

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Свиридова Елизавета Витальевна

**Физико-химические основы функционализации
поверхностей углеродных материалов и
дихалькогенидов молибдена: от новых реагентов к
фундаментальным аспектам применения**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2023

Работа выполнена на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «**Национальный исследовательский Томский политехнический университет**».

Научный руководитель:

Постников Павел Сергеевич

д.х.н., профессор, Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск

Официальные оппоненты:

Маньшина Анна Анвяровна

д.х.н., профессор, Кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

Курзина Ирина Александровна

д.ф.-м.н., доцент, Химический факультет Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии

Защита состоится 01.11.2023 в 14:30 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050 Томск, Ленина 43а.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
к.т.н.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized initials and a surname, belonging to M.V. Kirgina.

Киргина М.В.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Современное развитие науки и технологии неразрывно связано с разработкой новых функциональных материалов. Трансформация поверхности позволяет придать или улучшить свойства исходных материалов тем самым расширяя область их применения или увеличивая возможности целевого использования в определенных областях.

Однако современные проблемы научно-технического развития ставят перед собой новые вызовы. Так, совершенно очевидной становится необходимость в создании новых методов, позволяющих тонко манипулировать характеристиками поверхности наноматериалов для придания определенных свойств. Трансформация поверхности позволяет присоединять специфические лиганды для конструирования сенсоров с высокой чувствительностью и специфичностью обнаружения, создания антибактериальных агентов с возможностью использования их в комбинированной терапии и материалов для электроники, превышающих по электрохимическим свойствам имеющиеся наноматериалы. Кроме того, поверхностные функциональные группы могут использоваться в качестве линкеров для дальнейших преобразований. Несмотря на то, что на сегодняшний день имеется достаточное количество подходов к трансформации поверхности различных материалов, не всегда известные подходы помогают достичь желаемых свойств. Поэтому, крайне актуальным является разработка новых методов и подходов к трансформации поверхности для целевого применения (биомедицинского, «зеленых» катализаторов и материалов для электроники).

Целью диссертационного исследования является разработка новых методов ковалентного арилирования поверхностей углеродных наноматериалов и дихалькогенидов переходных металлов с использованием доноров арильных радикалов и прекурсоров аринов и оценка потенциала их применения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи:**

1) Разработать новые методы трансформации поверхности углеродных квантовых точек с использованием ряда арендиазоний тозилатов, содержащих в структуре тетраалкиаммонийный фрагмент, для применения в качестве антибактериальных агентов;

2) Предложить новые подходы к ковалентной функционализации восстановленного оксида графена и сульфида молибдена с использованием реакций циклоприсоединения аринов в мягких условиях.

3) Разработать новые методы и подходы к ковалентному арилированию тонких пленок теллурида молибдена с использованием доноров арильных радикалов.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-90042 Аспиранты, РНФ 17-73-20066 и стипендии французского правительства им. Остроградского.

Методология и методы исследования. В работе использовались следующие физико-химические методы исследования структуры материалов: УФ-Вид спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия и микроскопия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, метод динамического рассеяния света, рентгеновский фазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, измерение контактного угла смачивания, высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-детектированием.

Отдельные аспекты применения полученных материалов исследовались с использованием признанных в научной литературе методов и подходов, включающих определение минимальной ингибирующей концентрации, определение жизнеспособности клеток, метод подсчета колоний; определение цитотоксичности в ходе МТТ-тестов. Анализ электрохимических свойств проводился с помощью циклической вольтамперометрии, вольтамперометрии с линейной разверткой и импедансной спектроскопии.

Научная новизна

1. Впервые показано, что внедрение тетракиламмоний-содержащих арильных групп на поверхность углеродных квантовых точек приводит к появлению ярко выраженных антибактериальных свойств, достигающих максимальной эффективности при наличии N-нонильной группы.

2. Впервые продемонстрирована принципиальная возможность ковалентной модификации восстановленного оксида графена и эксфолиированного порошка сульфида молибдена аринами при комнатной температуре в мягких условиях.

3. Впервые показано, что диарилиодониевые соли способны взаимодействовать с поверхностью тонких пленок теллурида молибдена с ковалентной прививкой арильных радикалов, причем реакционная способность иодониевых солей определяется типом полиморфа: 1T' MoTe₂ приводит к спонтанному разложению иодониевых солей, а полупроводниковая 2H фаза MoTe₂ требует дополнительной активации излучением.

Практическая значимость

1. Разработаны новые антибактериальные агенты на основе арилированных углеродных квантовых точек с высокой активностью в отношении грамположительных бактерий *S. aureus* и грамотрицательных бактерий *E. coli*, а также их биопленок, при малом времени воздействия и низких концентрациях.

2. Разработан мягкий метод модификации восстановленной формы оксида графена аринами для создания симметричных суперконденсаторов с высокой удельной емкостью.

3. Предложен метод стабилизации тонких пленок MoTe_2 в окислительных условиях через арилирование поверхности с использованием симметричных иодониевых солей, содержащих гидрофобные заместители.

По результатам работы сформулированы **положения, выносимые на защиту**:

1. Физико-химические основы поверхность-опосредованной антибактериальной активности углеродных квантовых точек с привитыми тетраалкиламмонийными группами.

2. Поверхностная функционализация восстановленной формы оксида графена (rGO) и MoS_2 через реакции циклоприсоединения аринов как метод управления свойствами материалов, и применение полученных материалов в дизайне симметричных суперконденсаторов с высокими емкостными характеристиками.

3. Физико-химические основы модификации поверхности тонких пленок MoTe_2 с использованием иодониевых солей и механизмы процесса гомолиза связи C-I, определяющиеся электронными свойствами материалов.

Соответствие паспорту специальности 1.4.4 «Физическая химия»: Диссертационная работа соответствует пунктам: 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях. 5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на международной конференции молодых ученых «Менделеев-2021» (Санкт-Петербург, 2021), V Всероссийском конкурсе НИР студентов и аспирантов вузов России по техническим, естественным и гуманитарным наукам "Шаг в науку" (Томск, 2021), V Всероссийском молодежном научном форуме "Наука будущего - наука молодых" (2020), XVII и XVIII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" (Томск, 2020, 2021), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020), Международной конференции SFNano C'Nano (Дижон, Франция, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 7 материалов докладов на конференциях различного уровня.

Структура и объем работы. Работа изложена на 170 страницах, содержит 93 рисунка и 13 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения

результатов, экспериментальной части, заключения, списка используемых сокращений, списка литературы (527 наименований). Приложения включают в себя данные по оценке активности CDs-C9 по отношению к биопленкам, таблицы сравнения активности по отношению к биопленкам и отдельным бактериями материалов на основе углеродных квантовых точек, таблицу сравнения электрохимических свойств углеродных материалов на основе восстановленной формы оксида графена.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Постникову П.С. (ИШХБМТ ТПУ) за наставления, помощь, плодотворные дискуссии и всестороннюю поддержку в работе и, в частности, подготовке диссертации. Также автор благодарен профессору Rabah Boukherroub (Университет Лилля) за плодотворное сотрудничество и конструктивные дискуссии. Автор благодарен к.х.н. Гусельниковой О.А. (ИШХБМТ ТПУ) за всестороннюю помощь и поддержку в выполнении работ. Семенову О.В. за постоянную всестороннюю поддержку во всех вопросах. Автор сердечно благодарит всех соавторов работ, вошедших в диссертацию; а также коллектив научной группы Постникова П.С. и Boukherroub R. за поддержку и мотивацию.

