

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский 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**
Специальность 1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Постников Павел Сергеевич

Томск – 2023

Оглавление

Общая характеристика работы.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор. Методы ковалентной модификации материалов на основе графена и халькогенидов переходных металлов.....	8
1.1 Методы ковалентной трансформации поверхностей ГПМ и ДПМ	11
1.2 Современные методы трансформаций функциональных групп графеноподобных материалов	22
1.3 Современные методы трансформаций функциональных групп 2D-халькогенидов переходных металлов	32
ГЛАВА 2. Ковалентное арилирование поверхностей наноразмерных углеродных материалов и дихалькогенидов молибдена: от новых реагентов к фундаментальным аспектам применения ...	38
2.1 Арилирование поверхности углеродных квантовых точек арендиазоний тозилатами, содержащими тетралкиламмонийный фрагмент	38
2.1.1 Арилирование поверхностных функциональных групп углеродных квантовых точек с использованием арендиазоний тозилатов.....	39
2.1.2 Оценка антибактериальных свойств и цитотоксичности. Исследование механизма антибактериальной активности.....	45
2.1.3 Оценка активности по отношению к биопленкам	48
2.1.4 Исследования механизма антибактериальной активности	49
2.2. Арилирование поверхности восстановленного оксида графена через реакцию циклоприсоединения аринов для создания суперконденсаторов.....	54
2.2.1 Арилирование поверхности rGO с использованием аринов через реакции циклоприсоединения и исследование структуры полученных материалов.....	54
2.2.2 Исследование емкостных свойств арилированных материалов f-rGO	63
2.2.3 Изготовление симметричного суперконденсатора на основе f2-rGO.....	65
2.3 Арилирование поверхности дихалькогенидов переходных металлов аринами	68
2.3.1 Синтез и исследование структуры порошков 1T MoS ₂	68
2.3.2 Арилирование поверхности MoS ₂ через циклоприсоединение аринов	70
2.3.3 Исследование электрохимических характеристик 1T MoS ₂ материалов	78
2.4. Арилирование MoTe ₂ с использованием симметричных иодониевых солей.....	80
2.4.1 Синтез и исследование структуры пленок MoTe ₂	80
2.4.2 Стабильность пленок MoTe ₂ в реакционной среде.....	82
2.4.3. Арилирование поверхности с использованием 3,5-бис(трифторметил)бензолдиазоний тозилатов (ДС-CF ₃).....	84

2.4.4. Арилирование 1T'-MoTe ₂ с использованием 3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний трифлатов (ИС-CF ₃)	85
2.4.5. Арилирование 2H-MoTe ₂ с использованием ИС-CF ₃	91
2.4.6. Стабильность арилированных пленок MoTe ₂	97
2.4.7. Исследование механизма арилирования поверхности тонких пленок MoTe ₂	100
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть	104
3.1 Синтез и модификация углеродных квантовых точек.....	108
3.2 Модификация rGO солями MPB-OTf.....	109
3.3 Синтез и модификация 1T MoS ₂	109
3.4 Синтез и модификация тонких пленок 1T' и 2H-MoTe ₂	110
3.5 Оценка цитотоксичности и антибактериальной активности	111
3.6 Исследование электрохимических свойств rGO, f-rGO	116
3.7 Исследование электрохимических свойств 1T MoS ₂ , 1T MoS ₂ -arF и 1T MoS ₂ -dF	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Оценка активности CDs-C9 по отношению к биопленкам.....	165
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Сравнение антибактериальной активности и активности в отношении биопленок углеродных квантовых точек.....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Сравнение электрохимических свойств материалов на основе восстановленной формы оксида графена.....	170

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 тетраалкиламмонийный 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 тетралкиламмоний-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.

ГЛАВА 1. Литературный обзор. Методы ковалентной модификации материалов на основе графена и халькогенидов переходных металлов.

Научно-технологический прогресс в условиях современного развития человечества непосредственно связан с развитием наук о материалах, объединивших целый ряд смежных дисциплин в единое целое. XXI век, во многом, можно назвать рассветом химии и физики материалов, определивших картину современного мира.

Вместе с тем, рациональный дизайн материалов определяется областью их применения, которая накладывает ряд принципиальных требований к структуре и свойствам продукта. Более того, зачастую, определяющей является не внутренняя структура материала, придающая механические, электронные, оптические свойства, а состояние поверхности (рисунок 1.1) [1–5].



