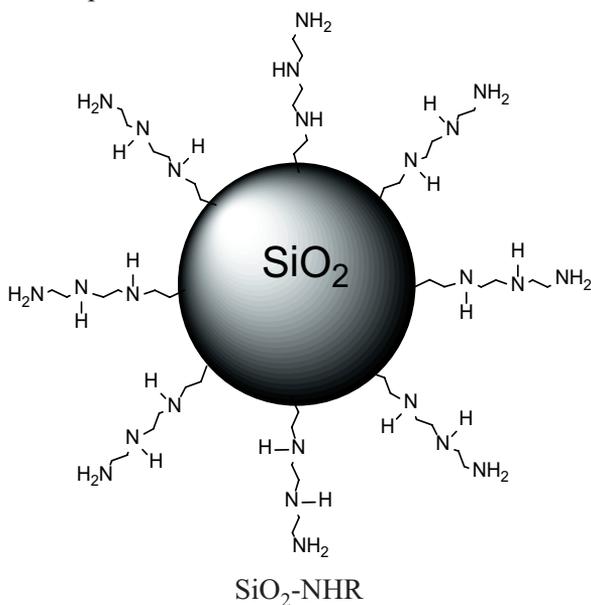
В качестве медиаторов в апротонных средах описано применение метилвиологена (MV<sup>2+</sup>), тетравиологеновых каликс[4]резорцинов с метильными, пентильными и децильными заместителями на нижнем ободе каликсрезорциновой платформы (MVCA-C<sub>n</sub><sup>8+</sup> (n = 1, 5, 10), антрацена, молекулярного кислорода, фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерена (MF) и N-метил-2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено-C<sub>60</sub>-[1,2-с]пирролидина (FP), бензимидазо[1',2':1,2]хинолино-[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалина (BIQQ).



А в водных и водно-органических средах использовали метилвиологен, либо свободный, либо связанный с каликс[4]резорциновой платформой, с полимерной нанокapsулой, представляющей собой сополимер тетравиологенового каликс[4]резорцина со стиролом (*p*(MVCA<sup>8+</sup>-*co*-St)) (схема 4.4), либо использовали металлокомплексы [Cr(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, [Co(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, [Cosep]<sup>3+</sup>. Все медиаторы использовали при потенциалах первой обратимой ступени восстановления. При этих потенциалах восстановленной формой Med<sub>red</sub> метилвиологена является катион-радикалантрацена, молекулярного кислорода, фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, MF, FP и BIQQ-анион-радикал, а металлокомплексов —

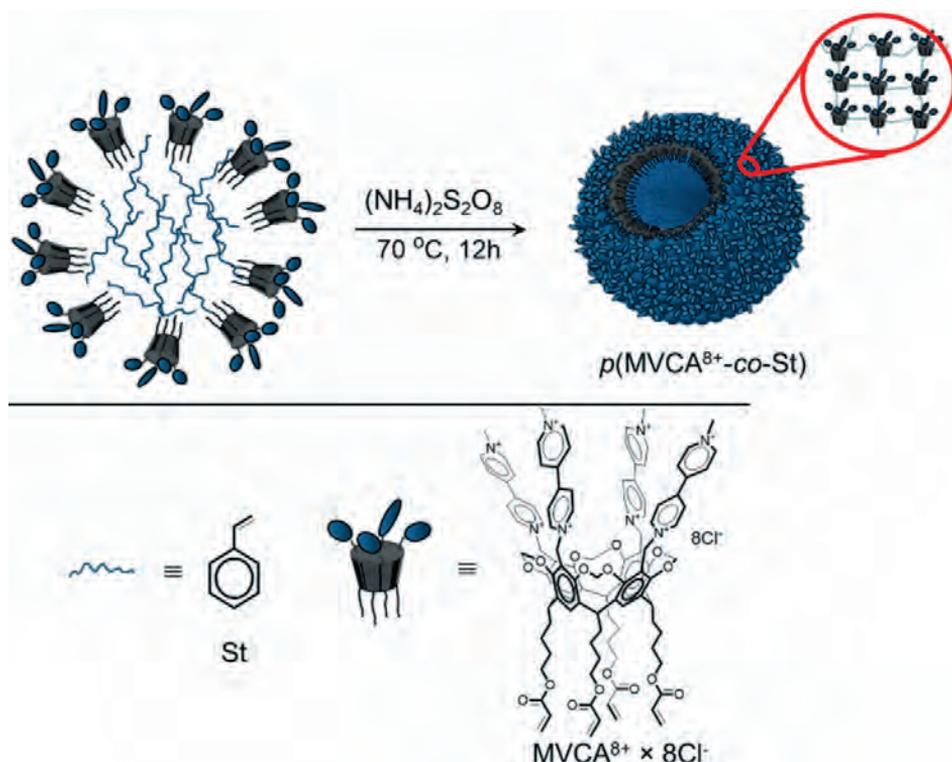
комплекс металла(II). В  $MVCA^{8+}$  и полимерной частице  $p(MVCA^{8+}-co-St)$  все виологеновые единицы восстанавливаются при одном потенциале, и при потенциалах первой ступени они являются потенциальными переносчиками четырех и  $4n$  электронов соответственно. Все остальные медиаторы служат переносчиками одного электрона, причем процесс восстановления не осложнен адсорбцией компонентов редокс-системы.

В качестве стабилизаторов использовали силикатные НЧ  $SiO_2$ , модифицированные алкиламиногруппами силикатные НЧ  $SiO_2-NHR$ , оксидо-гидроксид кобальта(II) ( $CoO_xH_y$ ), поли(N-винилпирролидон) (ПВП) с молекулярной массой 10000 (ПВП<sub>10</sub>), 40000 (ПВП<sub>40</sub>) и 1300000 Да (ПВП<sub>1300</sub>), поверхностно активные вещества (ПАВ) — цетилтриметиламмоний хлорид (ЦТАХ) и диоктилсульфосукцинат натрия. В ряде случаев роль стабилизаторов выполняли использованные медиаторы, а именно: каликс[4]резорцин  $MVCA-C_n^{8+}$  ( $n = 1, 5, 10$ ), сополимер каликс[4]резорцина со стиролом  $p(MVCA^{8+}-co-St)$ , или же фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , MF и FP. В таких случаях дополнительный стабилизатор в раствор уже не вводили. На ряде примеров [67,74,76,78] показано, что в тех же самых условиях в отсутствие стабилизатора НЧ-М агломерируют (агрегируют) уже в ходе электролиза с образованием более крупных частиц самой разнообразной формы, осаждающихся в растворе и на электроде.



Носителями НЧ-М служили  $SiO_2-NHR$ ,  $CoO_xH_y$ ,  $p(MVCA^{8+}-co-St)$ , фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , MF и FP, одновременно выполняющие функцию стабилизатора, а также наноцеллюлоза (НЦ). При выборе стабилизаторов и носителей исходили из их привлекательности в этом качестве. Инкапсулирование НЧ-М в оболочке полимера [24,25,102–112] или ПАВ [56–61,113,114] является наиболее типичным широко используемым способом стабилиза-

Схема 4.4

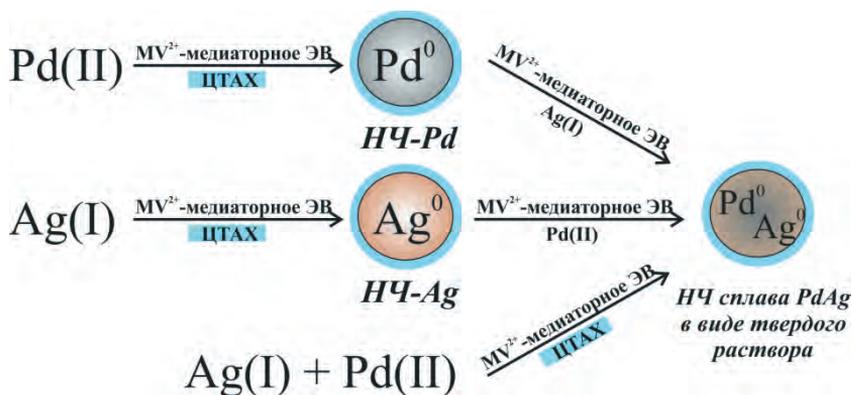


ции НЧ-М, предназначенных для катализа. Оксиды металлов катализируют множество реакций (окисления, восстановления, сочетания с образованием С-С и С-О связей, конденсации и др.) [115–122], и в сочетании с НЧ-М они могут выполнять роль не только носителя и стабилизатора НЧ-М, но и активного сокатализатора, придавая композиту бифункциональность или синергический эффект. Наноцеллюлозу получают 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 очень привлекательны и могут представить интерес не только в катализе в «зеленой» химии [123–131], но и в других областях, в частности, сенсорике [132–136], медицине [137,138].

Все монометаллические НМ получены в одну синтетическую стадию. Двухстадийный электросинтез применяли только при получении биметаллических НЧ и нанокompозита НЧ-Ag на носителе из оксида-гидроксида кобальта(II). Биметаллические PdAg [85] (схема 4.5) и PdRh [8] НЧ синтезированы метилвиологен-медиаторным восстановлением в водной среде в присутствии ЦТАХ тремя способами: предварительным синтезом НЧ одно-

го металла с последующим восстановлением эквимольного количества ионов второго в той же среде, предварительным синтезом НЧ второго металла с последующим восстановлением ионов первого и совместным восстановлением ионов обоих металлов. При реализации любого из этих способов образуется сплав двух металлов в виде твердого раствора, способ влияет лишь на соотношение металлов в сплаве. Причина образования сплава, а не частиц типа ядро—оболочка в первых двух способах кроется в выигрыше энергии при образовании сплава и малом размере НЧ-М. По оценкам, проведенным в [85], в сферических НЧ-Pd диаметром 4,6 нм примерно 20% атомов находится на поверхности частиц. Диаметр НЧ-Pd соответствует ~15 слоям атомов палладия, т.е. от поверхности до центра НЧ располагается только 7 слоев атомов Pd. Все это вместе делает возможным легкое внедрение атомов второго металла (Ag, Rh) в кристаллическую решетку Pd даже при комнатной температуре. Также легко протекает внедрение атомов Pd в НЧ Ag и Rh, поскольку размер этих частиц сопоставим (Ag, ~ 5 нм) или даже меньше (Rh,  $1,7 \pm 0,3$  нм).

Схема 4.5



НЧ-Ag на стабилизаторе-носителе из  $\text{CoO}_x\text{H}_y$  получены в ДМФА двухстадийным электросинтезом с использованием атмосферного кислорода в качестве реагента и медиатора при потенциалах его восстановления до анион-радикала [93]. На первой стадии восстановлением кислорода в присутствии ионов  $\text{Co(II)}$ , вводимых в раствор в виде соли или генерируемых растворением  $\text{Co}$  анода в ходе электролиза, получается аморфный  $\text{CoO}_x\text{H}_y$  (рис.2). При введении в полученный раствор  $\text{CoO}_x\text{H}_y$  ионов  $\text{Ag}^+$  двумя аналогичными способами частично протекают две параллельные реакции восстановления  $\text{Ag}^+$  с образованием НЧ-Ag: обратимая с  $\text{CoO}$  и необратимая с ДМФА, катализируемая  $\text{Co(OH)}_2$ . На второй стадии восстановления происходит кислород-медиаторное электровосстановление окисленной формы оксида кобальта ( $\text{CoO}^+$ ), остаточных количеств  $\text{Ag}^+$  и регенерация  $\text{CoO}_x\text{H}_y$  (схема 4.6). Образующиеся сферические НЧ-Ag связываются и стабилизируются в матрице  $\text{CoO}_x\text{H}_y$  (рис. 4.3). Обе стадии реализуются количественно при теоретическом количестве электричества.