Основное содержание работы

1. Арилирование поверхности углеродных квантовых точек арендиазоний тозилатами, содержащими тетраалкиламмонийный фрагмент

Арилирование поверхности графеноподобных материалов (ГПМ) с использованием диазониевых солей (ДС) является одним из наиболее удобных методов поверхностной функционализации. Вместе с тем, среди обилия функциональных групп в структуре ДС неизвестно примеров иммобилизации положительно заряженных тетраалкиламмонийных групп, несмотря на их значительный потенциал для дальнейшего применения.

Недавно в нашей научной группе был разработан метод синтеза новых представителей ряда арендиазоний тозилатов (ADT-C...C12), содержащих в структуре тетраалкиламмонийный фрагмент¹, что сподвигло нас на изучение процессов модификации ГПМ на примере углеродных квантовых точек (CDs) с использованием солей данного типа.

На первом этапе исследований нами были получены CDs через карбонизацию лимонной кислоты и этилендиамина под микроволновом излучением (рисунок 1А). Принимая во внимание активность поверхности CDs, а также способность ДС вступать в реакцию с углеродными поверхностями спонтанно, мы осуществили реакцию арилирования через простое смешение

¹ Работа выполнена совместно с аспирантом Никифоровой К.А.

растворов CDs и солей диазония (рисунок 1). После проведения процесса, полученный материал очищался с помощью диализа.

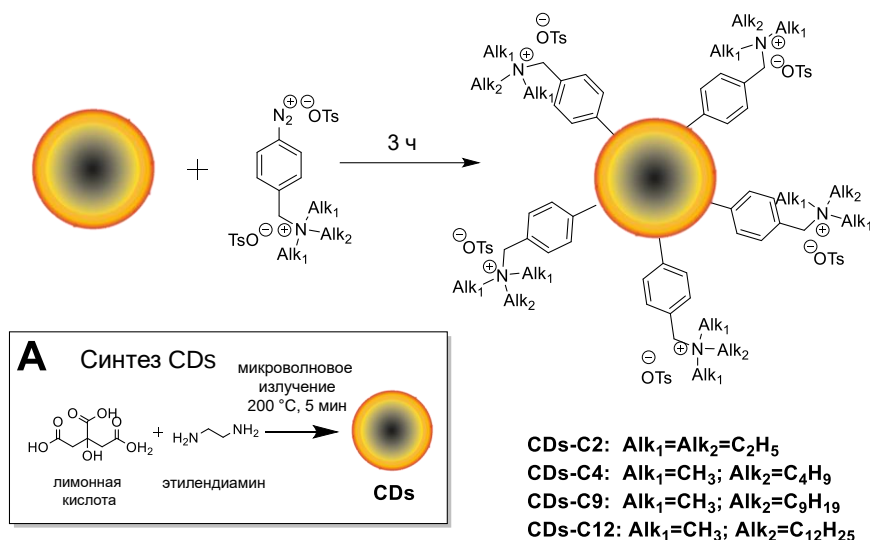


Рисунок 1 - Синтез исходных квантовых точек и модификация поверхности CDs тетраалкиламмонийными (ТАА) солями (CD-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12)

Полученные материалы исследовались с использованием комплекса физико-химических методов анализа. Так, анализ ИК спектров арилированных квантовых точек позволил выявить новые полосы колебаний от привитых органических функциональных групп: алкильных групп ($2930\text{--}2850$, 1360 , 685 см^{-1}), фениленовых групп (685 , 1000 , 1124 , 1183 см^{-1}) и тозилата (685 , 1033 , 1124 , 1183 см^{-1}). Особенно важно отметить отсутствие полосы поглощения $\text{N}\equiv\text{N}^+$ вблизи $2300\text{--}2230\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о полной конверсии соли диазония и отсутствии хемосорбированных молекул.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), на спектрах модифицированных углеродных точек наблюдается появление новых пиков S_{2p} и S_{2s} в районе 167.5 и 229.0 эВ характерных для тозилат-анионов (TsO^-) (рисунок 2). Также стоит отметить увеличение интенсивности компоненты C-C (285.5 эВ) с ≈ 3 до ≈ 12 ат. % и C=C (284.5 эВ) для всех модифицированных квантовых точек по отношению к исходным. Деконволюция спектра N_{1s} (рисунок 2С) позволила выделить два пика на 400 и 401.7 эВ , характерные для C-N и $\text{C}_3\text{-N}^+$ групп, соответственно. Отсутствие пика, соответствующий $\text{C}_3\text{-N}^+$ группам, у исходных точек, и появление пика после прививки ADTs-C2...C12 с атомным содержанием до 1.8 ат. % указывает на ковалентную модификацию поверхности ТАА группами. Наибольшее содержание компонент C-N , C=C и $\text{C}_3\text{-N}^+$ и S_{2p} отмечалось для CDs-C2 и CDs-C9. Дополнительно стоит отметить отсутствие пика на 405.7 эВ , соответствующего $\text{C-N}\equiv\text{N}^+$, что свидетельствует об отсутствии хемосорбированных солей диазония (рисунок 2С).

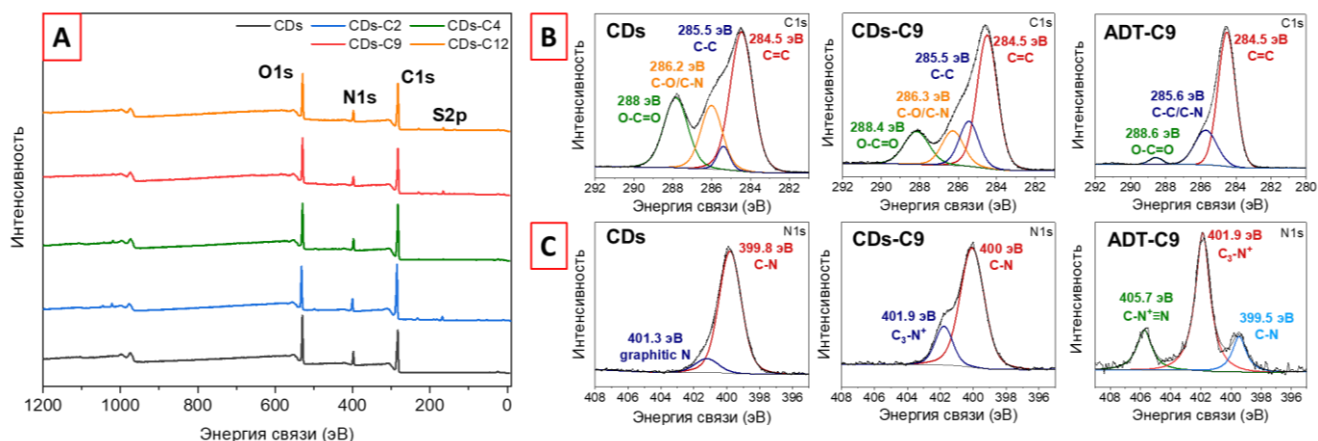


Рисунок 2 - (A) РФЭС спектры CDs, CDs-C2, CD-C4, CD-C9 и CDs-C12; РФЭС спектры высокого разрешения (B) C_{1s} CDs, CDs-C9 и ADT-C9; (C) N_{1s} CDs, CDs-C9 и ADT-C9

После модификации, на УФ-Вид спектрах CDs-C2, C4, C9, C12 наблюдается появление нового широкого пика при 450 нм, обусловленного агрегацией CDs (таблица 1), что представляет собой косвенное доказательство изменения поверхностных свойств. Флуоресцентная спектроскопия выявила факт подавления флуоресценции, что также является косвенным методом доказательства процесса ковалентной модификации.

На следующем этапе мы оценили гидродинамический (с использованием динамического рассеяния света) и геометрический (с использованием атомно-силовой микроскопии) диаметр полученных материалов и ζ-потенциал (таблица 1).