Рисунок 1.1 - Основные внутренние и поверхностные свойства материалов

Исключительная важность поверхностных свойств предопределила выделение отдельной подобласти физической химии – химии поверхности, связанной с химическими превращениями поверхностных групп, изменяющих химический состав и структуру поверхности материала, с сохранением его объемных свойств. Данная область исследований привела к созданию целого ряда устройств и материалов, среди которых, очевидно, можно выделить кластер графеноподобных материалов (ГПМ) и 2D-дихалькогениды переходных металлов (ДПМ). Данные материалы, представленные в самых различных формах, являются одними из самых перспективных и распространённых (рисунок 1.2) [6, 7].

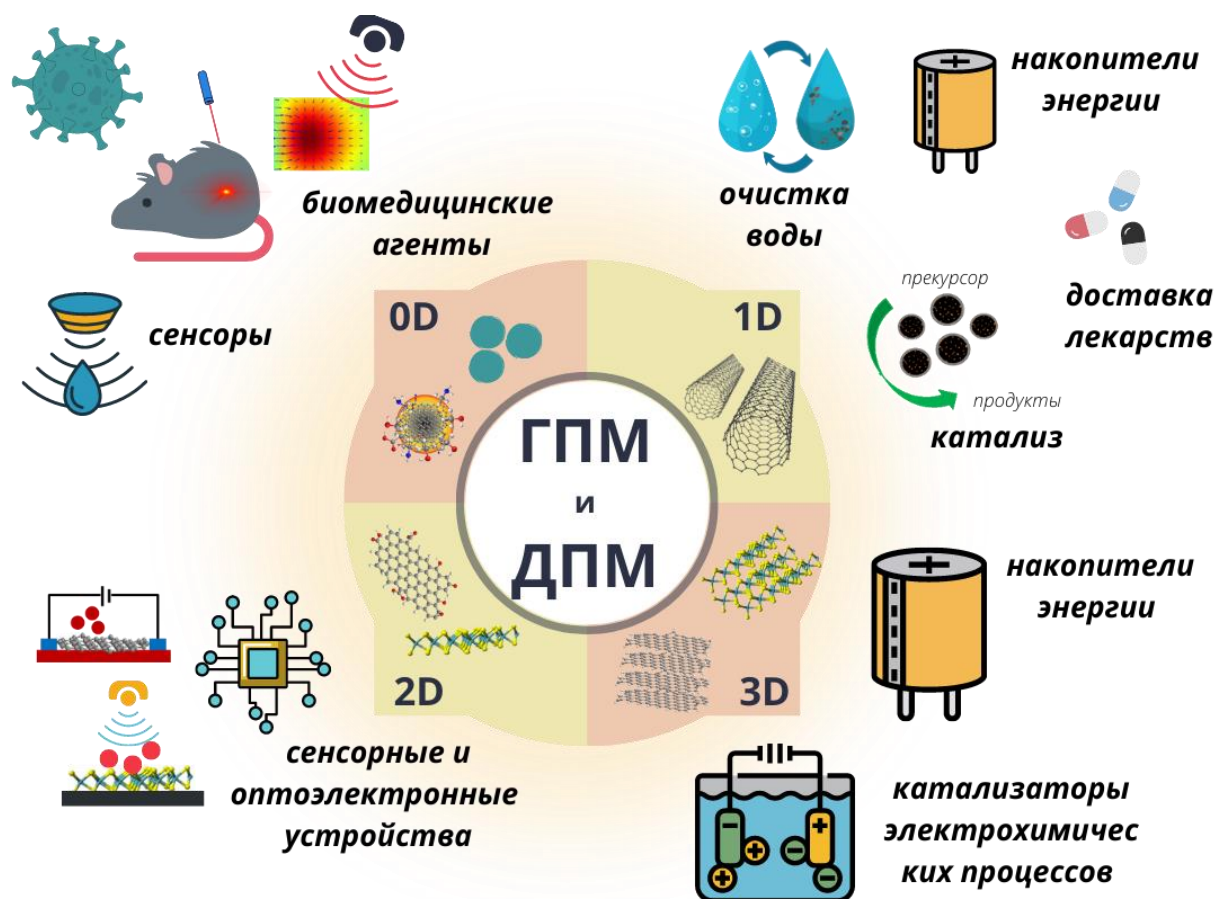


Рисунок 1.2 - Основные области применения ГПМ и ДПМ

Так, графен стал родоначальником целого семейства материалов, получивших название графеноподобных (graphene-like). В зависимости от формы и размера, они могут применяться как подложки для электроники, носителей для катализаторов, а также в качестве биомедицинских агентов (рисунок 1.2). Широкая вариабельность форм ГПМ позволяет добиться появления таких свойств, как высокая фотостабильность, биосовместимость, значительная площадь поверхности, высокая термо- и электропроводимость, и тд. [6, 8–10]. Их широкое использование стало главным прорывом в науке поверхностей за последние годы, в том числе благодаря разработке универсальных подходов для трансформации поверхности и дизайна новых материалов [11–18].

Собственно, химия и физика родоначальника ГПМ – графена – легла в основу целенаправленного поиска других представителей 2D материалов, например ДПМ [19, 20], фосфоренов [21], нитрида бора [22], MXene [23, 24] и других [25–28]. Среди данного ряда наиболее изученными, пожалуй, являются ДПМ, особенно MoS_2 . Зачастую, его применение связано с явлением полиморфизма структуры, открывающем новые возможности использования материалов в электронике, оптике, биомедицине, сенсорике и катализе [29–31].

В общем смысле, применение ГПМ и ДПМ непосредственно связано с химическим состоянием их поверхности, что, определенно, объединяет их в единое целое. На сегодняшний