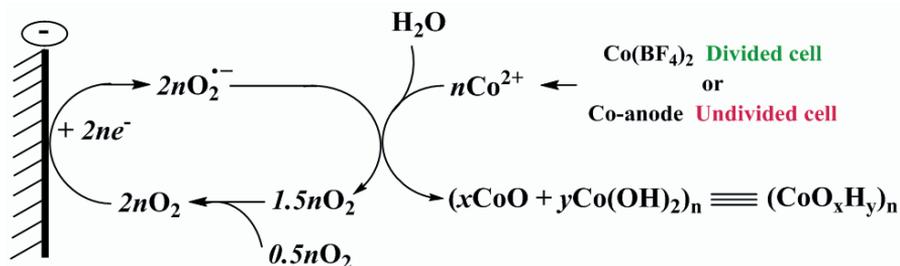


Рис. 4.2. Схема электросинтеза CoO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>[93]

Схема 4.6

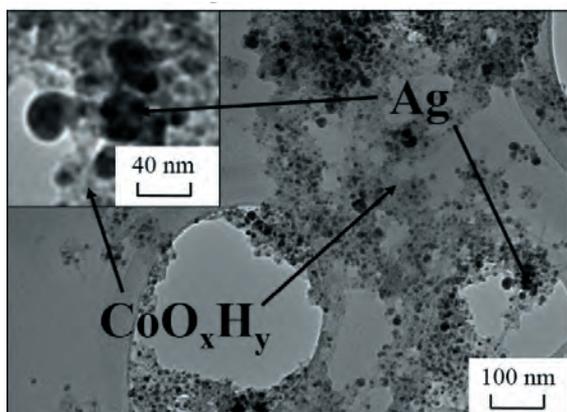
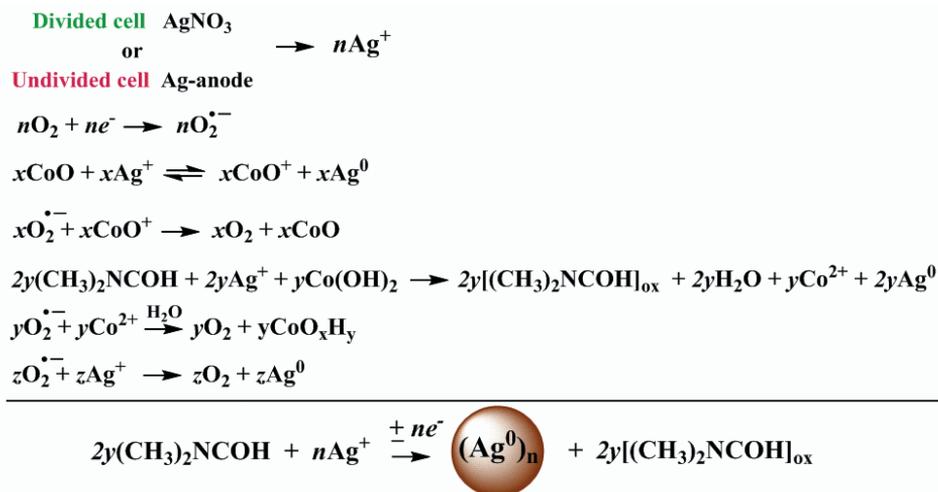


Рис. 4.3. ПЭМ-изображения Ag/CoO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> [93]

Используемые в качестве стабилизатора и/или носителя НЧ-М силикатные ( $\text{SiO}_2$ ) НЧ не связывают и не стабилизируют НЧ Pd, Au, Pt [76,78,91]. Также ведет себя MVCA- $\text{C}_1^8$  по отношению к НЧ-Pd [68] и наноцеллюлоза по отношению к НЧ-Ag [94]. Электросинтез протекает так же, что и в их отсутствие. В остальных случаях всегда происходит образование нанокompозита НЧ-М со стабилизатором. В нанокompозитах НЧ-М более устойчивы, однако их агломерация может происходить и в этих случаях. Так, экспериментально зарегистрировано медленное укрупнение (Оствальдовское созревание) стабилизированных ПВП<sub>40</sub> НЧ-Ag [82] и ультрамалых НЧ-Au [79].

Полученные в растворе после электролиза стабилизированные НЧ Ag, Au, Pd, Pt, Rh вполне устойчивы к окислению кислородом воздуха при комнатной температуре. Столь же устойчивы были выделенные и диспергированные в этанол НЧ этих металлов. Напротив, НЧ-Co, полученные антрацен-медиаторным восстановлением  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  в среде ДМФА/0,1 M  $\text{Vb}_4\text{NCl}$ , очень быстро окислялись кислородом воздуха с образованием НЧ окисленного кобальта  $\text{Co}_{\text{ок}}$  [75]. Стабилизированные ПВП<sub>10</sub> НЧ-Cu оказались гораздо устойчивее, причем их полное окисление протекало лишь за 12 час [87]. Еще более медленно в хлорид-содержащих водных средах окисляется серебро в стабилизированных ЦТАХ ультрамалых НЧ-Ag (<1,5 нм) (аморфное серебро) и в НЧ сплава PdAg, с образованием AgCl [85].

Обобщая результаты медиаторного электросинтеза НЧ-М, необходимо отметить, что, как правило: в присутствии стабилизаторов НЧ-М генерируемый металл в заметной степени не осаждается на электроде, количественно получается в виде стабилизированных наночастиц в растворе, будто и не существует проблемы осаждения металла на электроде. Хотя в тех же условиях при восстановлении иона металла непосредственно на электроде большая часть металла осаждается на электроде; образующиеся нанокompозиты легко выделяются из реакционной среды центрифугированием, что делает возможным их аналогичное выделение после использования в качестве псевдогомогенных катализаторов; медиатор в процессе электролиза не расходуется; электросинтез НЧ-М протекает эффективно, гладко, без осложнений, и ион металла количественно конвертируется в НЧ-М при пропускании теоретического количества электричества. Однако на практике встречаются и некоторые исключения из этих правил.

Прежде всего отметим, что при  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -медиаторном восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  в водной среде был зарегистрирован [84] лишь единственный случай расходования медиатора. Процесс протекал с образованием продуктов (вероятно, оксиды и/или гидроксиды  $\text{Cr}^{2+}$ ), пассивирующих электрод, что помешало осуществлению полной конверсии ионов  $\text{Ag}^+$ . Тетравиологеновый каликс[4]резорцин с децильными заместителями на нижнем ободе каликсрезорциновой платформы MVCA- $\text{C}_{10}^{8+}$  в водном ДМФА адсорбируется на СУэлектроде, и, как следствие, нанокompозит Pd-MVCA- $\text{C}_{10}^{8+}$  количественно осаждается на катоде [67].

В условиях бездиафрагменного электросинтеза НЧ-Ag наряду с анодным растворением металлического серебра происходит и диспергирование анода вследствие его неравномерного растворения, поэтому суммарный выход

по току (ВТ) НЧ-Ag в растворе составляет 128–160% [72,80,84]. Напротив, в аналогичном эксперименте с использованием Au-анода в среде ДМФА/0,1 МВu<sub>4</sub>NCl из-за протекания побочного процесса окисления компонентов фонового раствора ВТ ниже 100% (40–60%, в зависимости от условий электролиза) [81]. При *p*(MVCA<sup>8+</sup>-*co*-St)-медиаторном восстановлении наночастиц AgCl (~ 250 нм) не удается полностью восстановить AgCl даже при 2,5-кратном избытке количества пропущенного электричества. Причина тому — изолирующий эффект осажденных на электроде  $\pi$ -полимеров [*p*(MVCA<sup>4+</sup>-*co*-St)]<sub>n</sub>, которые сами по себе не восстанавливают наносферы AgCl [86]. При синтезе НЧ-Pd в водных средах наряду с восстановлением медиатора (MV<sup>2+</sup>, MVCA<sup>8+</sup>) параллельно протекает процесс электрокаталитического выделения водорода, что сопровождается расходом большего количества электричества (120–150%) [67].

Состав и структура нанокомпозитов, размер, форма и дисперсность НЧ-М в них определяется совокупным действием множества факторов: природы металла, иона металла, медиатора, стабилизатора, носителя, соотношения иона металла со стабилизатором, среды, способа введения иона металла (использование солей металлов или генерирование ионов при растворении анода в ходе электролиза) и времени выдержки полученных НЧ-М в растворе. В большинстве случаев медиаторный электросинтез приводит к генерации сферических НЧ-М идеальной или неидеальной формы. Варьированием названных параметров получены сферические НЧ: Pd с диаметрами в интервале от <1–2 до 3–8 нм, Ag— от 5±2 до 83±53 нм, Au— от 5–14 до 51±8, Pt—от 3±2 до 18±9, Rh—1,7±0,3, PdAg—от 6 ± 1 до 8 ± 2, PdRh—от 2,2±0,7 до 6,4±0,8 нм. Наряду с ними при метилвиологен-медиаторном восстановлении наносфер AgCl, стабилизированных в оболочке ЦТАХ (AgCl@ЦТА<sup>+</sup>, ~ 330 нм), в небольших количествах (4%) получают ся и короткие наностержни (рис. 4.4) [74], а при [Co(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-медиаторном восстановлении ионов Ag<sup>+</sup> — достаточно длинные нанонити (1220x94 нм) (рис. 4.5) [84]. Наконец, при [Co(sep)]<sup>3+</sup>-медиаторном восстановлении ионов Ag<sup>+</sup> и метилвиологен-медиаторном восстановлении Cu<sup>2+</sup> образуются в основном НЧ-М овальной формы [84, 87].

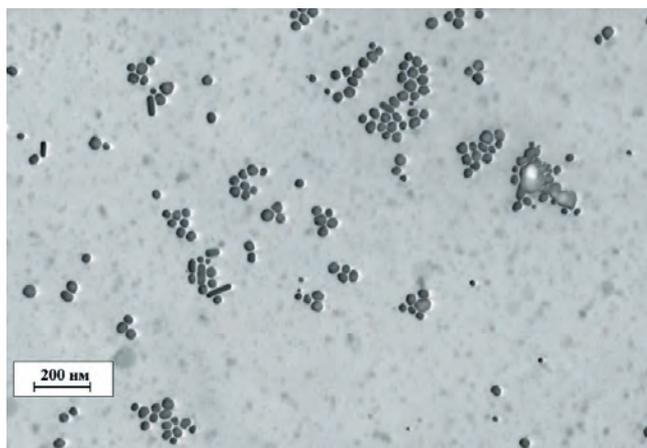


Рис. 4.4. СТЭМ-изображение нанокompозита Ag@ЦТАХ, полученного при MV<sup>2+</sup>-медиаторном восстановлении AgCl@ЦТАХ в среде H<sub>2</sub>O/0,02 М ЦТАХ [74]

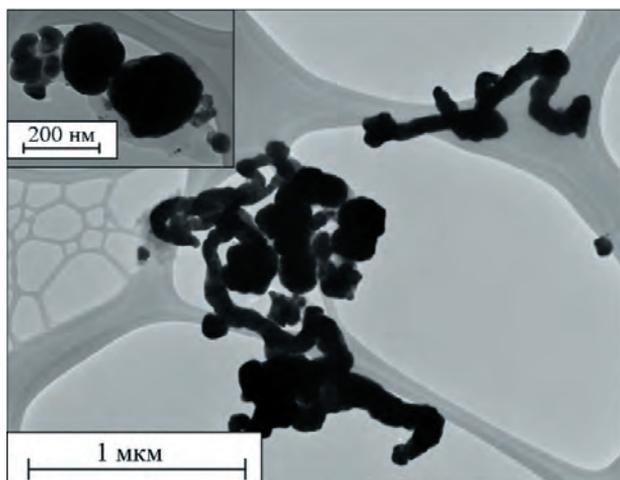


Рис. 4.5. ПЭМ-изображение нанокompозита Ag@ПВП<sub>40</sub>, полученного при [Co(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-медиаторном восстановлении Ag<sup>+</sup> в среде H<sub>2</sub>O/0,1 M NaClO<sub>4</sub> [84]

Кислород-медиаторным электросинтезом в ДМФА получены стабилизированные в оболочке ПВП<sub>40</sub> ультрамалые НЧ золота (< 2 нм) [79], серебра (5 ± 2 нм) и палладия (< 1–2 нм) [82]. При длительной выдержке в течение 60 дней в полученном после электролиза растворе сферические НЧ-Ag укрупняются до 17 ± 5 нм [82]. При аналогичной выдержке в течение 15 дней из НЧ-Au формируются V-образные НЧ (длина 112 ± 53 нм, ширина 58 ± 22 нм), при выделении, диспергировании в этанол и выдержке в течение 48 часов — гексагональные НЧ (105 ± 29 нм) и многоугольники (56 ± 25 нм), а при диспергировании в воду и выдержке в течение 8 часов — сферические НЧ (13 ± 8 нм) (рис. 4.6) [82].