Таблица 1 -ζ-потенциал и размер исходных и модифицированных CDs

	Структура	ζ-потенциал, мВ	Диаметр ^a , нм	Гидродинамический диаметр ^b , нм
CDs		-13.0±3.0	2.3±0.3	7.3±1.7
CDs-C2		+2.7±2.3	4.0±0.8	109.9±39.4
CDs-C4		+4.7±2.5	5.5±0.8	72.1±20.5
CDs-C9		+7.5±2.0	6.5±1.0	130.2±60.8
CDs-C12		+13.0±3.0	3.5±1.2	103.7±18.7

^aсогласно измерениям атомно-силовой микроскопии (АСМ) на подложке слюды;

^bраспределение размера по интенсивности согласно динамическому рассеянию света (ДРС)

Данные, полученные по результатам измерений диаметра частиц двумя методами, продемонстрировали значительное увеличение размера частиц после присоединения ТАА групп. Неожиданные результаты были получены для CDs-C12, гидродинамические и геометрические диаметры которых были аналогичны диаметрам CDs-C2 и CDs-C4. Этот факт можно объяснить конформационной свободой алкильной цепи, которая может образовывать относительно плотные структуры в воде или на поверхности. Присоединение ТАА фрагментов привело к выраженному изменению ζ -потенциала исходных CDs с отрицательного значения на положительные (таблица 1).

1.2 Оценка антибактериальных свойств и цитотоксичности. Исследование механизма антибактериальной активности

Полученные материалы имеют значительный положительный заряд на поверхности, что позволяет их рассматривать в качестве потенциальных антибактериальных агентов. Более того, структура функциональных групп должна сообщать материалам амфифильные свойства благодаря присутствию алкильных групп. Данный факт также позволяет полагать, что полученные материалы могут проявлять высокую активность и в отношении биопленок.

Антибактериальная активность исходных и модифицированных CDs была оценена методом определения минимальной ингибирующей концентрации (МИК) по отношению к двум бактериальным штаммам: грамположительные *Staphylococcus aureus* ATCC® 43300™ (*S. Aureus*) и грамотрицательные *Escherichia coli* K12 MG 1655 (*E. coli*). Как и прогнозировалось, исходные CDs не оказали существенного влияния на рост колоний (таблица 2). Ковалентная прививка триэтилбензиламмонийных групп (CDs-C2), как и диметил(бутил)(бензил)аммонийных групп (CDs-C4) слабо влияют на антибактериальную активность по отношению к двум штаммам бактерий. Отсутствие активности может быть объяснено слабым положительным поверхностным зарядом ($+2.7 \pm 2.3$ и $+4.7 \pm 2.5$ мВ, соответственно), что провоцирует слабое взаимодействие модифицированных групп на поверхности материала с мембраной бактерий. Напротив, ковалентная прививка C9-групп на поверхность квантовых точек оказала существенное влияние на антибактериальную активность - значения МИК 3.09 ± 1.10 мкг мл⁻¹ для *S. aureus* и 7.93 ± 0.17 мкг мл⁻¹ для *E. Coli* оказались значительно низкими по сравнению с ранее опубликованными результатами. Дальнейшее увеличение алкильной цепи (CDs-C12) привело к увеличению МИК, что может быть объяснено блокировкой электростатического взаимодействия положительно заряженных ТАА с бактериями из-за способности гидрофобных хвостов «прилипать» друг к другу посредством гидрофобных межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 2 - Значения МИК исходных и модифицированных CDs для *S. aureus* и *E. coli*

	Алкильная группа	МИК (мкг мл ⁻¹)	
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
CDs	-	>256	>256
CDs-C2	C ₂ H ₅	>256	>256
CDs-C4	C ₄ H ₉	>256	>256
CDs-C9	C ₉ H ₁₉	3.09±1.10	7.93±0.17
CDs-C12	C ₁₂ H ₂₅	64	256

Для применения материалов в области биомедицины, высокая антибактериальная активность должна также сопровождаться хорошей биосовместимостью материалов. Для оценки цитотоксичности были проведены МТТ-тесты на клеточной линии эмбриональных фибробластов мышей 3Т3-L1 и анализ живых клеток с использованием резазурина на раковых клеточных линиях HeLa (ATCC® CCL-2™) и U-87 MG (ATCC® HTB-14™). Полученные данные позволили выявить хорошую биосовместимость арилированных точек CDs-C2...C12, что в совокупности с высоким антибактериальным эффектом CDs-C9 делают их весьма привлекательными для применения в деструкции антибактериальных пленок *S. aureus* и *E. coli*.

Образование биопленок является одним из наиболее эффективных механизмов устойчивости бактерий, влияющих на проникновение и повреждение бактерий в биопленках антибиотиками и иммунными клетками носителя. Оценка активности CDs-C9 по отношению к биопленкам *S. aureus* и *E. coli* позволила выявить способность CDs-C9 затруднять рост и разрушать биопленки дозозависимым образом. Полное разрушение биопленки с остаточной массой меньше 5% было достигнуто при концентрации CDs-C9 - 64 мкг мл⁻¹ после 6 часов инкубации и 128 мкг мл⁻¹ после 2 часов инкубации. Воздействие CDs-C9 на пленки *E. Coli* в течение 6 часов привело к уменьшению биомассы пленки *E. coli* до 35% и 30% остаточной биомассы при концентрациях 128 и 256 мкг мл⁻¹, соответственно. Проявление слабой цитотоксичности CDs-C9 при данных концентрация предполагает возможность использования CDs-C9 не только в естественных, промышленных и больничных условиях, но и для лечения инфекций, связанных с биопленками. Полученные результаты свидетельствуют, что CDs-C9 является многообещающим средством против биопленок *S. Aureus* и *E.Coli*.

Исследование механизма повышенной антибактериальной активности CDs-C9 выявило, что механизм объясняется оптимальным балансом двух основных факторов: (i) положительным зарядом на поверхности, увеличивающим сродство к клеточной мембране и приводящим к

процессу агломерации и нарушению мембранного баланса, и (ii) гидрофобностью алкильной цепи, способствующей интенсивному взаимодействию и проникновению CDs-C9 в гидрофобный липидный слой клеточной мембраны с последующим повреждением и разрывом мембраны.

2. Арилирование поверхности восстановленного оксида графена через реакцию циклоприсоединения аринов для создания суперконденсаторов

Несмотря на очевидные преимущества ДС в реакциях арилирования поверхности ГПМ, изучение процессов модификации ГПМ альтернативными методами (включая, например, модификацию аринами) для электроники, сенсорики и хранения энергии является крайне актуальным. Однако, традиционные методы циклоприсоединения аринов ограничены жесткими условиями их генерации в реакционных средах. Более того, известные работы ограничиваются лишь исследованием фундаментальных закономерностей процесса, несмотря на значительный потенциал для применения материалов.

Данные предпосылки сподвигли нас на изучение процессов модификации rGO с использованием прекурсоров аринов последнего поколения – псевдоциклических арилбензиодоксобо́ролов² для применения полученных материалов в системах хранения энергии.

В качестве арилирующего агента использовался мезитил-2-фторо-1-фенилбороновая кислота-6-иодоний трифлат (MPB-OTf) (структура приведена на рисунке 3). Псевдоциклические иодоксаборол трифлаты способны вступать во взаимодействие с водой с выделением йодистого мезитилена и борной кислоты с образованием чрезвычайно реакционноспособных аринов.