день, рациональное использование свойств материалов данного типа напрямую связано с химическими трансформациями поверхностного слоя атомов (рисунок 1.3) [2, 4, 5, 32–34].



Рисунок 1.3 - Химия поверхности ГПМ и ДПМ: от свойств к применению

Например, зарядовые характеристики во многом определяют эффективность антибактериальных/антивирусных агентов [35]. Для улучшения биосовместимости и ускорения остеоинтеграции медицинских изделий необходима гидрофилизация поверхности [36]. Введение гидрофобных функциональных групп на поверхность необходимо для разработки материалов для очистки воды от нефтепродуктов/масел [37]. Очистка воды от различных экотоксикантов требует введения специфичных групп, способствующих селективной сорбции молекул [3, 38, 39]. Наличие «распознающего слоя» на поверхности является ключевым фактором для обнаружения широкого ряда аналитов в сенсорных системах [40, 41]. Более того, введение определенных функциональных групп способно влиять на количество дефектов и каталитически активных центров, что, в свою очередь, влияет на эффективность оптоэлектронных устройств и катализаторов в различных процессах [42–44].

Именно поэтому целью настоящего литературного обзора является анализ современных методов ковалентной трансформации поверхности ГПМ и ДПМ. Более того, в рамках обзора мы

планируем оценить и потенциальное применение поверхностно-модифицированных материалов, определяемое структурой функциональных групп.

Очевидно, что столь богатая область исследований породила тысячи работ по данным направлениям, которые невозможно осветить в рамках короткого обзора. Именно поэтому, в главе 1.1 мы провели краткий анализ существующих методов ковалентной трансформации поверхностей ГПМ и ДПМ, а уже в главе 1.2 и 1.3 мы сконцентрировались на выявлении последних тенденций в данной области, ограничившись периодом 2018-2022 годы для выявления наиболее современных подходов.

1.1 Методы ковалентной трансформации поверхностей ГПМ и ДПМ

История развития методов ковалентной трансформации поверхностей ГПМ и ДПМ зачастую неотделима от развития самих методов получения данных материалов. Именно поэтому данный литературный обзор не может быть полон без краткого исторического экскурса в развитие химии ГПМ и ДПМ.

Ретроспектива развития химии ГПМ позволяет выявить несколько ключевых этапов и важнейших вех (рисунок 1.4).