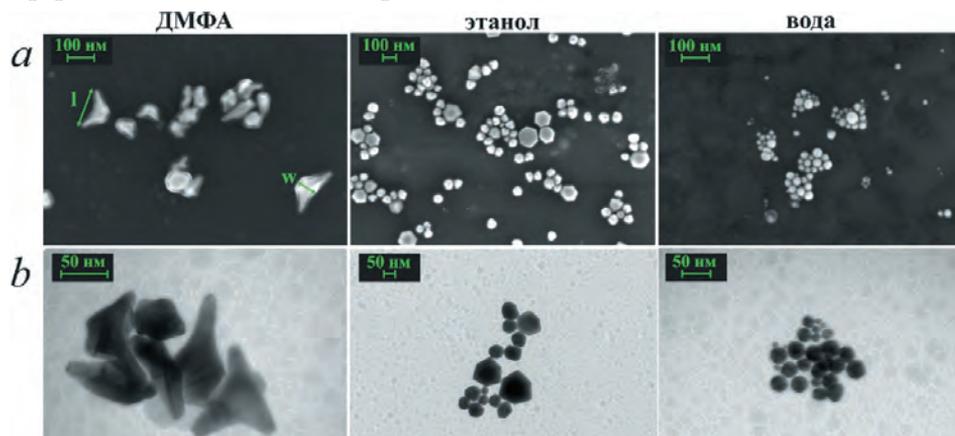


Рис. 4.6. СЭМ- (а) и ПЭМ- (b) изображения НЧ-Au [82]

Структура нанокompозитов зависит от природы металла и стабилизатора. Модифицированные алкиламиногруппами силикатные НЧ SiO<sub>2</sub>-NHR связывают НЧ-М в поверхностном слое. Это приводит к образованию нано-

композитов  $M\text{-SiO}_2\text{-NHR}$ , в котором НЧ-М (Pd, Au, Pt) стабилизированы в поверхностном слое  $\text{SiO}_2\text{-NHR}$  (рис. 4.7) [76,78,91]. Малорастворимая соль  $\text{AgCl}$  связывается на поверхности  $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ , и при ее восстановления образуется нанокompозит  $\text{SiO}_2\text{-NHR}$  ядро/серебряная оболочка (рис. 4.8) [73]. Результатом синтеза НЧ-Ag в присутствии nanoцеллюлозы (НЦ) и ПВП<sub>40</sub> являются целлюлозные нановолокна, предельно плотно декорированные наночастицами серебра в оболочке ПВП<sub>40</sub> ( $\text{Ag@PVP}_{40}/\text{HЦ}$ ) (рис. 4.9) [94]. Структура нанокompозитов  $M\text{-}p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  также зависит от природы металла. Ультрамалые НЧ-Pd (3–8 нм) преимущественно инкапсулированы в нанокapsулах полимера [69], тогда как более крупные НЧ Au стабилизированы в оболочке из нескольких молекул полимера (рис. 10) [86]. В случае остальных стабилизаторов структура нанокompозитов одна и та же: НЧ-М, стабилизированные в оболочке стабилизатора ( $M@\text{стабилизатор}$ ).

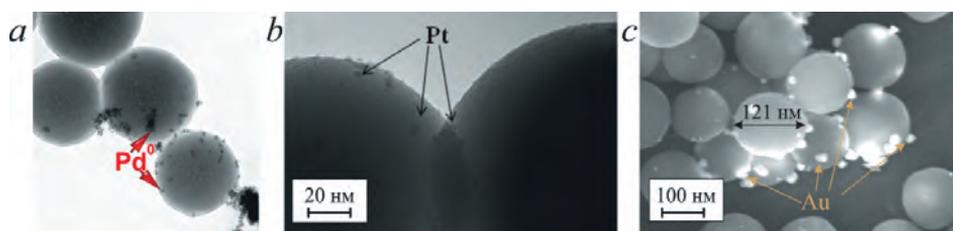


Рис. 4.7. ПЭМ- (a, b) и СЭМ- (c) изображения электрохимически осажденных на  $\text{SiO}_2\text{-NHR}$  НЧ-Pd (a), Pt (b) и Au (c) [76,78,91]

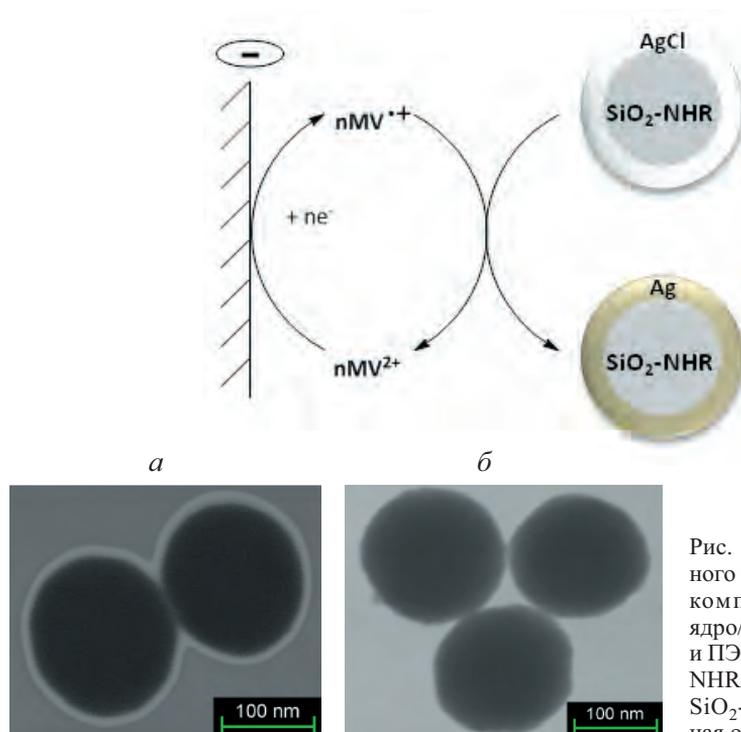


Рис. 4.8. Схема медиаторного электросинтеза нанокompозита  $\text{SiO}_2\text{-NHR}$  ядро/серебряная оболочка и ПЭМ-изображения  $\text{SiO}_2\text{-NHR}$  (a) и нанокompозита  $\text{SiO}_2\text{-NHR}$  ядро/серебряная оболочка (b) [73]

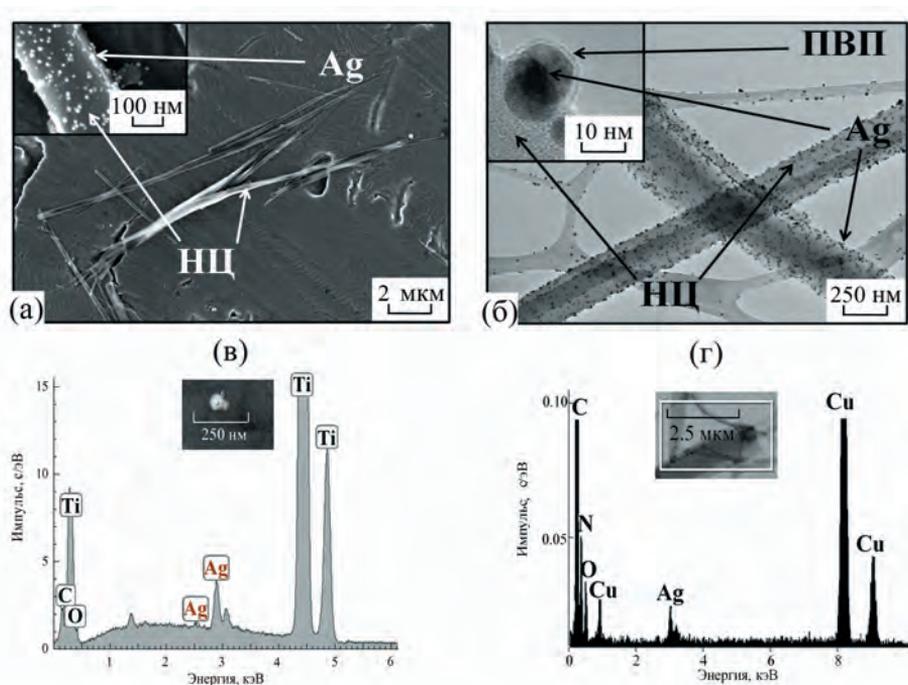


Рис. 4.9. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в, г) нанокompозита Ag@ПВП/НЦ (Cu, Ti— от подложки) [94]

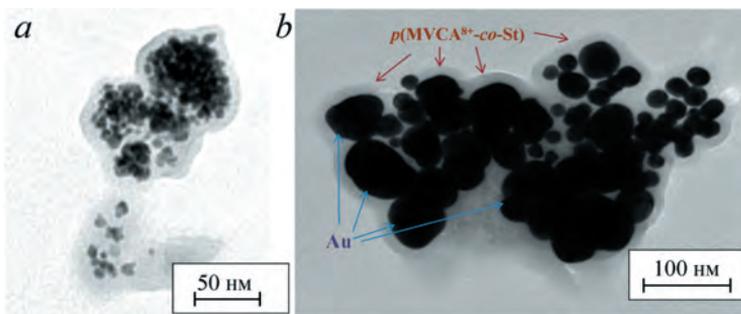
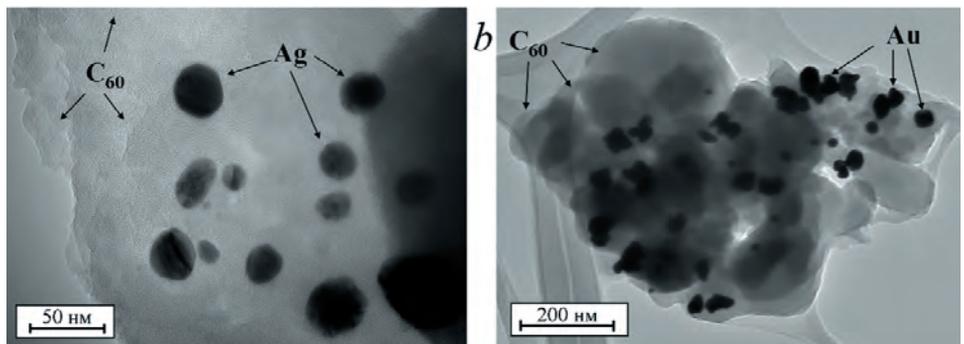
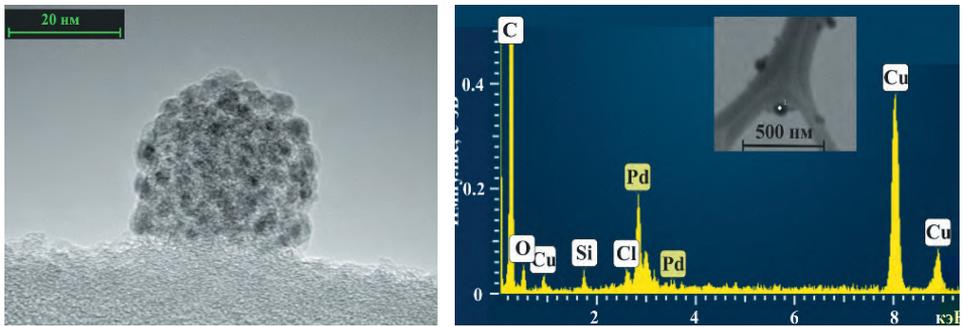
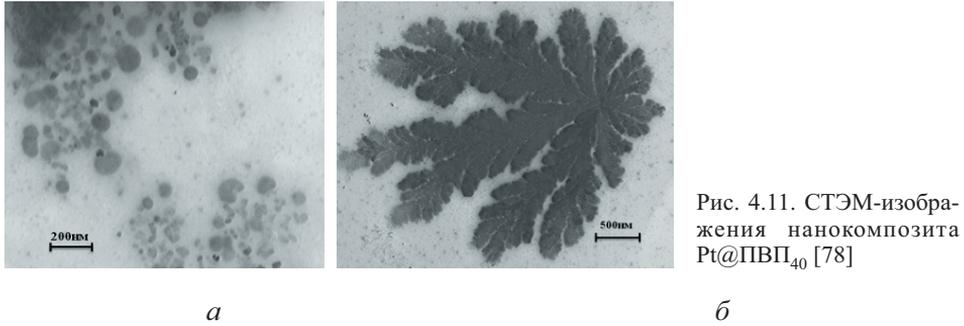


Рис. 4.10. ПЭМ-изображения электрохимически полученных нанокompозитов Pd@*p*(MVCA<sup>8+</sup>-*co*-St) (а) [69] и Au@*p*(MVCA<sup>8+</sup>-*co*-St) (б) [86]

Нанокompозиты НЧ-М с SiO<sub>2</sub>-NHR [73,76,78,91] и Ag@ПВП<sub>40</sub>/НЦ [94] в полученном после электролиза растворе находятся в виде индивидуальных частиц, причем их индивидуальность сохраняется и после выделения с осаждением на твердую подложку. В случае же органических стабилизаторов нанокompозиты за счет многоточечных межмолекулярных взаимодействий молекул оболочки довольно часто связывают как другие частицы нанокompозитов, так и избыточное количество стабилизатора. При этом образуются агрегаты различной формы и размера.

Так, агрегаты нанокомпозита Pt@ПВП<sub>40</sub> имеют форму сфер и дендритов (рис. 4.11) [78], нанокомпозита Pd@ПВП<sub>40</sub> — форму «ягоды малины» (рис. 4.12) [82], агрегаты нанокомпозитов Au-C<sub>60</sub> и Ag-C<sub>60</sub> — индивидуальные НЧ-М, связанные в матрице фуллерена (рис. 4.13) [77,83], нанокомпозитов Au-C<sub>70</sub>, Au-MF, Au-FP — агрегаты НЧ-Au в форме «цветка», связанные в матрице стабилизаторов (рис. 4.14) [88].