Для проведения процесса модификации мы использовали коммерчески доступный rGO. Принимая во внимание высокую реакционную способность MPB-OTf, мы осуществили модификацию rGO через простое смешение при комнатной температуре. Для оценки влияния степени арилирования (количества привитых групп на поверхность rGO), мы осуществляли превращения с тремя различными массовыми соотношениями между MPB-OTf и rGO (1/0.5 (f1-rGO), 1/0.83 (f2-rGO), 1/1 (f3-rGO)) (рисунок 3).

² Yoshimura A. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature / A. Yoshimura, J. M. Fuchs, K. R. Middleton, A. V Maskaev, G. T. Rohde, A. Saito, P. S. Postnikov, M. S. Yusubov, V. N. Nemykin, V. V Zhdankin // Chem. Eur. J. – 2017. – Т. 23 – № 66 – 16738–16742 с.

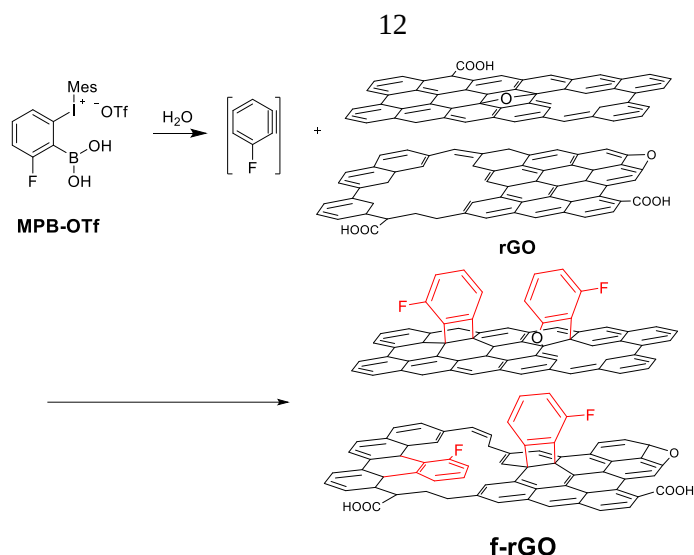


Рисунок 3 - Схема модификации восстановленного оксида графена MPB-OTf

Анализ спектров комбинационного рассеяния света (КР) подтвердил малую степень функционализации поверхности, а также сложный характер присоединения групп с вовлечением как C=C групп, так и C-O-C групп rGO. Кроме того, стоит отметить, что присоединение 4-фторбензина к поверхности rGO привнесло малое количество новых дефектов, что является преимуществом с точки зрения сохранения электронной структуры rGO.

Оценка межслойного расстояния является одним из определяющих факторов подвижности электролита в структуре, что важно для использования материалов в качестве электродов в системах хранения энергии. Оценка межслойного расстояния до и после функционализации осуществлялась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 4). Согласно изображениям ПЭМ для образцов f-rGO наблюдалось увеличение среднего межслойного расстояния (rGO - 0.386 ± 0.017 нм, f1-rGO - 0.462 ± 0.018 и f3-rGO - 0.467 ± 0.036 нм), что объясняется прививкой фторфениленовых фрагментов на поверхности графеновых листов и эффектом «отталкивания» между функциональными группами.

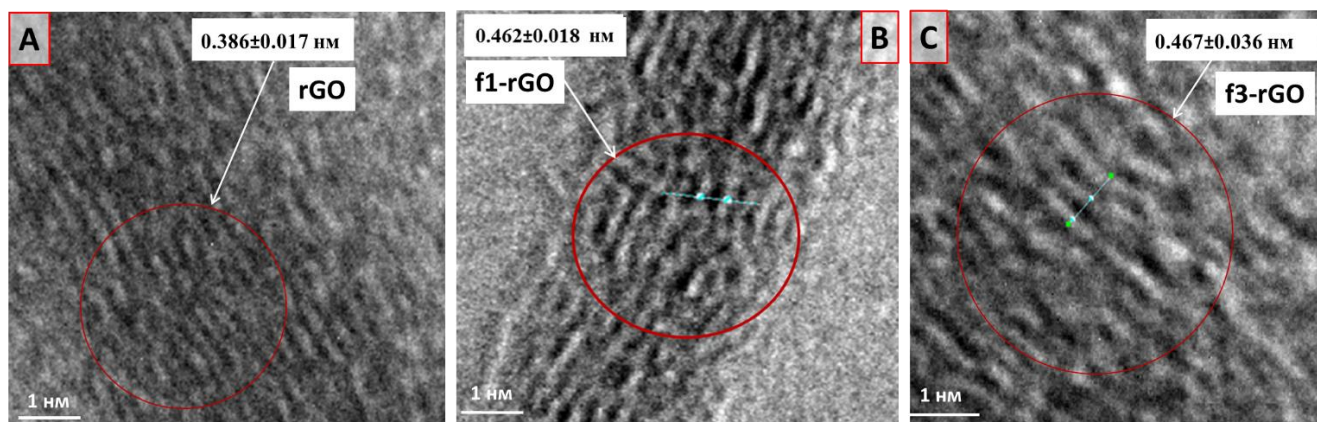


Рисунок 4 - Изображения ПЭМ (A) rGO, (B) f1-rGO и (C) f3-rGO

2.1 Исследование емкостных свойств арилированных материалов f-rGO

Углеродные материалы являются крайне привлекательными для применения в качестве электродов для электрохимических двухслойных конденсаторов (суперконденсаторов). Тем не менее, агломерация слоев значительно уменьшает эксплуатационные характеристики rGO. По этой причине зафиксированный факт увеличения межслойного расстояния для арилированных образцов f-rGO является крайне интересным с точки зрения ионных взаимодействий (доступ к поверхности и подвижность ионов электролита) в электрохимических процессах. Кроме того, полученные величины межслойных расстояний в f-rGO, а также малое количество дефектов, позволяют предположить, что полученные материалы могут обладать высоким потенциалом для применения в суперконденсаторах.

Электрохимические свойства полученных образцов исследовали в 3-х электродной ячейке в 2М КОН. Для всех арилированных материалов f-rGO наблюдалось увеличение площади кривой циклической вольтамперометрии по сравнению с исходным rGO. Наибольшей же площадью кривой, а следовательно, и наибольшей емкостью обладает f2-rGO.

Согласно полученным гальваностатическим кривым заряда-разряда f2-rGO также обладает наибольшей удельной емкостью 296.9 Ф г^{-1} при плотности тока 1 А г^{-1} (рисунок 5А). Вместе с тем, все образцы демонстрировали высокую кулоновскую эффективность, что подтверждает хорошие эксплуатационные характеристики материала в качестве электродов для суперконденсаторов. Анализ импедансных кривых выявил наличие достаточной проводимости для всех арилированных образцов с наименьшей величиной внутреннего сопротивления для f2-rGO.

Основываясь на данных по удельной емкости f2-rGO, мы использовали полученные материалы для изготовления симметричного суперконденсатора. Удельная емкость устройства, рассчитанная на основе гальваностатических кривых заряда-разряда, составила 29, 28, 27, 25, 25 и 23 Ф г^{-1} при плотностях тока 1, 2, 3, 4, 6 и 8 А г^{-1} , соответственно (рисунок 5В). На основе полученных данных были рассчитаны соответствующие плотности энергии $5.3 \text{ Вт} \cdot \text{ч кг}^{-1}$ и мощности 508.8 Вт кг^{-1} , превосходящие по значениям представленные в литературе материалы на основе rGO.

Анализ кривых электрохимической импедансной спектроскопии подтвердил проводимость материала: собственное сопротивление устройства, рассчитанное на основе соответствующей эквивалентной схемы, составило 0.06 Ом см^{-2} . Дополнительно, была подтверждена значительная циклическая стабильность материала - после 10 000 циклов зарядки-разрядки при 1 А г^{-1} наблюдалось сохранение около 96 % первоначальной емкости.