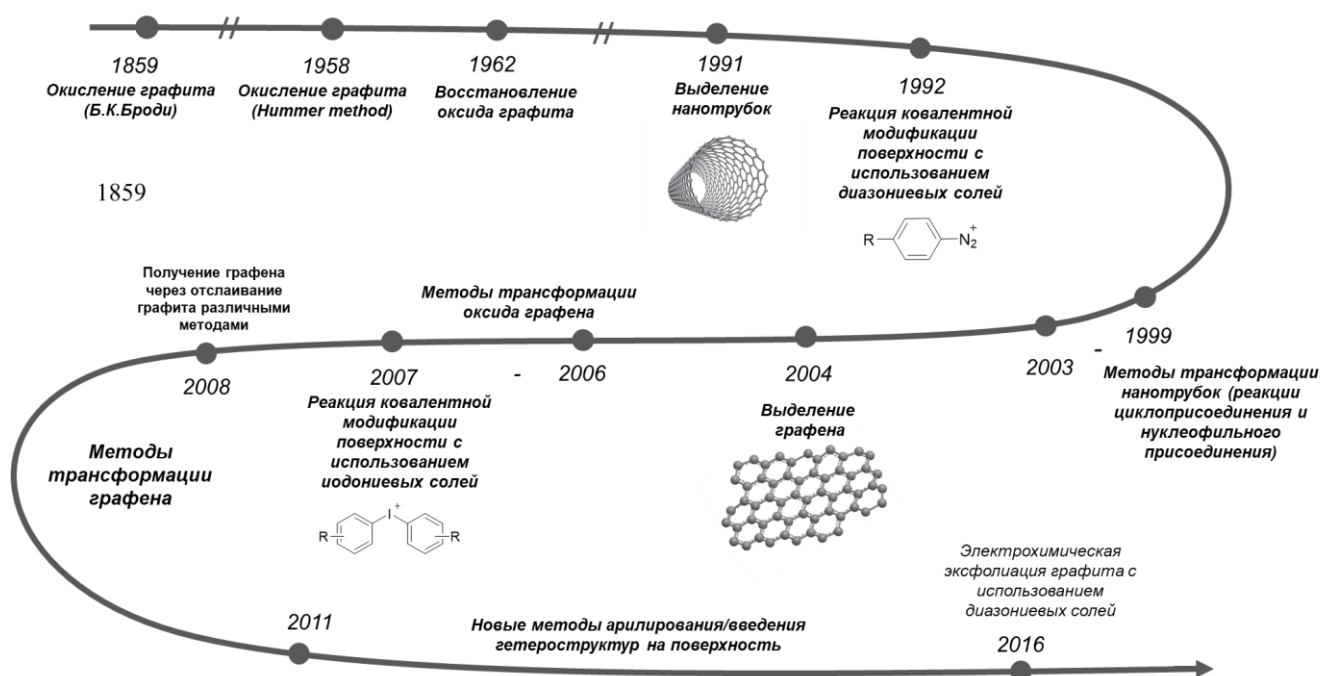


Рисунок 1.4 - Хронология развития химии ГПМ

Очевидно, что развитие методов поверхностной трансформации углеродных структур следовало за ключевыми открытиями в области: открытия многостенных и одностенных углеродных нанотрубок [45, 46] и выделения графена [47]. Тем не менее, известны канонические

примеры, когда методы поверхностной функционализации предвосхищали появление экспериментальных подходов к выделению чистых материалов. Так, например, началом истории развития методов трансформации поверхности ГПМ можно считать 1859 год, когда британский химик Б.К.Броди впервые синтезировал оксид графита (в дальнейшем – оксид графена (GO)) через реакцию окисления графита хлоратом калия и азотной кислотой [48]. Тем не менее, нельзя сказать, что данное открытие было замечено в научной среде: только лишь в 1958 году (практически 100 лет спустя) Staudenmaier, Hummers и Offeman был предложен метод получения GO с использованием окислителей (KMnO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$), который стал основным методом объемного окисления для получения оксида графена [49–51]. Стоит отметить, что сама реакция окисления графита приводит к появлению весьма полезных свойств - наличие поверхностных оксидных групп $-\text{COOH}/-\text{OH}/-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ значительно улучшает гидрофильность материалов, и, следовательно, способность к диспергированию в воде [52–56].