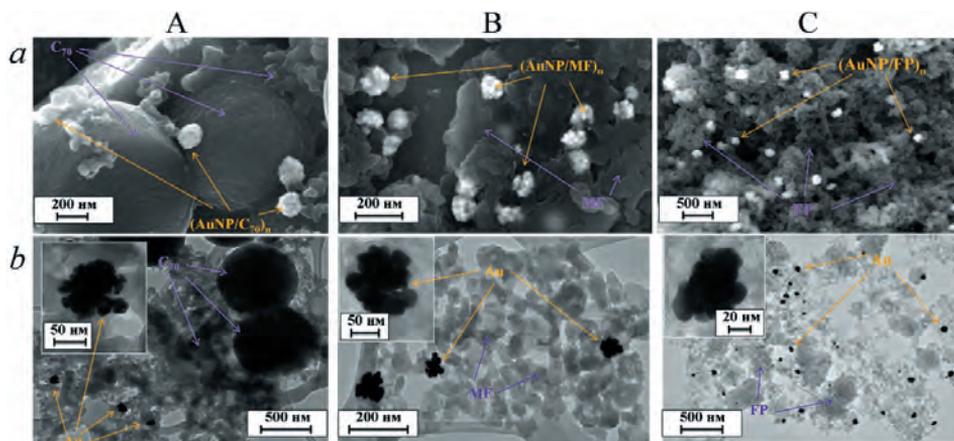


Рис. 4.14. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения НЧ-Аu в матрице  $C_{70}$  (А), MF (В) и FP (С) [88]

#### 4.1.5. Каталитическая активность НЧ-М, полученных медиаторным электросинтезом

Монометаллические и би(поли)металлические НЧ, нанокompозиты на их основе широко исследуются в каталитических превращениях разнообразных субстратов, в процессах преобразования энергии в топливных элементах и в батареях. В рамках настоящего раздела мы ограничимся обсуждением эффективности псевдогомогенных металлических нанокатализаторов, полученных медиаторным электросинтезом. Каталитическая активность некоторых синтезированных нанокompозитов протестирована на примере реализации двух модельных реакций: восстановления нитроароматических соединений и сочетания Сузуки. Важно, что нанокompозиты предварительно не выделяли и никак не обрабатывали, а использовали непосредственно в виде аликвоты их растворов, полученных в ходе электросинтеза. Так что стадии выделения, активации или подготовки катализатора в данном случае отсутствуют.

Разработка новых методов восстановления нитроаренов с выходом к анилинам важна по причине их широкого использования в промышленном производстве полимеров, красителей, а также фармацевтических препаратов [139]. Результаты исследований последних лет показали, что металлические наночастицы являются весьма перспективными катализаторами в синтезе аминов [2]. В присутствии металлических наночастиц реакция гидрирования нитроаренов проходит в мягких условиях без использования кислот [4].

Каталитическая активность синтезированных псевдогомогенных металлических нанокатализаторов в реакциях восстановления нитроаренов исследована в основном на примере восстановления *n*-нитрофенола избытком боргидрида натрия в водной среде при комнатной температуре. В этой реак-

ции исследовалась кинетика реакции методом УФ-видимой спектроскопии. Реакция в отсутствие катализатора в заметной степени не протекает в течение 60 и более минут, а все исследованные наноконкомпозиты катализируют реакцию. При добавлении псевдогетерогенного металлического нанокатализатора в количестве 2 моль % (каждого металла относительно *n*-нитрофенола) наблюдается постепенное падение полосы поглощения *n*-нитрофенола при 400 нм и возрастание полосы поглощения продукта *n*-аминофенола при 300 нм (рис. 4.15). Полоса при 400 нм интенсивная, и по ней легко определяются кинетические параметры реакции. Поскольку боргидрид натрия используется в избытке, кинетика реакции описывается зависимостями реакций псевдопервого порядка. Константы скорости псевдопервого порядка ( $k_1$ ) и каталитическая активность наноконкомпозитов ( $k_2$ ), вычисленная как отношение  $k_1$  к молярной концентрации металлов, обобщены в табл. 4.2. Как видно, все исследованные наноконкомпозиты проявляют достаточно высокую каталитическую активность, зависимую как от природы и размера НЧ-М, так и от природы и концентрации стабилизатора. Из сравнения каталитической активности наноконкомпозитов и стабилизаторов (табл. 4.2) следует, что каталитическая активность наноконкомпозитов в основном обусловлена активностью НЧ-М, а стабилизаторы выполняют вспомогательную роль. Однако в случае ЦТАХ эта роль при определенных концентрациях весьма значительная и положительная. Поэтому составить единый реестр каталитической активности металлов при всех условиях невозможно, можно сравнивать их активность лишь в условиях использования одинаковой концентрации одного и того же стабилизатора.

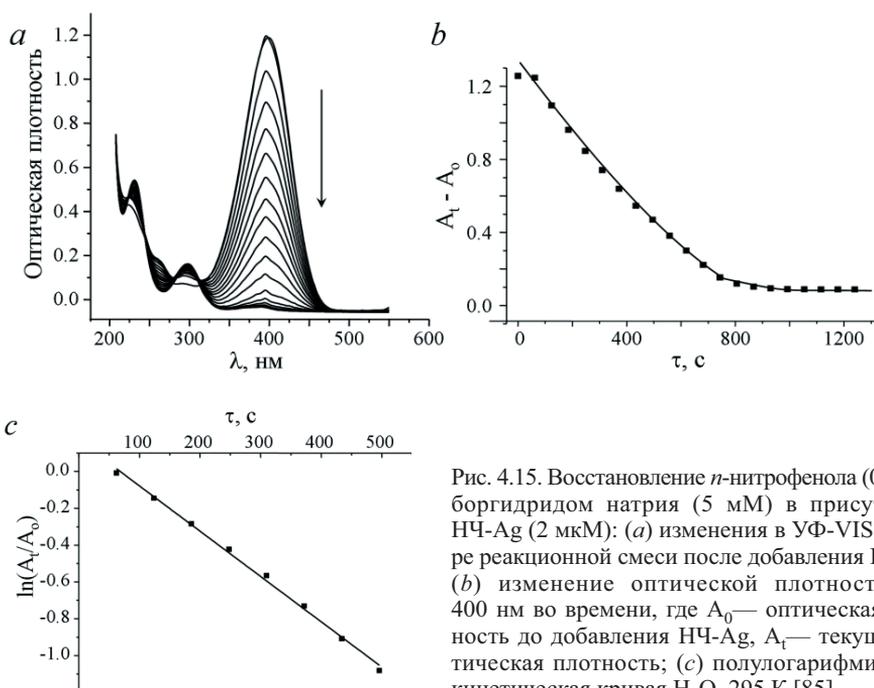


Рис. 4.15. Восстановление *n*-нитрофенола (0.1 мМ) боргидридом натрия (5 мМ) в присутствии НЧ-Ag (2 мкМ): (а) изменения в УФ-VIS-спектре реакционной смеси после добавления НЧ-Ag; (б) изменение оптической плотности при 400 нм во времени, где  $A_0$ — оптическая плотность до добавления НЧ-Ag,  $A_t$ — текущая оптическая плотность; (с) полулогарифмическая кинетическая кривая  $H_2O$ , 295 К [85].

Наилучшую активность в изученной реакции демонстрирует композит Rh@ПВП (1,5:10). Композит Rh@ЦТАХ (1,5:10) немного менее активен, еще менее активен композит Pd@ЦТАХ (1,5:10). Наименьшую каталитическую активность проявляет Au@*p*(MVCA<sup>8+</sup>-co-St). Она существенно ниже описанных в литературе примеров каталитической активности НЧ-Au [139–143], что, по-видимому, обусловлено достаточно большим размером частиц металла в полученном нанокompозите. Биметаллические PdAg и PdRh катализаторы имеют примерно одинаковую промежуточную активность между активностями отдельно взятых металлов. Иначе говоря, добавление второго менее активного металла к НЧ первого, независимо от его содержания и способа введения, ведет к снижению каталитической активности НЧ-М в реакции восстановления *n*-нитрофенола.

Интересна роль ЦТАХ в каталитической активности нанокompозитов. НЧ-Pd, стабилизированные в оболочке ЦТАХ (1:50), более активны, чем инкапсулированные в порах полимера *p*(MVCA<sup>8+</sup>-co-St), хотя имеют больший размер, а значит и меньшую поверхность (табл. 4.2). Уменьшение концентрации ЦТАХ при синтезе нанокompозита Pd@ЦТАХ в 7,5 раза мало влияет на размер образующихся НЧ-Pd (4,6±0,9 и 5±1 нм), но приводит к снижению активности катализатора в 12 раз. Если же наоборот увеличить его концентрацию, добавив ЦТАХ в полученный после электролиза раствор нанокompозита Pd@ЦТАХ, скорость каталитической реакции возрастает в 5 раз (табл. 4.2), т.е. приближается к скорости, наблюдаемой при этой концентрации ЦТАХ. Аналогичный ускоряющий эффект ЦТАХ (5,7 раза) наблюдается и при введении ЦТАХ в полученный раствор нанокompозита Ag/Co<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

Необходимо отметить, что активность проявляется сразу после их введения в раствор лишь для некоторых нанокompозитов. Для большей же их части требуется начальный индукционный период (0–20 мин.), в течение которого скорость реакции мала и который согласно данным [144, 145] необходим для диффузии реагентов к поверхности металла или реструктуризации поверхности катализатора для адсорбции реагентов. После индукционного периода скорость реакции резко возрастает и становится того же порядка, что и для остальных НЧ-М (табл. 1).

Необходимо обратить внимание еще на одну особенность. В случае наиболее активных катализаторов (Rh, Pd) реакция количественно протекает за 3–5 минут, хотя раствор при этом не перемешивается и концентрация катализатора в расчете на атом металла составляет всего 2 мкМ. Концентрация же самих НЧ-М значительно меньше. Так, например, НЧ-Pd диаметром 4,6 нм состоят из ~3500 атомов, и, следовательно, концентрация НЧ-Pd составляет ~1,1 нМ. Данный результат является наглядным доказательством высокой каталитической активности исследованных нанокompозитов и отсутствия диффузионных ограничений при использовании псевдогомогенных металлических нанокатализаторов.

Таблица 4.2. Каталитическая активность псевдогомогенных металлических нанокатализаторов, полученных медиаторным электросинтезом. Вода, T = 295 K

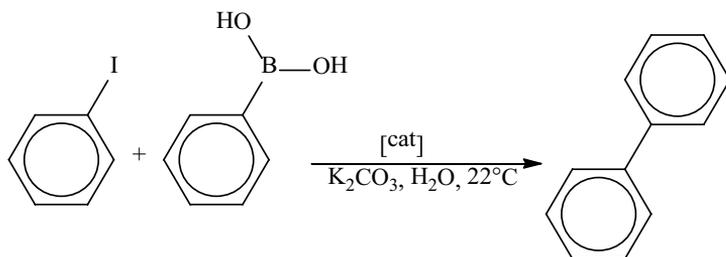
№	Нано-частица	Стабилизатор, C <sub>стабилизатор</sub> : C <sub>M</sub>	Размер НЧ-М, нм	Каталитическая активность НЧ-М			Ссылка
				Восстановление <i>n</i> -нитрофенола <sup>a</sup>		Реакция сочетания Сузуки <sup>b</sup>	
				k <sub>1</sub> , с <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> , с <sup>-1</sup> ·M <sup>-1</sup>	Выход бифенила через 24 ч, %	
1	Pd	ЦТАХ, 50:1	5 ± 1	6,0·10 <sup>-3</sup>	3,0·10 <sup>3</sup>	91	85
2	Pd	ЦТАХ, 10:1.5	4,6±0,9	5,0·10 <sup>-4</sup>	2,5·10 <sup>2</sup>	0	8
3	Pd	ЦТАХ, (10 + 65):1.5	4,6±0,9	2,3·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>3</sup>	90	8
4	Pd	p(MVCA <sup>8+</sup> -co-St)	3–8	1,4·10 <sup>-3</sup>	7,0·10 <sup>2</sup>		69
5	Pd	ПВП <sub>40</sub> : 25:1	<1–2	3,3·10 <sup>-3</sup>	1,7·10 <sup>3</sup>	100	82
6	PdAg (76%Pd)	ЦТАХ, 25:1	8 ± 2	4,4·10 <sup>-3</sup>	1,1·10 <sup>3</sup>	100	85
7	PdAg (68%Pd)	ЦТАХ, 25:1	6 ± 1	3,0·10 <sup>-3</sup>	7,4·10 <sup>2</sup>	72	85
8	PdAg (50%Pd)	ЦТАХ, 25:1	6 ± 1	4,6·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>3</sup>	50	85
9	Ag	ЦТАХ, 25:1	18 ± 5	2,5·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>3</sup>	4	85
10	Rh	ПВП <sub>40</sub> , 10:1.5	1,7±0,3	1,2·10 <sup>-2</sup>	5,8·10 <sup>3</sup>		8
11	Rh	ЦТАХ, 10:1.5	1,7±0,3	6,4·10 <sup>-3</sup>	3,2·10 <sup>3</sup>	0	8
12	PdRh	ЦТАХ, 10:3	4,9±1,0 1,2±0,4	1,4·10 <sup>-3</sup>	3,5·10 <sup>2</sup>	0	8
13	PdRh	ЦТАХ, 10:3	2,2±0,7 6,4±0,8	2,0·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>2</sup>	0	8
14	PdRh	ЦТАХ, 10:3	3,1±0,5	2,1·10 <sup>-3</sup>	5,3·10 <sup>2</sup>	0	8
15	Au	p(MVCA <sup>8+</sup> -co-St)	19±3, 51±8	2,6·10 <sup>-4</sup>	1,3·10 <sup>2</sup>		86
16	Ag	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ЦТАХ (3 + 75):1,5	33±14	2,4·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>3</sup>		93
17	Ag	CoO-CoOxH <sub>2</sub> O, 3:1,5	7 ± 2	4,2·10 <sup>-4</sup>	2,1·10 <sup>2</sup>		93
18	Ag	CoO-CoOxH <sub>2</sub> O, 4,9:1,5	14 ± 3	9,2·10 <sup>-4</sup>	4,6·10 <sup>2</sup>		93
19	Ag	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , 3:1,5	18 ± 4	1,2·10 <sup>-3</sup>	6,0·10 <sup>2</sup>		93
20	Ag	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , 6:1,5	15 ± 7	9,7·10 <sup>-4</sup>	4,9·10 <sup>2</sup>		93
21	Ag	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , 3:1,5	16 ± 9	1,0·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>2</sup>		93
22	Ag	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , 6:1,5	12 ± 7	1,6·10 <sup>-3</sup>	8,0·10 <sup>2</sup>		93
23	Ag	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ПВП <sub>40</sub> (3 + 75):1,5	26 ± 9	9,4·10 <sup>-4</sup>	4,7·10 <sup>2</sup>		93
24	Ag	НЦ/ПВП <sub>40</sub> , 50:1	11 ± 3	3,9·10 <sup>-4</sup>	2,0·10 <sup>2</sup>		94
25	–	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>		~3,0·10 <sup>-6</sup>			93
26	–	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ПВП <sub>40</sub> (0,1 mM)		9,1·10 <sup>-6</sup>			93
27	–	CoO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ЦТАХ (0,1 mM)		7,0·10 <sup>-4</sup>			93
28	–	ЦТАХ (0,1 mM)		5,6·10 <sup>-6</sup>			93
29	–	ПВП <sub>40</sub> (0,1 mM)		4,5·10 <sup>-7</sup>			93