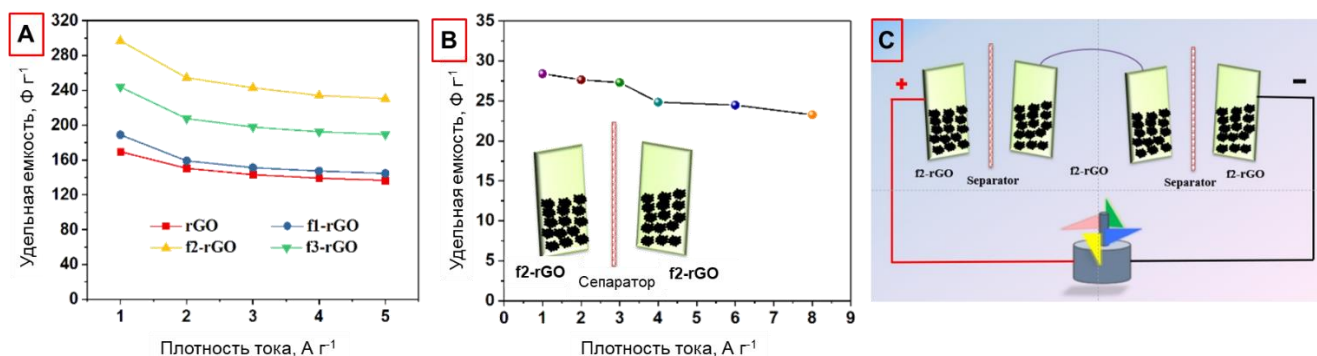


Рисунок 5 - (A) Удельная емкость материалов rGO и f-rGO при различных плотностях тока; (B) Удельная емкость симметричного суперконденсатора при различных плотностях тока; (C) Схематическая иллюстрация устройства на основе двух симметричных суперконденсаторов, подключенного к самодельной мельнице

Дополнительно, нами было продемонстрировано непосредственное практическое применение полученных материалов: два симметричных суперконденсатора были подключены последовательно к двигателю (1.5-9 В) самодельной ветряной мельницы (рисунок 5C). Согласно полученным гальваностатическим кривым заряда-разряда, окно потенциалов для двух подключенных в цепь суперконденсаторов находится в диапазоне 0-2.6 В, что является достаточным для обеспечения работы ветряной мельницы в течение 3 секунд.

Продемонстрированное практическое применение полученных материалов, а также сравнение емкостных характеристик электродных материалов со структурно близкими позволяет с уверенностью утверждать, что разработанный метод модификации приводит к созданию крайне эффективных электродных материалов для устройств накопления энергии. Механизм повышения удельной емкости f-rGO может быть объяснен как сохранением электронной структуры rGO, так и оптимальным межслойным расстоянием, непосредственно влияющими на доступность и подвижность ионов электролита.

3. Арилирование поверхности дихалькогенидов переходных металлов аринами

Вдохновленные успехами в модификации rGO, мы решили распространить данные реакции и на другие перспективные 2D материалы. На сегодняшний день реакции циклоприсоединения аринов на поверхности ДПМ не описаны, хотя такой метод арилирования вполне достоин занять свое место в арсенале подходов по созданию высокофункционализированных ДПМ. Таким образом, мы посчитали крайне актуальным исследование возможности функционализации поверхности ДПМ аринами.

На первом этапе мы получили порошки 1Т MoS₂ сольвотермальным методом³ и подтвердили получения 1Т-полиморфа различными методами физико-химического анализа (спектроскопия КР, РФЭС, Уф-Вид спектроскопия, рентгеновская дифракция).

На следующем этапе мы исследовали принципиальную возможность арилирования поверхности MoS₂ аринами на примере фазы 1Т MoS₂. Выбор 1Т фазы в процессе арилирования аринами обусловлен более высокой реакционной способностью по сравнению с полупроводниковой 2Н. По аналогии с поверхностью rGO, простое смешивание порошка 1Т MoS₂ и раствора МРВ-OTf в присутствии воды привело к генерированию 2-фторбензина, способного вступать в реакцию с MoS₂ (продукт был обозначен как 1Т MoS₂-arF). Дополнительно, в качестве сравнения, мы также провели модификацию 1Т MoS₂ с использованием ароматической соли диазония - 2-фторбензолдiazоний тозилата (ДС-F) (продукт был обозначен как 1Т MoS₂-dF) (рисунок 6).

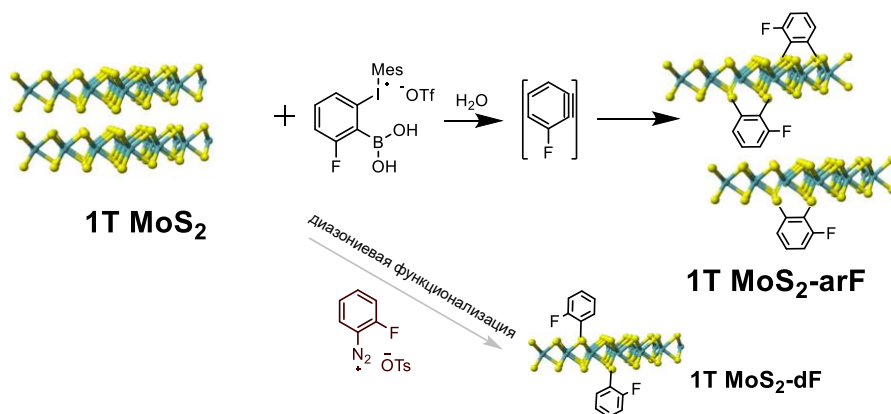


Рисунок 6 - Схема модификации 1Т MoS₂ с использованием МРВ-OTf и ДС-F

Полученные материалы исследовались с использованием ряда физико-химических и микроскопических методов анализа. Анализ ИК спектров арилированных материалов выявил характеристические частоты колебаний связей, относящихся к структуре прививаемых фрагментов, а также отсутствие полос поглощения солей диазония, что указывает на ковалентную модификацию поверхности MoS₂.

Анализ спектров РФЭС позволил установить относительную степень ковалентной функционализации - 9.98 % для 1Т MoS₂-arF и 20.2 % для 1Т MoS₂-dF, а также большее содержание 1Т фазы в арилированных материалах MoS₂ по сравнению с исходным материалом. Наличие маркерного элемента F в составе привитых групп позволяет сравнить количество привитых фторфениленовых фрагментов на арилированных поверхностях. Так, двухкратная

³ Liu Q. Gram-Scale Aqueous Synthesis of Stable Few-Layered 1T-MoS₂: Applications for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution / Q. Liu, X. Li, Q. He, A. Khalil, D. Liu, T. Xiang, X. Wu, L. Song // Small – 2015. – Т. 11 – № 41 – 5556–5564с.

разница в содержании F - 2.7 ат. % для 1T MoS₂-arF и 5.5 ат. % для 1T MoS₂-dF коррелирует с данными по степени функционализации, полученными при анализе спектров S_{2p} (9.98 % для 1T MoS₂-arF и 20.2 % для 1T MoS₂-dF), и подтверждает меньшее количество присоединенных групп в результате модификации 4-фторбензином.

Интересным для нас показалось сравнение количественных показателей реакций арилирования поверхности rGO и 1T MoS₂. Анализ полученных спектров ИК и РФЭС для f-rGO и 1T MoS₂-arF выявил большую степень арилирования для 1T MoS₂-arF (ат. содержание фтора – 2.7 ат. %) по сравнению f-rGO (ат. содержание фтора – 0.26 ат. %). Данный факт определенно свидетельствует о наличии большего количества реакционноспособных сайтов на поверхности MoS₂ по сравнению с поверхностью rGO.