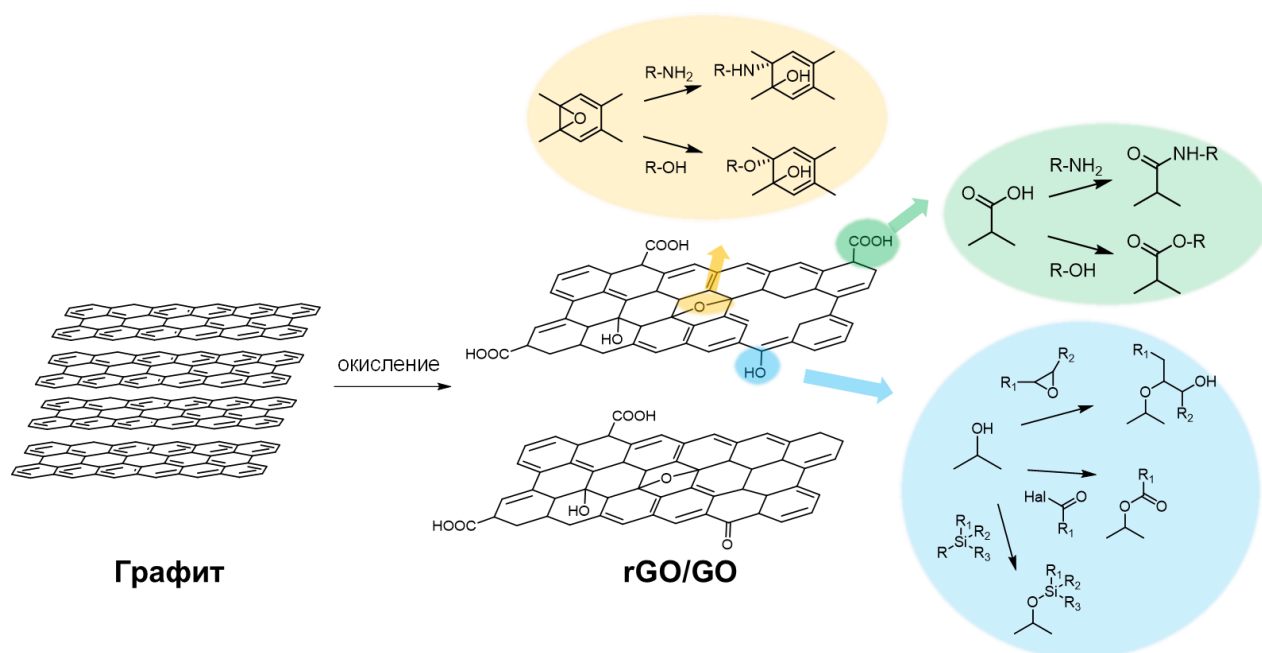


Рисунок 1.5 - Реакция окисления графита и возможные пути трансформации поверхностных кислородсодержащих групп (амидирование, этерификация, ацилирование, силанизация)

Окислительные подходы стали основой для трансформации поверхностных функциональных групп и получения функциональных производных ГПМ (рисунок 1.5) [57–60]. Наличие $-\text{COOH}/-\text{OH}$ и эпоксидных групп позволило использовать весь потенциал методов органической химии для их селективной трансформации. Так, реакции амидирования и этерификации позволили ковалентно прививать широкий ряд молекул, обладающих желаемыми свойствами [57]. Кроме того, данные группы способны и к восстановлению, что было впервые продемонстрировано в 1962 г. с использованием гидразина [61]. На тот момент открытие было

недооценено, хотя, после выделения чистого графена Геймом и Новоселовым, восстановительные подходы стали одними из основных для получения графена в больших масштабах.

Методы окисления, в широком смысле, были применены не только для функционализации поверхности графена, но и для функционализации большинства ГПМ. Синтетическая последовательность, продемонстрированная на рисунке 1.5, использовалась также для получения функционализированных нанотрубок [62–64], порошков углерода [65, 66], нановолокон [67] и тд. [2].

В то же время, введение кислородсодержащих групп в процессе окисления ГПМ сопровождается образованием дефектных участков вследствие изменения гибридизации углерода от sp^2 до sp^3 , а также окислительного разрыва связей, приводящего к разрыву конъюгации орбиталей [68]. Данные процессы приводят к существенному изменению электронных свойств материалов, в частности, снижению проводимости и теплопроводности [69–71]. Кроме того, низкая селективность процесса окисления приводит к усложнению контроля при вторичных трансформациях групп на поверхности, что наряду с ограниченным количеством данных методов не всегда позволяет достичь желаемого результата. Именно поэтому исследователями уделялось значительное внимание разработке новых методов трансформаций углеродных поверхностей.