<sup>a</sup>C(*n*-нитрофенол) = 0,1 mM, C(NaBH<sub>4</sub>) = 5 mM, C(M) = 2 μM, H<sub>2</sub>O; <sup>b</sup>C(иодбензол) = C(фенилбороновая кислота) = 5 mM, C(M) = 0,1 mM, C(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 15 mM, H<sub>2</sub>O.

Реакция Сузуки — это широко распространенный процесс сочетания с образованием С–С-связи при арилировании арилгалогенидов, катализируемом комплексами палладия. Этот процесс обычно ведут в органических растворителях, при высоких температурах. В последние годы растет число публикаций по использованию в данной реакции водорастворимых НЧ-Pd [146–148], хотя и здесь для эффективной работы катализаторов необходимы повышенные температуры.

Поскольку реакция Сузуки характерна для палладия, в этой реакции, а именно в реакции сочетания фенолбороновой кислоты с йодбензолом в водной среде (схема 7) тестировали в основном наноккомпозиты, содержащие палладий. В этой реакции об эффективности катализатора судили по выходу бифенила через определенное время проведения реакции. Как и в предыдущей реакции восстановления *n*-нитрофенола, выявилась положительная роль более высоких концентраций ЦТАХ.

Схема 7



При концентрации ЦТАХ 5 мМ полученные НЧ-Pd и биметаллические PdAg НЧ показали высокую каталитическую активность в реакции Сузуки: в присутствии 2 моль % НЧ-М реакция йодбензола с фенолборонатом протекает в мягких условиях (H<sub>2</sub>O, T = 22 °C). Так, при использовании НЧ-Pd бифенил образуется практически с количественным выходом (91%) за 24 часа (табл. 1). Каталитическая активность сплавов PdAg в целом коррелирует с содержанием Pd в сплаве. Малая концентрация серебра (24 ат. %), в данной реакции практически неактивного каталитически (табл. 4), усиливает каталитические свойства Pd, однако более высокие концентрации серебра (≥ 32%) снижают активность Pd.

При снижении концентрации ЦТАХ в 7,5 раза использование композитов Rh@ЦТАХ, PdRh@ЦТАХ и Pd@ЦТАХ в качестве псевдогомогенных катализаторов в аналогичных условиях не приводит к целевому продукту — бифенилу, хотя при этом йодбензол расходуется количественно. Увеличение времени проведения реакции до 48 часов, температуры до 80 °C также не привело к образованию бифенила.

При добавлении к композиту Pd@ЦТАХ дополнительного количества ЦТАХ и увеличении его концентрации до 5 мМ целевая каталитическая активность композита значительно возросла, и уже после 24 часов проведения реакции при комнатной температуре образуется бифенил с выходом 90% (табл. 1). Практически с таким же выходом (91%) был получен бифенил и ранее [85] при такой же концентрации ЦТАХ. Очевидно, что повышенная

концентрация ЦТАХ является необходимым условием для кардинального изменения направления реакции в сторону реакции Сузуки.

Таким образом, наблюдается общая зависимость влияния концентрации ЦТАХ на каталитическую активность НЧ-М в обоих типах реакций. С увеличением концентрации ЦТАХ скорость целевой реакции и выход целевых продуктов возрастают. Вопреки ожиданиям, стабилизирующая оболочка не ингибирует процесс, а, наоборот, способствует протеканию реакции. Инкапсулирование НЧ-Pd в оболочке ЦТАХ определенной толщины является даже обязательным необходимым условием для протекания реакции Сузуки. Обе реакции проводятся в водных средах, в которых ЦТАХ склонен к образованию мицелл [149–151], и положительный эффект ЦТАХ связывают [8,93] с синергическим эффектом двух типов катализа: гетерогенного катализа НЧ-М и мицеллярного катализа стабилизатором. Авторы [8] предполагают, что высокая каталитическая активность и наноконструктив Pd@PVP, Rh@ЦТАХ, Rh@PVP обусловлена не только природой металла и меньшим размером НЧ-М, но и существованием наноконструктивов в условиях проведения реакции восстановления *n*-нитрофенола не в виде индивидуальных частиц, а в виде наноагрегатов, т.е. тоже в виде своеобразных мицелл.

Анализ литературы [10–19,102,103,141–159] показывает, что основные экспериментальные и теоретические усилия исследователей в области псевдогомогенных металлических нанокатализаторов направлены на дизайн каталитического сайта конструированием моно- и биметаллических (полиметаллических) НЧ определенного размера, формы, состава и структуры. Однако получение таких частиц — это необходимое, но недостаточное условие проявления катализаторами необходимых свойств. Представленные результаты свидетельствуют о важнейшей вспомогательной роли стабилизирующей оболочки в катализе наночастицами металлов реакций органических соединений в водных средах. Очевидно, что оболочка вокруг НЧ-М является важным элементом каталитического сайта. Результирующий каталитический эффект наноконструктивов определяется не только каталитическими свойствами НЧ-М, но и способностью стабилизатора связывать и концентрировать в ближайшем окружении НЧ-М реагенты и промежуточные продукты их превращения (интермедиаты). Стабилизатор является совершенно необходимым элементом не только для стабилизации НЧ-М, но и для эффективного катализа. По-видимому, связывание и концентрирование реагентов в поверхностном слое стабилизатора — это общее для всех стабилизаторов необходимое условие для проявления наноконструктивами высоких каталитических свойств в реакциях органических соединений в водных средах. Это обстоятельство необходимо учитывать при конструировании высокоэффективных каталитических систем для использования в «зеленом» растворителе — воде — и при интерпретации каталитических свойств псевдогомогенных металлических нанокатализаторов.

Обобщая весь комплекс рассмотренных выше результатов, можно заключить, что в целом медиаторное ЭВ ионов металлов является эффективным методом синтеза НЧ-М в объеме раствора в различных состояниях: в оболочке стабилизаторов НЧ-М, на непроводящих носителях, в матрицах, в нанокapsулах. В абсолютном большинстве экспериментов, проведенных

в присутствии стабилизаторов НЧ-М, при теоретическом количестве пропущенного электричества происходит полная конверсия ионов металлов в НЧ-М. При этом медиатор не расходуется, генерируемый металл на катоде не осаждается, но образуется нанокompозит НЧ-М со стабилизатором. Данный метод удобен и прост в экспериментальном исполнении и позволяет получать как моно-, так и биметаллические НЧ. Хотя величина тока по ходу электролиза несколько снижается, но остается высокой до конца электролиза, что позволяет провести количественное восстановление иона металла за достаточно короткое время. Метод медиаторного электросинтеза эффективен и в том случае, когда ион металла невозможно восстановить непосредственно на электроде из-за образования малорастворимой соли (комплекса) или же когда ионы металла и катод находятся в разных фазах водно/органической системы.

Представленные в настоящем обзоре примеры медиаторного электросинтеза НЧ-М — далеко не исчерпывающая демонстрация широких возможностей этого метода. Нет сомнения, что медиаторный электросинтез открывает путь получения моно- и биметаллических частиц других металлов, других нанокompозитов, а также получения монодисперсных НЧ-М необходимого размера и формы. Свидетельством тому является, в частности, эффективный медиаторный электросинтез новых нанокompозитов НЧ-М [160–163], проявляющих каталитические свойства, усиливающиеся в присутствии ЦТАХ. Медиаторный электросинтез принципиально расширяет возможности использования электрохимических методов в синтезе НЧ-М, сближая эти возможности с возможностями химического способа. С другой стороны, развитие медиаторного электросинтеза в перспективе может сделать его универсальным аналогом широкого набора химических способов синтеза НЧ-М. Медиаторный метод дает уникальную возможность регулирования скорости реакции по любой разумно заданной программе в ходе электролиза путем автоматического управления током электролиза, а также возможность запуска и остановки реакции в любой момент времени за счет включения и выключения электролиза. Если в химическом способе ионы металла вводят в раствор специально, то это возможно и в медиаторном процессе. Однако при реализации бездиафрагменного электролиза ионы металла могут изначально в растворе отсутствовать, но генерироваться в ходе электролиза за счет растворения металла анода.

Полученные нанокompозиты моно- и биметаллических НЧ могут найти применение в катализе, что вытекает из их высокой каталитической активности в тестовых реакциях гидрирования нитроароматических соединений и сочетания Сузуки.

## Литература

1. Li J. // XI International conference “Mechanisms of catalytic reactions”. 2019. Abstracts. P. 11.
2. Nanoparticles and Catalysis. Ed. D. Astruc. Wiley-VCH, 2008
3. Transition Metals for Organic Synthesis. Eds. Beller M., Bolm C. Wiley-VCH, 2008.
4. Lara P., Philippot K. The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 2445–2465. DOI: 10.1039/C4CY00111G.
5. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Eds. de Meijere A., Diederich F. Wiley-VCH. 2008.
6. Meyer T.H., Finger L.H., Gandeepan P., Ackermann L. Resource Economy by Metallaelectrocatalysis: Merging Electrochemistry and CH Activation // Trends in Chemistry. 2019. V.1. P. 63–76. DOI:10.1016/j.trechm.2019.01.011.
7. Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dilman A.D., Levin V.V., Koptug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likholobov V.A., Romanenko A.V., Simonov P.A., Nenajdenko V.G., Shmatova O.I., Muzalevskiy V.M., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Morozov O.S., Dzhevakov P.B., Osipov S.N., Vorobyeva D.V., Topchiy M.A., Zotova M.A., Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Luponosov Yu.N., Rempel A.A., Valeeva A.A., Stakheev A.Yu., Turova O.V., Mashkovsky I.S., Sysolyatin S.V., Malykhin V.V., Bukhtiyarova G.A., Terent'ev A.O., Krylov I.B. Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision // Russ. Chem. Rev. 2014. V.83. P. 885–985. DOI: 10.1070/RC2014v83n10ABEH004471. [Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 885–985.].
8. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Evtugyn V.G., Ziganshina A.Y., Gubaidullin A.T. Structure and catalytic activity of ultrasmall Rh, Pd and (Rh + Pd) nanoparticles obtained by mediated electrosynthesis // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 3931–3945. DOI: 10.1039/c8nj06233a
9. Наноматериалы: свойства и перспективы приложения. Отв. ред. А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир. 2015. 456 с.
10. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz-Mendez U. // Handbook of Less-Common Nanostructures. CRC Press. 2012.
11. Tao F. Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7977–7979. DOI: 10.1039/C2CS90093A.
12. Gao F., Goodman D.W. Pd-Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8009–8020. DOI: 10.1039/c2cs35160a.
13. Kelly T.G., Chen J.G. Metal overlayer on metal carbide substrate: unique bimetallic properties for catalysis and electrocatalysis // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8021–8034. DOI: 10.1039/C2CS35165J.
14. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8075–8098. DOI: 10.1039/C2CS35188A.
15. Sankar M., Dimitratos N., Miedziak P.J., Wells P.P., Kiely C.J., Hutchings G. J. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P.8099–8139. DOI: 10.1039/c2cs35296f.
16. Wei Z., Sun J., Li Y., Datye A.K., Wang Y. Bimetallic catalysts for hydrogen generation // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7994–8008. DOI: 10.1039/C2CS35201J.