Анализ спектров КР арилированных 1T MoS₂ выявил преимущественное сохранение структуры в результате арилирования аринами с меньшим количеством новых дефектов по сравнению с diazonиевой функционализацией. Наблюдаемое сохранение структуры поверхности, а также закономерности поведения пиков КР указывают на вовлечение преимущественно краевых участков в связывание с арильными группами в реакции циклоприсоединения аринов (рисунок 7).

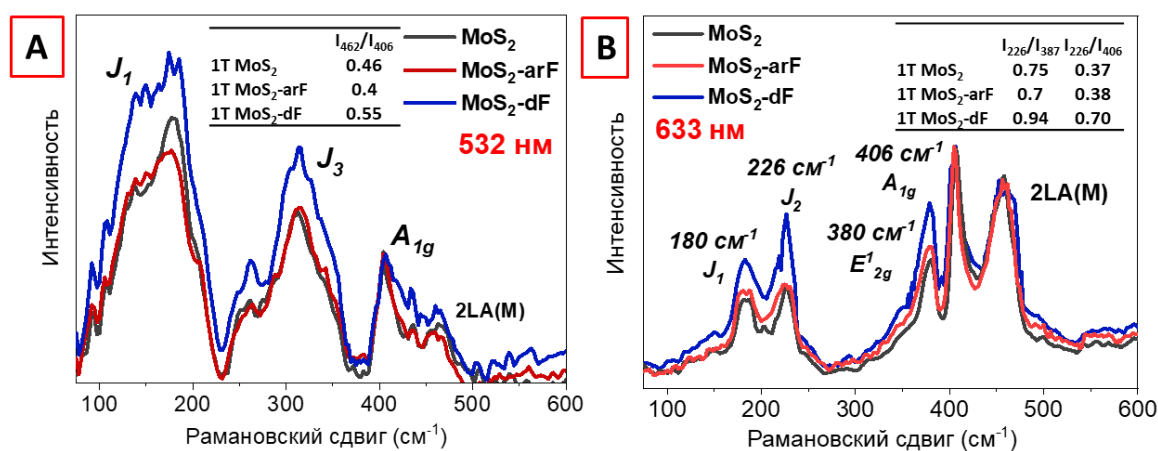


Рисунок 7 - Спектры КР исходных и арилированных 1T-MoS₂ ((A) 532 нм и (B) 633 нм)

Дополнительно стоит отметить, незначительное, однако, нетипичное уменьшение ширины запрещенной зоны (поведение p-типа) после арилирования поверхности с использованием аринов. Анализ изображений ПЭМ и электронной дифракции выявил сохранение структуры и кристалличности в случае присоединения аринов, что является заметным преимуществом данного метода, а также является дополнительным подтверждением участия преимущественно краевых участков при функционализации аринами.

Изучение процессов арилирования поверхности MoS₂ аринами выявило преимущественное сохранение структуры в результате модификации, а также снижение количества дефектов, что

заметно отличает представленный метод функционализации дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) от известных (например, diazonиевая функционализация). Прививка функциональных групп без генерации новых дефектов не позволила повысить эффективность материалов в электрокаталитических процессах, однако является крайне желательной для применения ДПМ в (опто)электронике.

4. Арилирование MoTe_2 с использованием симметричных иодониевых солей

Успехи в арилировании поверхности ДПМ на примере MoS_2 сподвигли нас на продолжение работ в данном направлении и расширение ряда вовлекаемых ДПМ. Среди представителей ДМП тонкие пленки MoTe_2 отличаются целым рядом полезных свойств, которые обуславливают их применение в (опто)электронных устройствах (фотодиоды, солнечные элементы и устройства памяти), сенсорных и каталитических системах, а также для хранения энергии. Несмотря на широту потенциальных применений, сведения о модификации поверхности MoTe_2 крайне ограничены. Стоит отметить, что MoTe_2 имеет ряд структурных особенностей схожих с более распространённым MoS_2 , однако, существенным отличием MoTe_2 является крайне низкая стабильность в окислительных условиях, что значительно ограничивает возможности модификации поверхности и дальнейшего использования таких материалов.

На первой стадии исследования нами совместно с коллективом Ганина (Университет Глазго) были получены тонкие пленки $1\text{T}'$ (моноклинная решетка) и 2H (гексагональная решетка) MoTe_2 методом газофазного осаждения⁴, и исследована их структура с использованием следующих методов: спектроскопия КР, РФЭС и АСМ.

На втором этапе для разработки метода арилирования поверхности MoTe_2 мы подтвердили стабильность пленок в реакционной среде – дегазированной смеси растворителей $\text{MeOH} : \text{MeCN}$ (50 : 50 об. %).

Далее исследование процессов арилирования поверхности было начато на примере фазы $1\text{T}'$ - MoTe_2 с использованием diazonиевой соли DC-CF_3 ввиду наличия маркерных групп CF_3 , легко детектируемых методом РФЭС. Однако, оказалось, что DC являются неподходящими агентами для трансформации поверхности тонких пленок MoTe_2 ввиду высокой реакционной способности DC-CF_3 , что приводит к отслоению пленки от подложки.

Полученные данные вдохновили нас на изучение альтернативных методов арилирования пленок $1\text{T}'$ - MoTe_2 с использованием ИС в качестве доноров арильных радикалов, а именно ИС-

⁴ Fraser J.P. Selective phase growth and precise-layer control in MoTe_2 / J. P. Fraser, L. Masaityte, J. Zhang, S. Laing, J. C. Moreno-López, A. F. McKenzie, J. C. McGlynn, V. Panchal, D. Graham, O. Kazakova, T. Pichler, D. A. MacLaren, D. A. J. Moran, A. Y. Ganin // Commun. Mater. – 2020. – Т. 1 – № 1 – 1–9 с.

CF_3 , наиболее близкой по структуре к ДС-CF_3 (рисунок 8). Наиболее важным вопросом в разработке методов модификации является выявление необходимых стимулов для проведения процесса.

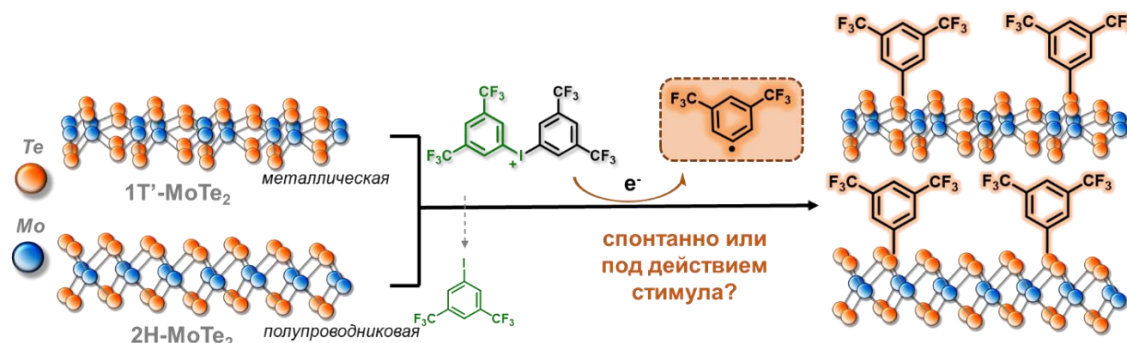


Рисунок 8 - Схема трансформации поверхности $1\text{T}'$ - и 2H-MoTe_2 с использованием ИС-CF_3

Удивительно, но, как показали данные физико-химических исследований, реакция арилирования пленок $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ с использованием ИС прошла и в спонтанном режиме. Анализ спектров КР показал сдвиги характеристических пиков $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$, что является косвенным доказательством прививки арильных групп. Дополнительно, было выявлено, что арильные группы взаимодействуют только с верхними слоями пленки MoTe_2 , не затрагивая объемную структуру. Анализ спектров РФЭС подтвердил прививку арильных групп на поверхность $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ с образованием связи Te-C (рисунок 9А,В). Степень ковалентной трансформации поверхности составляет 7.3 %. Исследования методом АСМ исходных и арилированных пленок 2H-MoTe_2 и РФЭС выявили образование тонкого органического монослоя арильных групп. Также мы наблюдали увеличение краевого угла смачивания воды с $76 \pm 2.1^\circ$ для исходной пленки до $90 \pm 2.5^\circ$ после реакции (рисунок 9С).