Одной из важнейших вех в реакциях модификации ГПМ можно назвать открытие Ж. Пинсоном в 1992 году реакции ковалентной модификации поверхности стеклогуглерода арендиазониевыми солями [72] в ходе электролиза раствора 4-нитробензолдиазоний тетрафторбората в ацетонитриле (рисунок 1.6)

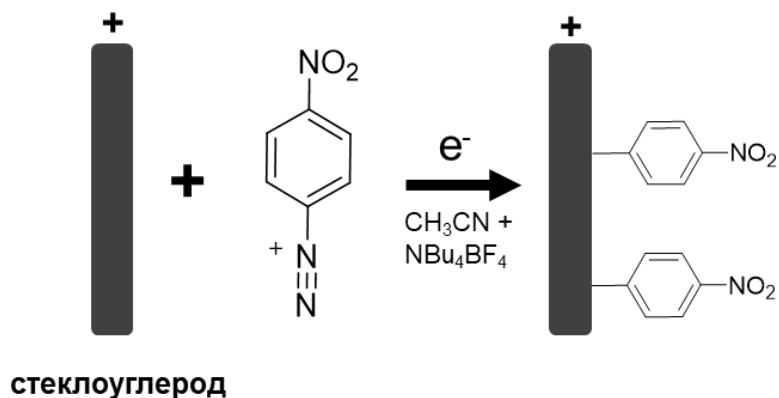


Рисунок 1.6 - Схема ковалентной модификации стеклогуглеродного электрода арендиазониевыми солями [72]

Данное открытие во многом предопределило развитие химии поверхностей на годы вперед [73–77]. Так, за 17 лет термин «diazonium surface chemistry» стал основополагающим для целого ряда превращений (рисунок 1.7).