17. Wu J., Li P., Pan Y.-T., Warren S., Yin X., Yang H. Surface lattice-engineered bimetallic nanoparticles and their catalytic properties // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P.8066–8074. DOI: 10.1039/C2CS35189G.
18. Gu J., Zhang Y.-W., Tao F. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P.8050–8065. DOI: 10.1039/C2CS35184F.
19. Zhang H., Jin M., Xia Y. Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P.8035–8049. DOI: 10.1039/C2CS35173K.
20. Faraday M.X. The Bakerian Lecture. Experimental relations of gold (and other metals) to light // Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1857. V. 147. P. 145–181. DOI:10.1098/rstl.1857.0011.
21. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах. Биохимический синтез и применение // Нанотехника. 2004. N. 1. С. 15–26.
22. Egorova E.M. Biochemical synthesis of gold and zinc nanoparticles in reverse micelles // Russ. J. Physical Chem. A. 2010. V. 84. P. 629–635. DOI: 10.1134/S0036024410040199 [Ж. физ. химии. 2010. Т. 84. С. 713].
23. Petrii O.A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. P. 159–193. DOI: 10.1070/RCR4438 [Успехихимии. 2015. Т. 84. С. 159–193].
24. Kondratiev V.V., Malev V.V., Eliseeva S.N. Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 14–37. DOI: 10.1070/RCR4509 [Успехихимии. Т.85. С. 14–37].
25. Podlovchenko B.I., Andreev V.N. Electrocatalysis on polymer-modified electrodes // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. P. 837–851. DOI: 10.1070/RC2002v071n10A-BEH000672 [Успехихимии. 2002. Т. 71. С. 950].
26. Haber F. Über Elektrolyse der Salzsäure nebst Mitteilungen über kathodische Formation von Blei. III. Mitteilung // Z. Anorg. Chem. 1898. V. 16. P. 438–449. DOI: 10.1002/zaac.18980160144.
27. Chen X., Chen S., Huang W., Zheng J.F., Li Z.L. Facile preparation of Bi nanoparticles by novel cathodic dispersion of bulk bismuth electrodes // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 7370–7373. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.07.068.
28. Huang W., Fu L., Yang Y.C., Hu S., Li C., Li Z.L. Simultaneous Fabrications of Nanoparticles and 3D Porous Films of Sn or Pb from Pure Electrodes // Electrochem. Solid State Lett. 2010. V. 13. P. K46–K48. DOI: 10.1149/1.3339058.
29. Huang W., Chen S., Zheng J.F., Li Z.L. Facile preparation of Pt hydrosols by dispersing bulk Pt with potential perturbations // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. P. 469–472. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.12.021.
30. Liu J., Huang W., Chen S., Hu S., Liu F., Li Z.L. Facile Electrochemical Dispersion of Bulk Rh into Hydrosols // Int. J. Electrochem. Sci. 2009. V. 4. P. 1302–1308.
31. Yanson A.I., Rodriguez P., Garcia-Araez N., Mom R.V., Tichelaar F.D., Koper M.T.M. Cathodic Corrosion: A Quick, Clean, and Versatile Method for the Synthesis of Metallic Nanoparticles // Angew. Chem., Int. Ed. 2011. V. 50. P. 6346–6350. DOI: 10.1002/anie.201100471.
32. Rodriguez P., Tichelaar F.D., Koper M.T.M., Yanson A.I. Cathodic Corrosion as a Facile and Effective Method To Prepare Clean Metal Alloy Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 17626–17629. DOI: 10.1021/ja208264e.
33. Yanson Yu.I., Yanson A.I. Cathodic corrosion: Part 1. Mechanism of corrosion via formation of metal anions in aqueous medium // Low Temp. Phys. 2013. V. 39. P. 304–311. DOI: 10.1063/1.4795002.

34. *Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B., Smirnova N.* New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 431–432. P. 120–125. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.04.025.
35. *Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Popov Yu., Maslova O.A., Koval O.Yu., Smirnova N.V.* One-step Simultaneous Synthesis of Graphene and Pt Nanoparticles under the Action of Pulsed Alternating Current and Electrochemical Performance of Pt/Graphene Catalysts // *ChemistrySelect*. 2017. V. 2. P. 6979–6983. DOI: 10.1002/slct.201701186.
36. *Smirnova N.V., Kuriganova A.B., Leont'eva D.V., Leont'ev I.N., Mikheikin A.S.* Structural and electrocatalytic properties of Pt/C and Pt-Ni/C catalysts prepared by electrochemical dispersion // *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54. P. 255–262. DOI: 10.1134/S0023158413020146. [Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. С. 265–272].
37. *Leontyev I.N., Leontyeva D.V., Kuriganova A.B., Popov Yu.V., Maslova O.A., Glebova N.V., Nechitailov A.A., Zelenina N.K., Tomasov A.A., Hennem L., Smirnova N.V.* Characterization of the electrocatalytic activity of carbon-supported platinum-based catalysts by thermal gravimetric analysis // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 468–469. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.11.024.
38. *Doronkin D.E., Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Baier S., Lichtenberg H., Smirnova N.V., Grunwaldt J.-D.* Electrochemically Synthesized Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxidation Catalysts // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. P. 452–463. DOI: 10.1007/s10562-015-1651-z.
39. *Kuriganova A.B., Leontyeva D.V., Ivanov S., Bund A., Smirnova N.V.* Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO<sub>x</sub>-C supports and Pt/MO<sub>x</sub>-C electrocatalysts for low-temperature fuel cells // *J. Appl. Electrochem.* 2016. V. 46. P. 1245–1260. DOI: 10.1007/s10800-016-1006-5.
40. *Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Alexandrin A.S., Maslova O.A., Rakhmatullin A.I., Smirnova N.V.* Electrochemically synthesized Pt/TiO<sub>2</sub>-C catalysts for direct methanol fuel cell applications // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 67–69. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.021.
41. *Kuriganova A.B., Leontyeva D.V., Smirnova N.V.* On the mechanism of electrochemical dispersion of platinum under the action of alternating current // *Rus. Chem. Bul., Int. Ed.* 2015. V. 64. P. 2769–2775. DOI: 10.1007/s11172-015-1223-9. [Изв. АН. Сер. хим. 2015. С. 2769–2775].
42. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Изд-во Химия, 1981.
43. *Rodriguez-Sanchez L., Blanco M.L., Lopez-Quintela M.A.* Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 9683–9688. DOI: 10.1021/jp001761r.
44. *Yin B., Ma H., Wang S., Chen S.* Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(*N*-vinylpyrrolidone) // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 8898–8904. DOI: 10.1021/jp0349031.
45. *Bansal V., Bhargava S.K.* // Ionic liquids as desinger solvents for the synthesis of metal nanoparticles. In: *Ionic liquids: theory, properties, new Approaches*. Ed. A. Kokorin. InTech, 2011. P. 367.
46. *Janiak C.* Ionic Liquids for the Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles // *Z. Naturforsch.* 2013. V. 68b. P. 1059–1089. DOI: 10.5560/ZNB.2013-3140.
47. *Janiak C.* Metal Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids / Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis // *Top. Organomet. Chem.* 2015. V. 51. P. 17–54. DOI: 10.1007/3418\_2013\_70.
48. *Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Zanin A.A.* Ionic liquids in the synthesis of nanoobjects // *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79. P. 463–477. DOI: 10.1070/RC2010v079n06A-BEH004152. [Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 516].

49. Hurley F.H., Wier T.P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts // *J. Electrochem. Soc.* 1951. V. 98. P. 203–206. DOI: 10.1149/1.2778132.
50. *Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 2: Applications.* Ed. A.A.J. Torriero, Springer International Publishing, Switzerland. 2015.
51. Endress F., El Abedin Sh.Z. // *Inorganic materials by electrochemical methods.* In: *Ionic liquids in synthesis.* Eds. Wasserscheid P., Welton T. Second, Completely Revised and Enlarged Edition, V. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2008. P. 575.
52. Chatel G., MacFarlane D.R. Ionic liquids and ultrasound in combination: synergies and challenges // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V.43. P. 8132–8149. DOI: 10.1039/C4C-S00193A.
53. Saez V., Mason T.J. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles // *Molecules.* 2009. V. 14. P. 4284–4299. DOI: 10.3390/molecules14104284.
54. Zhu J., Liu S., Palchik O., Koltypin Y., Gedanken A. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles by Pulse Sonoelectrochemical Methods // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 6396–6399. DOI: 10.1021/la991507u.
55. Reisse J., Caulier T., Deckerkheer C., Fabre O., Vandercammen J., Delplancke J.L., Winand R. Quantitative sonochemistry // *Ultrason. Sonochem.* 1996. V. 3. P. S147–S151. DOI: 10.1016/S1350-4177(96)00019-3.
56. Reetz M.T., Helbig W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P.7401–7402. DOI: 10.1021/ja00095a051.
57. Becker J.A., Schafer R., Festag R., Ruland W., Wendorff J.H., Pebler J., Quaiser S.A., Helbig W., Reetz M.T. Electrochemical growth of superparamagnetic cobalt clusters // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 2520–2527. DOI: 10.1063/1.469673.
58. Reetz M.T., Quaiser S.A., Merk C. Electrochemical Preparation of Nanostructured Titanium Clusters: Characterization and Use in McMurry-Type Coupling Reactions // *Chem. Ber.* 1996. V.129. P. 741–743. DOI: 10.1002/cber.19961290703.
59. Reetz M.T., Helbig W., Quaiser S.A., Stimming U., Breuer N., Vogel R. Visualization of Surfactants on Nanostructured Palladium Clusters by a Combination of STM and High-Resolution TEM // *Science.* 1995. V. 267. P. 367–369. DOI: 10.1126/science.267.5196.367.
60. Reetz M.T., Winter M., Breinbauer R., Thurn-Albrecht T., Vogel W. Size-Selective Electrochemical Preparation of Surfactant-Stabilized Pd-, Ni- and Pt/Pd Colloids // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 1084–1094. DOI: 10.1002/1521-3765(20010302)7:5<1084::AID-CHEM1084>3.0.CO;2-J.
61. Reetz M.T., Helbig W., Quaiser S.A. Electrochemical Preparation of Nanostructural Bimetallic Clusters // *Chem. Mater.* 1995. V. 7. P.2227–2228. DOI: 10.1021/cm00060a004.
62. Li Y., Qiang Q., Zheng X., Wang Z. Controllable electrochemical synthesis of Ag nanoparticles in ionic liquid microemulsions // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 58. P. 41–45. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.05.020.
63. Vilar-Vidal N., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A., Rivas J., Serra C. Electrochemical Synthesis of Very Stable Photoluminescent Copper Clusters // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P.15924–15930. DOI: 10.1021/jp911380s.
64. Yu Y.-Y., Chang S.-S., Lee C.-L., Wang C.R.C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 6661–6664. DOI: 10.1021/jp971656q.
65. Mohamed M.B., Wang Z.L., El-Sayed M.A. Temperature-Dependent Size-Controlled Nucleation and Growth of Gold Nanoclusters // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. P.10255–10259. DOI: 10.1021/jp9919720.
66. Yanilkin V.V., Nasybullina G.R., Ziganshina A.Yu., Nizamiev I.R., Kadirov M.K., Korshin D.E., Konovalov A.I. Tetraviologen calix[4]resorcinol as a mediator of the elec-

trochemical reduction of  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  for the production of  $\text{Pd}^0$  nanoparticles // *Mendelev Comm.* 2014. V. 24. P. 108–110. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.03.015.

67. Yanilkin V.V., Nasybullina G.R., Sultanova E.D., Ziganshina A.Yu., Kononov A.I. Methyl viologen and tetraviologen calix[4]resorcinol as mediators of the electrochemical reduction of  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  with formation of finely dispersed  $\text{Pd}^0$  // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2014. V. 63. P. 1409–1415. DOI: 10.1007/s11172-014-0611-x.

68. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Mukhitova R.K., Ziganshina A.Yu., Nizameev I.R., Kadirov M.K. Mediated electrochemical synthesis of  $\text{Pd}^0$  nanoparticles in solution // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 951–962. DOI: 10.1134/S1023193515100146.

69. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Sultanova E.D., Nasretdinova G.R., Mukhitova R.K., Ziganshina A.Yu., Nizameev I.R., Kadirov M.K. Electrochemical synthesis of nanocomposite of palladium nanoparticles with polymer viologen-containing nanocapsule // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2016. V. 65. P. 125–132. DOI: 10.1007/s11172-016-1274-6.

70. Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Gubaidullin A.T., Yanilkin V.V. Methylviologen Mediated Electrosynthesis of Palladium Nanoparticles Stabilized with CTAC // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. P. G99. DOI: 10.1149/2.1021608jes.

71. Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Mukhitova R.K., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Ziganshina A.Yu., Yanilkin V.V. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 50. P. 69–72. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.11.016.

72. Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Mukhitova R.K., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Ziganshina A.Yu., Yanilkin V.V. Electrochemical mediated synthesis of silver nanoparticles in solution // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 1029–1040. DOI: 10.1134/S1023193515110129.

73. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Toropchina A.V., Osin Y.N. Methylviologen mediated electrochemical reduction of  $\text{AgCl}$ —A new route to produce a silica core/Ag shell nanocomposite material in solution // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 59. P. 60–63. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.07.004.

74. Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Osin Y.N., Gubaidullin A.T., Yanilkin V.V. Methylviologen-mediated electrochemical synthesis of silver nanoparticles via the reduction of  $\text{AgCl}$  nanospheres stabilized by cetyltrimethylammonium chloride // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 25–38. DOI: 10.1134/S1023193517010098.

75. Yanilkin V.V., Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Salnikov V.V. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 168. P. 82–88. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.214.

76. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fedorenko S.V., Jilkin M.E., Mustafina A.R., Gubaidullin A.T., Osin Y.N. Methylviologen mediated electrosynthesis of goldnanoparticles in the solution bulk // *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 1851–1859. DOI: 10.1039/c5ra21328b.

77. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Gubaidullin A.T. Fullerene Mediated Electrosynthesis of  $\text{Au}/\text{C}_{60}$  Nanocomposite // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6. P. M19–M23. DOI: 10.1149/2.0011704jss.

78. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Fedorenko S.V., Mustafina A.R., Osin Yu.N. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 509–521. DOI: 10.1134/S1023193517050160.

79. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Osin Y.N. Molecular oxygen as a mediator in the electrosynthesis of goldnanoparticles in DMF // *Electrochem. Commun.* 2016. V. 69. P. 36–40. DOI: 10.1016/j.elecom.2016.05.016.

80. Yanilkin V.V., Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Nastapova N.V., Osin Yu.N. The role of solvent in methylviologen mediated electrosynthesis of silver nanoparticles sta-

bilized with polyvinylpyrrolidone // *Butlerov Commun.* 2016. V. 46. P. 128–144. ROI: jbc-02/16-46-4-128.

81. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N.* Electrosynthesis of gold nanoparticles mediated by methylviologen using a gold anode in single compartment cell // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 274–277. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.05.019.

82. *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., Osin Yu.N.* // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. P. 265.

83. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Samigullina A.I., Gubaidullin A.T., Ivshin Y.V., Evtugin V.G., Osin Y.N.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 577.

84. *Yanilkin V.V., Fazleeva R.R., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Gubaidullin A.T., Berezin N.B., 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. V. 54. P. 650–664. DOI: 10.1134/S1023193518080062.

85. *Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Osin Yu.N., Evtugin V.G., Gubaidullin A.T., Ziganshina A.Yu., Yanilkin V.V.* Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC // *Electrochim. acta.* 2018. V. 285. P. 149–163. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.109.

86. *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., Osin Yu.N.* Electrochemical synthesis of metal nanoparticles using a polymeric mediator, whose reduced form is adsorbed (deposited) on an electrode // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2018. V. 67. P. 215–229. DOI: 10.1007/s11172-018-2062-2.

87. *Kokorekin V.A., Gamayunova A.V., Yanilkin V.V., Petrosyan V.A.* Mediated electrochemical synthesis of copper nanoparticles in solution // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2017. V. 66. P. 2035–2043. DOI: 10.1007/s11172-017-1978-2.

88. *Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva G.M., Islamova L.N., Osin Y.N., Gubaidullin A.T.* Mediated Electrosynthesis of Nanocomposites: Au Nanoparticles in Matrix of C<sub>70</sub> and Some Derivatives of C<sub>60</sub> Fullerene // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6. P. M143–M151. DOI:10.1149/2.0141712jss.

89. *Yanilkin V.V., Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Nastapova N.V., Osin Yu.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. V.2. P. 28–41. <http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V2N1/Yanilkin%20et%20al.pdf>.

90. *Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Yanilkin V.V.* Mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in a two-phase water—isoctane system // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2019. V. 68. P. 1525–1531. DOI: 10.1007/s11172-019-2587-z.

91. *Fedorenko S., Jilkin M., Nastapova N., Yanilkin V., Bochkova O., Buriliov V., Nizameev I., Nasretdinova G., Kadirov M., Mustafina A., 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. V. 486. P. 185–191. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.09.044.

92. *Yanilkin V.V., Nasretdinova G.R., Kokorekin V.A.* Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 1080–1110. DOI: 10.1070/RCR4827. [Успехихимии. 2018. Т. 87. С. 1080–1110].

93. *Yanilkin V.V., Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Gubaidullin A.T., Ziganshina A.Yu.* Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of the xCoO–

yCo(OH)<sub>2</sub> supported silver nanoparticles // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 829–842. DOI:10.1007/s10008-020-04526-0.

94. Yanilkina V.V., Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Gubaidullin A.T., Ziganshina A.Yu., Zhukova N.A., Mamedov V.A. Benzimidazo[1',2':1,2]Quinolino[4,3-b][1,2,5]Oxodiazolo[3,4-f]Quinoxaline - New Mediator for Electrosynthesising Metal Nanoparticles. // Rus. J. Electrochem. 2020. V. 56. P. 646–659. DOI: 10.1134/S1023193520080066.

95. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. С. 92–100. <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2008-2/92.pdf>.

96. Doria G., Conde J., Veigas B., Giestas L., Almeida C., Assunção M., Rosa J., Baptista P.V. Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications // Sensors. 2012. V. 12. P. 1657–1687. DOI: 10.3390/s120201657.

97. Ermakov S.S., Nikolaev K.G., Tolstoy V.P. Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 880–900. DOI: 10.1070/RCR4605. [Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 880–900].

98. Chen S., Yuan R., Chai Y., Hu F. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review // Microchim. Acta. 2013. V. 180. P. 15–32. DOI: 10.1007/s00604-012-0904-4.

99. Байзер М.М. // Органическая электрохимия. Изд-во Химия, Москва. 1988 [Organic electrochemistry. Second Ed. (Ed M.M. Baizer). Marcel Dekker, New York, 1983].

100. Манн Ч., Барнес К. // Электрохимические реакции в неводных системах. Изд-во Химия, Москва, 1974 [С. Mann, K. Barnes. Electrochemical reactions in non-aqueous systems. Marcel Dekker, New York, 1970].

101. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. // Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Изд-во Химия, 1976.

102. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. // Наночастицы металлов в полимерах. М.: Изд-во Химия, 2000.

103. Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldughin V.I. Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 465–482. DOI: 10.1070/RC2013v-082n05ABEH004325. [Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 465–482].

104. Lee P.C., Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3391–3395. DOI: 10.1021/j100214a025.

105. Yang P., Zhang W., Du Y., Wang X. Hydrogenation of nitrobenzenes catalyzed by platinum nanoparticle core-polyaryl ether trisacetic acid ammonium chloride dendrimer shell nanocomposite // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 260. P. 4–10. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.06.045.

106. Mohammed F.S., Cole S.R., Kitchens C.L. Synthesis and Enhanced Colloidal Stability of Cationic Gold Nanoparticles using Polyethyleneimine and Carbon Dioxide // ACS Sustainable Chem. Eng. 2013. V. 1. P. 826–832. DOI: 10.1021/sc400028t.

107. Vasilyeva S.V., Vorotyntsev M.A., Bezverkhy I., Lesniewska E., Heintz O., Chasagnon R. Synthesis and Characterization of Palladium Nanoparticle/Polypyrrole Composites // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 19878–19885. DOI: 10.1021/jp805423t.

108. Zinovyeva V.A., Vorotyntsev M.A., Bezverkhy I., Chaumont D., Hierso J.-C. Highly Dispersed Palladium–Polypyrrole Nanocomposites: In-Water Synthesis and Application for Catalytic Arylation of Heteroaromatics by Direct C–H Bond Activation // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 1064–1075. DOI: 10.1002/adfm.201001912.

109. Vorotyntsev M.A., Skompska M., Rajchowska A., Borysiuk J., Donten M.A. New strategy towards electroactive polymer–inorganic nanostructure composites. Silver nanoparticles inside polypyrrole matrix with pendant titanocene dichloride complexes // *J. Electroanal. Chem.* 2011. V. 662. P. 105–115. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.03.037.
110. Уайтсайдс Дж., Эйглер Д., Андерс Р. // Нанотехнология в ближайшем десятилетии: прогноз направления исследований. М.: Изд-во Мир, 2002 [*Whitesides J., Eigler D., Anders R. Vision for nanotechnology R&D in the next decade: IWGN workshop report. Moscow, 2002*].
111. Peng X.H., Pan Q.M., Rempel G.L. Bimetallic dendrimer-encapsulated nanoparticles as catalysts: a review of the research advances // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 1619–1628. DOI: 10.1039/B716441F.
112. Crooks R.M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yeung L.K. Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. P. 181–190. DOI: 10.1021/ar000110a.
113. Lisiecki I., Pileni M.P. Copper Metallic Particles Synthesized “in Situ” in Reverse Micelles: Influence of Various Parameters on the Size of the Particles // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 5077–5082. DOI: 10.1021/j100014a030.
114. Olenin A.Yu., Krutyakov Yu.A., Kudrinskii A.A., Lisichkin G.V. Formation of surface layers on silver nanoparticles in aqueous and water-organic media // *Colloid J.* 2008. V. 70. P. 71–76. DOI: 10.1134/S1061933X08010110. [*Колл. Жур.* 2008. Т. 70. С. 78].
115. Lee S.W., Song J.T., Kim J., Oh J., Park J.Y. Enhanced catalytic activity for CO oxidation by the metal–oxide perimeter of TiO<sub>2</sub>/nanostructured Au inverse catalysts // *Nanoscale.* 2018. V. 10. P. 3911–3917. DOI: 10.1039/C7NR08168E.
116. Zhang Z., Wu Q., Bu X., Hang Z., Wang Z., Wang Q., Ma Y. In Situ Formation of Pt–Au Nanoparticles on Magnetic Composites Carriers: Tuning Catalytic Activity by Incorporation of Different Metal Oxides // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2018. V. 39. P. 71–77. DOI: 10.1002/bkcs.11347.
117. Liu M., Tang W., Xu Y., Yu H., Yin H., Zhao S., Zhou S. Pd–SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heteroaggregate nanocatalysts for selective hydrogenations of *p*-nitroacetophenone and *p*-nitrobenzaldehyde // *Applied Catalysis A, General.* 2018. V. 549. P. 273–279. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.10.004.
118. Supriya P., Srinivas B.T.V., Chowdeswari K., Naidu N.V.S., Sreedhar B. Biomimetic synthesis of gum acacia mediated Pd–ZnO and Pd–TiO<sub>2</sub> — Promising nanocatalysts for selective hydrogenation of nitroarenes // *Materials Chemistry and Physics.* 2018. V. 204. P. 27–36. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.026.
119. Han D., Zhang Z., Bao Z., Xing H., Ren Q. Pd–Ni nanoparticles supported on titanium oxide as effective catalysts for Suzuki–Miyaura coupling reactions // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2018. V. 12. P. 24–31. DOI: 10.1007/s11705-017-1669-4.
120. Gilanizadeh M., Zeynizadeh B. Binary copper and iron oxides immobilized on silica-layered magnetite as a new reusable heterogeneous nanostructure catalyst for the Knoevenagel condensation in water // *Res. Chem. Intermed.* 2018. V. 44. P. 6053–6070. DOI: 10.1007/s11164-018-3475-0.
121. Aryanasab F. A magnetically recyclable iron oxide-supported copper oxide nanocatalyst (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CuO) for one-pot synthesis of *S*-aryl dithiocarbamates under solvent-free conditions // *RSC Advances.* 2016. V. 38. P. 32018–32024. DOI: 10.1039/C5RA20524G.
122. Jammi S., Sakthivel S., Rout L., Mukherjee T., Mandal S., Mitra R., Saha P., Punniyamurthy T. CuO Nanoparticles Catalyzed C–N, C–O, and C–S Cross-Coupling Reactions: Scope and Mechanism // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. P. 1971–1976. DOI: 10.1021/jo8024253.