Логичным шагом в изучении возможностей трансформаций поверхности MoTe_2 является апробация подхода для полупроводниковой фазы 2H-MoTe_2 . Однако, анализ РФЭС спектров арилированных пленок 2H-MoTe_2 с использованием ИС-CF_3 в спонтанном режиме выявил лишь адсорбцию соли на поверхности вместо ковалентного связывания арильных групп.

Наблюдаемая низкая реакционная способность ИС-CF_3 по отношению к 2H-MoTe_2 является ожидаемой, так как активация ИС проходит через расщепление связи C-I , которая требует наличия дополнительного стимула (например, потенциала или облучения светом) для образования активного арильного радикала. Мы предположили, что при воздействии света с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны 2H-MoTe_2 ($E_g \approx 1.1$ эВ), будет происходить генерация высокоэнергетических электрон-дырочных пар, способных инициировать разрыв связи C-I . Однако, анализ пленок 2H-MoTe_2 , полученных при реакции с

солью ИС-CF₃ при облучении светодионом с длиной волны 1050 нм (≈ 1.1 эВ), эквивалентной ширине запрещённой зоны 2H-MoTe₂, выявил также лишь адсорбцию соли на поверхности.

Следующим шагом для проверки гипотезы являлось проведение реакции при облучении светодионом с большей энергией кванта (1.6 эВ) - 780 нм. Анализ спектров РФЭС 2H-MoTe₂-CF₃ выявил ковалентное связывание арильных групп на поверхности через образование связи Te-C (рисунок 9D, E). Таким образом, энергия кванта 1.6 эВ (780 нм) является достаточной для возбуждения электронов в полупроводнике 2H-MoTe₂ для разложения соли ИС-CF₃. Относительная степень функционализации поверхности оказалась выше, чем для 1T'-MoTe₂-CF₃ – 11.8 % против 7.3 %, соответственно (рисунок 9E).

Исследования методом АСМ и РФЭС исходных и арилированных пленок 2H-MoTe₂ выявили неравномерное распределение групп на поверхности, что указывает на более толстый (или, возможно, более неоднородный) органический слой на пленках 2H-MoTe₂ по сравнению с 1T'-MoTe₂. Результаты измерения краевого угла смачивания воды показали гидрофобный характер поверхности 2H-MoTe₂-CF₃ после арилирования - угол смачиваемости увеличился с 70° до 95°, что является косвенным методом подтверждения трансформации поверхности (рисунок 9F).

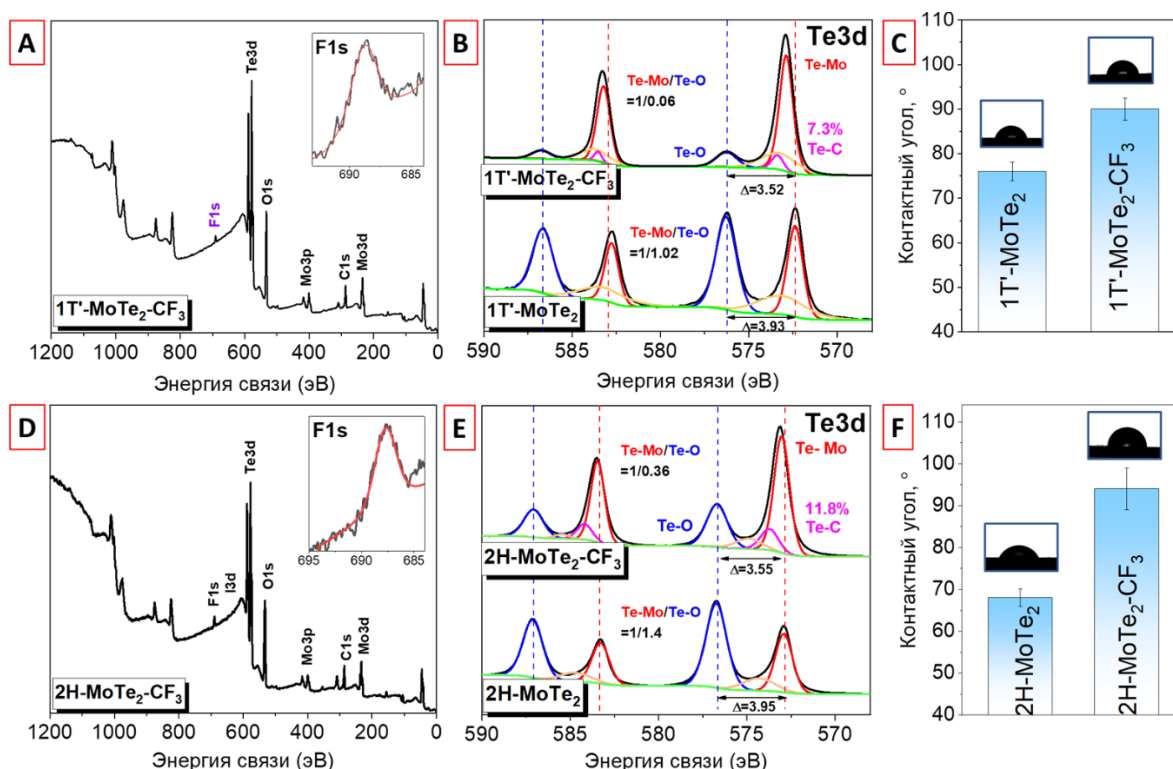


Рисунок 9 - (A) Обзорный РФЭС спектр и (B) спектр высокого разрешения Te_{3d} 1T'-MoTe₂-CF₃; (C) Величина контактного угла воды образцов 1T'-MoTe₂ и 1T'-MoTe₂-CF₃; (D) Обзорный РФЭС спектр и (E) спектр высокого разрешения Te_{3d} 2H-MoTe₂-CF₃; (F) Величина контактного угла воды образцов 2H-MoTe₂ и 2H-MoTe₂-CF₃

Анализ спектров исходных и арилированных пленок 1Т'- и 2Н-MoTe₂ до и после 336 часов во влажном воздухе и под действием прямых солнечных лучей выявил преимущественное сохранение поверхности арилированных пленок, тогда как для исходных пленок наблюдалась дальнейшая деградация 1Т' и 2Н-MoTe₂. Данный факт объясняется наличием защитного поверхностного арильного гидрофобного слоя Ar-(CF₃)₂, способного отталкивать влагу и препятствовать окислению поверхности. Таким образом, арирование поверхности с использованием ИС-CF₃ является простым и эффективным способом защиты тонких пленок от внешних условий, расширяющим применение MoTe₂ в различных условиях.