123. *Rajender Reddy K., Kumar N.S., Surendra Reddy P., Sreedhar B., Lakshmi Kantam M.* Cellulose supported palladium(0) catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. V. 252. P. 12–16. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.02.024.
124. *Koga H., Tokunaga E., Hidaka M., Umemura Y., Saito T., Isogai A., Kitaoka T.* Topochemical synthesis and catalysis of metal nanoparticles exposed on crystalline cellulose nanofibers // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 8567–8569. DOI: 10.1039/C0C-C02754E.
125. *Cirtiu C.M., Dunlop-Brière A.F., 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. V. 13 P. 288–291. DOI: 10.1039/C0GC00326C.
126. *Lam E., Hrapovic S., Majid E., Chong J.H., Luong J.H.T.* Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 997–1002. DOI: 10.1039/C2NR11558A.
127. *Tang J., Shi Z., Berry R.M., 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  $\beta$ -Cyclodextrin // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 3299–3308. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00177.
128. *Kaushik M., Moores A.* Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 622–637. DOI: 10.1039/C5GC02500A.
129. *Chen L., Cao W., Quinlan P.J., Berry R.M., Tam K.C.* Sustainable Catalysts from Gold-Loaded Polyamidoamine Dendrimer-Cellulose Nanocrystals // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 978–985. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00110.
130. *Tang J., Sisler J., Grishkewich N., Tam K.C.* Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications // *J. Colloid and Interface Sci.* 2017. V. 494. P. 397–409. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.01.077.
131. *Eisa W.H., Abdelgawad A.M., Rojas O.J.* Solid-State Synthesis of Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals and Their Catalytic Activity // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 3974–3983. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04333.
132. *Liu H., Wang D., Shang S., Song Z.* Synthesis and characterization of Ag–Pd alloy nanoparticles/carboxylated cellulose nanocrystals nanocomposites // *Carbohydrate Polymers*. 2011. V. 83. P. 38–43. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.07.019.
133. *Liu H., Wang D., Song Z., Shang S.* Preparation of silver nanoparticles on cellulose nanocrystals and the application in electrochemical detection of DNA hybridization // *Cellulose*. 2011. V. 18. P. 67–74. DOI: 10.1007/s10570-010-9464-0.
134. *Schlesinger M., Giese M., Blusch L.K., Hamad W.Y., MacLachlan M.J.* Chiral nematic cellulose–gold nanoparticle composites from mesoporous photonic cellulose // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 530–533. DOI: 10.1039/C4CC07596J.
135. *Zhang T., Wang W., Zhang D., Zhang X., Ma Y., Zhou Y., Qi L.* Biotemplated Synthesis of Gold Nanoparticle–Bacteria Cellulose Nanofiber Nanocomposites and Their Application in Biosensing // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 1152–1160. DOI: 10.1002/adfm.200902104.
136. *Wang W., Zhang T.J., Zhang D.W., Li H.Y., Ma Y.R., Qi L.M., Zhou Y.L., Zhang X.X.* Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of heme proteins on gold nanoparticles–bacteria cellulose nanofibers nanocomposite // *Talanta*. 2011. V. 84. P. 71–77. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.12.015.
137. *Drogat N., Granet R., Sol V., Memmi A., Saad N., Koerkamp C.K., Bressollier P., Krausz P.* Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals // *J. Nanoparticle Res.* 2011. V. 13. P. 1557–1562. DOI: 10.1007/s11051-010-9995-1.

138. *Berndt S., Wesarg F., Wiegand C., Kralisch D., Müller F.A.* Antimicrobial porous hybrids consisting of bacterial nanocellulose and silver nanoparticles // *Cellulose*. 2013. V. 20. P. 771–783. DOI: 10.1007/s10570-013-9870-1.
139. *He R., Wang Y-Ch., Wang X., Wang Zh., Liu G., Zhou W., Wen L., Li Q., Wang X., Chen X., Zeng J., Hou J.G.* Facile synthesis of pentacle gold–copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 4327. DOI: 10.1038/ncomms5327.
140. *Zeng J., Zhang Q., Chen J., Xia Y.* A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 30–35. DOI: 10.1021/nl903062e.
141. *Ma T., Yang W., Liu S., Zhang H., Liang F.* A Comparison Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Nanospheres and Gold Nanostars // *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 38. DOI: 10.3390/catal7020038.
142. *Seo Y.S., Ahn E-Y., Park J., Kim T.Y., Hong J.E., Kim K., Park Y.* Catalytic reduction of 4-nitrophenol with gold nanoparticles synthesized by caffeic acid // *Nanoscale Res Lett.* 2017. V. 12. P. 7. DOI:10.1186/s11671-016-1776-z.
143. *Tan H., Santbergen R., Smets A.H.M., Zeman M.* Plasmonic Light Trapping in Thin-film Silicon Solar Cells with Improved Self-Assembled Silver Nanoparticles // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 4070–4076. DOI: 10.1021/nl301521z.
144. *Hervés P., Pérez-Lorenzo M., Liz-Marzán L.M., Dzubielia J., Lu Y., Ballauff M.* Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 5577–5587. DOI: 10.1039/C2CS35029G.
145. *Gu S., Wunder S., Lu Y., Ballauff M., Rademann K., Fenger R., Jaquet B., Zaccone A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 18618.
146. *Magdesieva T.V., Nikitin O.M., Levitsky O.A., Zinovyeva V.A., Bezverkhy I., Zolotukhina E.V., Vorotyntsev M.A.* Polypyrrrole–palladium nanoparticles composite as efficient catalyst for Suzuki–Miyaura coupling // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012. V. 353–354. P. 50–57. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.11.004.
147. *Chatterjee A., Ward T.R.* Recent Advances in the Palladium Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction in Water // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. P. 820–840. DOI: 10.1007/s10562-016-1707-8.
148. *Han F-Sh.* Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 5270–5298. DOI: 10.1039/C3CS35521G.
149. *Berezin I.V., Martinek K., Yatsimirskii A.K.* Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis // *Russ. Chem. Rev.* 1973. V. 42. P. 787–802. DOI: 10.1070/RC1973v042n10ABEH002744.
150. *Fendler E.J., Fendler J.H.* Micellar Catalysis in Organic Reactions: Kinetic and Mechanistic Implications // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1970. V. 8. P. 271–406. DOI: 10.1016/S0065-3160(08)60323-8.
151. *Sidorowicz A., Mora C., Jablonka S., Poła A., Modrzycka T., Mosiadz D., Michalak K.* Spectral properties of two betaine-type cyanine dyes in surfactant micelles and in the presence of phospholipids // *J. Mol. Struct.* 2005. V. 744–747. P. 711–716. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.12.053.
152. *Roldughin V. I.* Quantum-size colloid metal systems // *Russ. Chem. Rev.* 2000. V. 69. P. 821–843. DOI:10.1070/RC2000v069n10ABEH000605.
153. *Daniel M.C., Astruc D.* Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 293–346. DOI: 10.1021/cr030698+.
154. *Суздальев И.П.* // *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, М.: Комкнига, 2006.

155. *Dykman L.A., Bogatyrev V.A.* Gold nanoparticles: preparation, functionalisation and applications in biochemistry and immunochemistry // *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. P. 181–194. DOI: 10.1070/RC2007v076n02ABEH003673.

156. *Mertens P., Vankelecom I., De Vos D.* Metal nanocolloids as innovative pseudo-homogeneous catalysts // *Commun. Agric Appl. Biol. Sci.* 2006. V. 71. P. 41–45.

157. *Губин С.П.* Наночастицы палладия // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. L. С. 46–54. <http://chem.msu.ru/rus/jvho/2006-4/46.pdf>.

158. *Sultanova E.D., Salnikov V.V., Mukhitova R.K., Zuev Yu.F., Osin Yu.N., Zakharova L.Ya., Ziganshina A.Yu., Konovalov A.I.* High catalytic activity of palladium nanoparticle clusters supported on a spherical polymer network // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 13317–13320. DOI: 10.1039/C5CC04686F.

159. *Sultanova E.D., Samigullina A.I., Nastapova N.V., Nizameev I.R., Kholin K.V., Morozov V.I., Gubaidullin A.T., Yanilkin V.V., Kadirov M.K., Ziganshina A.Y., Konovalov A.I.* Highly active Pd–Ni nanocatalysts supported on multicharged polymer matrix // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 5914–5919. DOI: 10.1039/c7cy01797a.

160. *Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Ziganshina A.Yu., Yanilkin V.V.* Two-step electrosynthesis and catalytic activity of CoO–CoO•xH<sub>2</sub>O-supported Ag, Au, and Pd nanoparticles // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 241–254]. DOI: 10.1007/s11172-020-2752-4.

161. *Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Samigullina A.I., Gubaidullin A.T., Yanilkin V.V.* CoO-xCo(OH)<sub>2</sub> supported silver nanoparticles: electrosynthesis in acetonitrile and catalytic activity // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 456–458. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.016.

162. *Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Gubaidullin A.T., Yanilkin V.V.* Two-step mediated electrosynthesis and catalytic activity of Au/Cu<sub>2</sub>O@poly(N-vinylpyrrolidone) nanocomposite // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2020. V. 9. 061007. DOI:10.1149/2162-8777/aba1fc.

163. *Fazleeva R.R., Nasretdinova G.R., Osin Yu.N., Samigullina A.I., Gubaidullin A.T., Yanilkin V.V.* A novel effective producing method of nanocomposites of Ag, Au, Pd nanoparticles with poly(N-vinylpyrrolidone), and nanocellulose // *Electrochim. acta.* 2020. Submitted.

## Оглавление

Предисловие	3
Принятые сокращения	4
Принятые обозначения	5
<b>Глава 1. Электрохимия фуллеренов</b>	<b>6</b>
1.1. Строение фуллеренов и их производных	7
1.2. Методика электрохимических исследований	10
1.3. Электрохимические свойства фуллеренов	12
Электровосстановление	12
Электроокисление	17
1.4. Потенциалы восстановления производных фуллерена	18
Экзодральные производные	18
Эндодральные производные	31
1.5. Соотношение между потенциалами восстановления и сродством к электрону	34
1.6. Кинетика электрохимического восстановления фуллеренов и метанофуллеренов	37
1.7. Фуллерены и их производные в качестве медиаторов в электрохимических превращениях органических и неорганических субстратов	39
1.8. Электросинтез производных фуллерена	44
1.9. Особенности электрохимических превращений фуллеренов и их производных	46
Литература	57
<b>Глава 2. Молекулярные машины и устройства с электрохимическим двигателем</b>	<b>82</b>
2.1. Молекулярные машины и устройства псевдоротакусанового, ротакусанового и катенанового строения на основе донорно-акцепторных комплексов	84
2.1.1. Донорные, акцепторные структурные блоки и макроциклические соединения	86
2.1.2. Принцип функционирования электрохимического двигателя	92
2.1.3. Псевдоротакусы	94
2.1.4. Ротакусы	101
2.1.5. Катенаны	106
2.2. Молекулярные машины катенанового и ротакусанового строения на основе комплексов металлов	109
2.3. Молекулярные машины на базе отдельных молекул	113
2.4. Искусственные мышцы	115
2.5. Механо-химические молекулярные машины	117
2.6. Электрохимические молекулярные переключатели	119
2.6.1. Переключение: молекулярная система — супрамолекулярная система	119
2.6.2. Переключение одной супрамолекулярной системы в другую	123
2.6.3. Переключение мономер — ассоциат (агрегат)	126
2.6.4. Переключение мономер — полимер	127
2.6.5. Переключение гель — раствор	128
2.6.6. Переключение люминесценции	129
Литература	132

---

<b>Глава 3. Электрохимический синтез малослойных графеновых структур</b> . . . . .	148
3.1. Введение . . . . .	148
3.2. Электрохимическое расщепление графита и его производных. . . . .	152
3.3. Плазмозлектрохимический синтез малослойных графеновых структур. . . . .	167
3.4. Электрохимический синтез электрокатализаторов на основе модифицированных углеродных наноструктур . . . . .	173
Литература . . . . .	181
<b>Глава 4. Электросинтез и каталитическая активность псевдогомогенных металлических нанокатализаторов.</b> . . . . .	200
4.1. Методы электросинтеза псевдогомогенных металлических нанокатализаторов . . . .	203
4.1.1. Диспергирование массивного металлического электрода . . . . .	204
4.1.2. Метод импульсной соноэлектрохимии . . . . .	205
4.1.3. Метод Reetz. . . . .	205
4.1.4. Метод медиаторного электросинтеза НЧ-М . . . . .	206
4.1.5. Каталитическая активность НЧ-М, полученных медиаторным электросинтезом. . . . .	220
Литература . . . . .	227

*Монография*

В.В. Янилкин, А.Г. Кривенко

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОСИСТЕМ**

Подписано в печать 20.10.21. Формат 70 × 100/16.  
Уч.-изд. л. 15,0. Усл. печ. л. 19,35. Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Корректурa и верстка – ООО «ВИН»

Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН) от 12.02.2021 г.  
и распространяется бесплатно.