Рисунок 10 - Фото 2Н-MoTe₂ и 2Н-MoTe₂-CF₃ после экспериментов по смачиваемости

Интересно, что деградация пленок под действием влаги фиксируется визуально по внешнему виду пленок 2Н-MoTe₂ после измерения контактного угла смачивания: на поверхности исходных пленок хорошо видны следы капель воды светлого цвета, в то время как для арилированных пленок видимых изменений поверхности не наблюдается (рисунок 10).

Изучение процессов арирования поверхностей металлического 1Т'-MoTe₂ и полупроводникового 2Н-MoTe₂ выявило различную реакционную способность полиморфов, что можно объяснить различием в электронной структуре (рисунок 11). С электронной точки зрения, 1Т'-MoTe₂ является металлом со значительным количеством делокализованных электронов. Следовательно, нулевая запрещенная зона делает возможным перенос электронов к молекуле ИС-CF₃ для расщепления связи C-I с последующим образованием радикалов и их спонтанному связыванию с поверхностью. Однако в случае полупроводникового 2Н-MoTe₂, спонтанный перенос электронов невозможен из-за наличия запрещенной зоны, в связи с чем необходимо воздействие внешнего стимула (в нашем случае света). Следовательно, при взаимодействии ИС-CF₃ с поверхностью 2Н-MoTe₂ происходит образование и последующее расщепление поверхностного комплекса, которое осуществляется за счет переноса возбужденных электронов от поверхности с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны 2Н-MoTe₂.

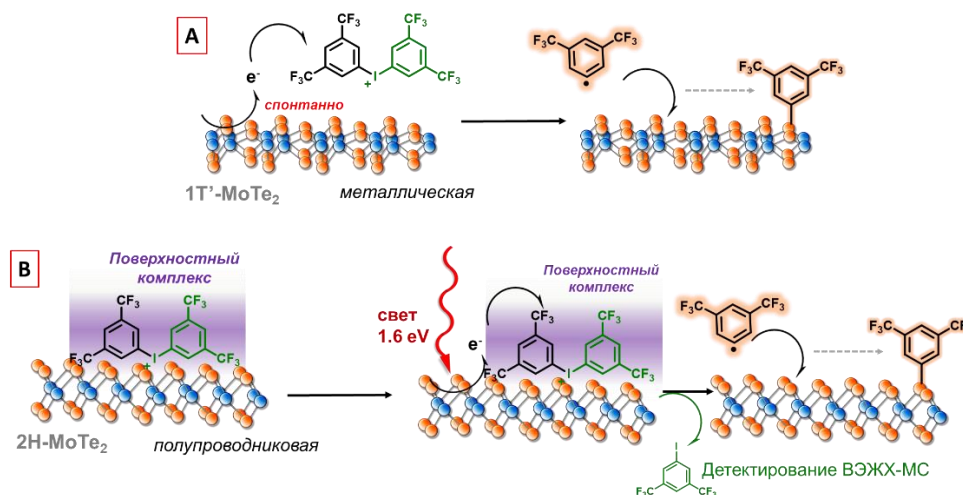


Рисунок 11 - Предполагаемый механизм арилирования поверхности тонкой пленки (A) 1T'- и (B) 2H-MoTe₂ с использованием ИС-CF₃

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые показано, что арилирование поверхности углеродных квантовых точек тетраалкиламмоний-содержащими арильными группами приводит к получению материалов с ярко выраженными антибактериальными свойствами в отношении грамположительных бактерий *S. aureus* и грамотрицательных бактерий *E. coli*, а также их биопленок, при малом времени воздействия и низких концентрациях. Введение N-нонильной группы позволяет достичь максимальной активности антибактериальных агентов, механизм которой объясняется оптимальным балансом между положительным зарядом на поверхности и гидрофобностью алкильной цепи.

2. Разработан метод ковалентной модификации восстановленного оксида графена аринами в ходе циклоприсоединения в мягких условиях, обеспечивающий низкодефектную прививку фениленовых функциональных групп и показана применимость полученных материалов для создания симметричных суперконденсаторов с высокими емкостными характеристиками.

3. Открыта реакция модификации эксфолированного порошка сульфида молибдена аринами в ходе циклоприсоединения в мягких условиях, позволяющая сохранить структуру исходных порошков.

4. Разработан метод арилирования тонких пленок теллурида молибдена с использованием симметричных иодониевых солей в качестве доноров арильных радикалов и обнаружена зависимость реакционной способности иодониевых солей от электронной структурой полиморфа: нулевая запрещенная зона 1T' MoTe₂ делает возможным спонтанное разложение иодониевых солей, а в случае полупроводникового 2H MoTe₂ требуется активация излучением.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Sviridova E.V. Aryne cycloaddition reaction as a facile and mild modification method for design of electrode materials for high-performance symmetric supercapacitor / **E. V. Sviridova**, M. Li, A. Barras, A. Addad, M.S. Yusubov, V.V. Zhdankin, A. Yoshimura, S. Szunerits, P.S. Postnikov, R. Boukherroub // *Electrochimica Acta*. - 2021 - Vol. 369, Article number 137667. - p. 1-9. doi: 10.1016/j.electacta.2020.137667
2. Sviridova E.V. Surface modification of carbon dots with tetraalkylammonium moieties for fine tuning their antibacterial activity / **E. V. Sviridova**, A. Barras, A. Addad, E.V. Plotnikov, A. Di Martino, D. Deresmes, K.A. Nikiforova, M.E. Trusova, O.A. Guselnikova, S. Szunerits, P.S. Postnikov, R. Boukherroub // *Biomaterials Advances*. - 2022 - Vol. 134, Article number 112697. - p. 1-12. doi: 10.1016/j.msec.2022.112697
3. Guselnikova O.A. The covalent functionalization of few-layered MoTe₂ thin films with iodonium salts / O.A. Guselnikova, J. Fraser, N.S. Soldatova, **E.V. Sviridova**, A.A. Ivanov, R. Rodriguez Contreras, A.Y. Ganin, P.S. Postnikov // *Materials Today Chemistry*. - 2022 - Vol. 24, Article number 100846. - p. 1-10. doi: 10.1016/j.mtchem.2022.100846
4. Sviridova E.V. Surface functionalization of carbon nanostructures: new horizons in material design // *Mendeleev2021: Book of Abstract of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists*, St. Petersburg, September 6-10, 2021. - Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2021 - p. 483
5. Свиридова Е.В. Дизайн новых гибридных материалов на основе MoS₂ для водородной энергетики // *Химия и химическая технология в XXI веке материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета*, Томск, 17-20 мая 2021 г. — Томск: ТПУ, 2021. — с. 370-371
6. Свиридова Е.В. Модификация графена с использованием реакции циклоприсоединения аринов для создания высокоемкостных электрохимических материалов // *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т.*, Томск, 27-30 Апреля 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - Т. 2. Химия - С. 232-234
7. Свиридова Е. В., Никифорова К. А. Поверхностная модификация углеродных квантовых точек с использованием арендиазоний тозилатов для дизайна новых антибактериальных материалов // *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т.*, Томск, 21-24 Апреля 2020. - Томск: ТУСУР, 2020 - Т. 2. Химия - С. 164-166
8. Свиридова Е. В. Модификация углеродного материала с использованием иодониевых солей для создания суперконденсаторов // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых*, Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 660-661
9. Свиридова Е.В. Поверхностная функционализация углеродных наноструктур: новые горизонты в дизайне материалов // *Сборник тезисов докладов участников пятого Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего-наука молодых»* — Москва, 2020. — с. 44
10. Sviridova E. V., Di Martino A., Postnikov P. S., Boukherroub R. Surface modification of carbon quantum dots: fine tuning of antibacterial activity // *SFNano - C'NANO - joint meeting 2019: Abstracts*, Dijon, December 10-12, 2019. - Lion: CCSD, 2019 - p. 3