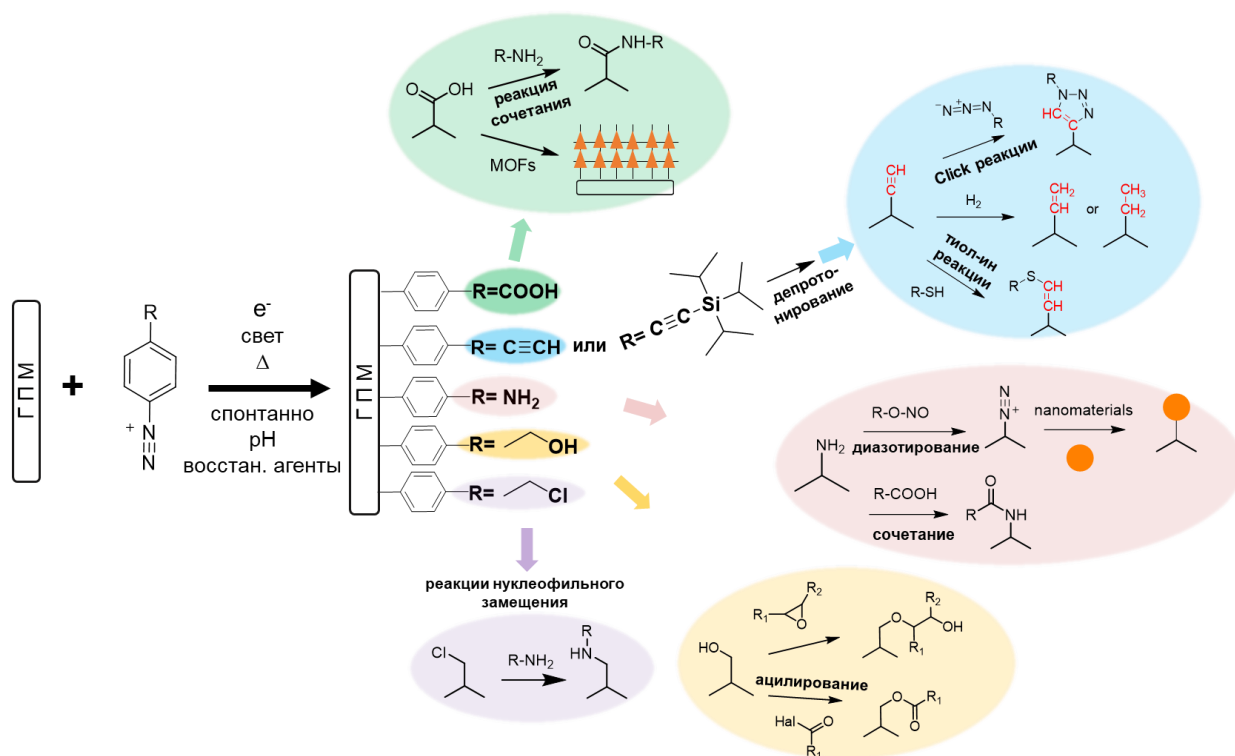
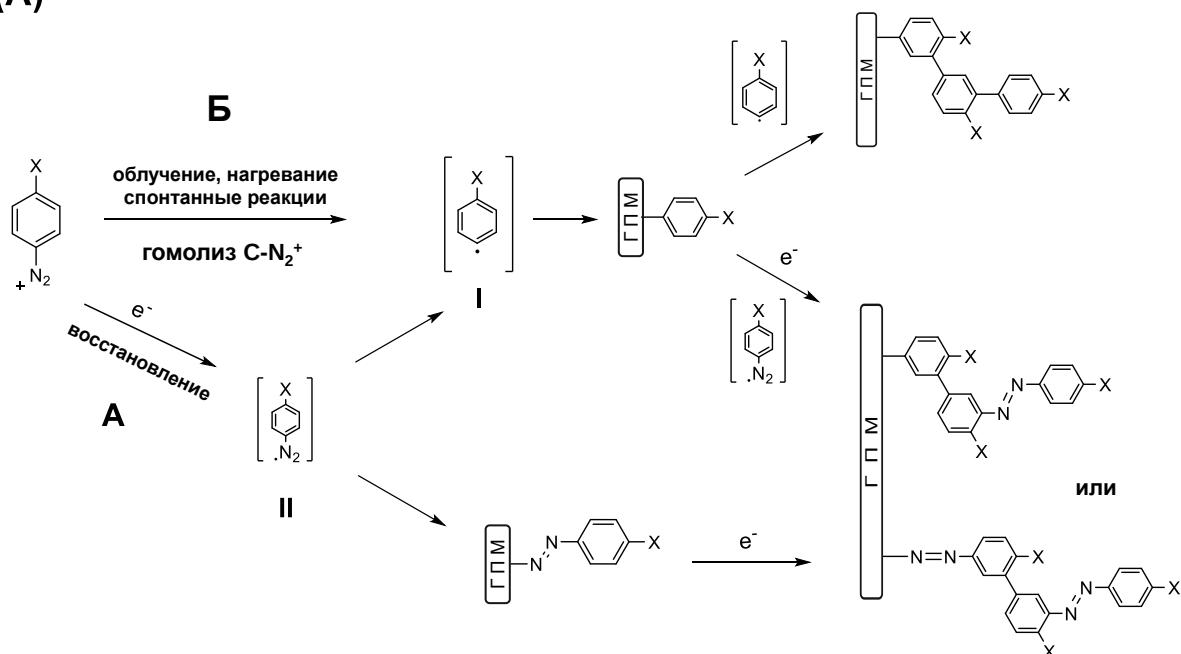


Рисунок 1.7 - Реакция диазониевой модификации и возможные пути трансформации поверхностных групп (реакции сочетания (амидирование), координационное связывание с металлоорганическими каркасами, «click» реакции, тиол-ин (ен) реакции, диазотирование с последующим связыванием с другими наноматериалами, раскрытие эпоксидного кольца, ацилирование, реакции нуклеофильного замещения) [78]

К 2018 году в реакции диазониевой модификации успешно были вовлечены графит [79], стеклоуглерод [80], графен [81], восстановленный оксид графена, порошки углерода [82, 83], углеродные квантовые точки [84, 85], «нанорожки» [86], нанотрубки [87, 88] и др.

Очевидно, что краеугольным вопросом диазониевой модификации является механизм процесса, и, как следствие, структура прививаемого слоя органических функциональных групп (ОФГ). Данному вопросу уделялось особенно большое внимание на заре развития метода, причем ключевыми работами в данном направлении являлись [89–92]. В настоящее время процесс модификации можно отразить следующим образом (рисунок 1.8А).

(A)



(B)

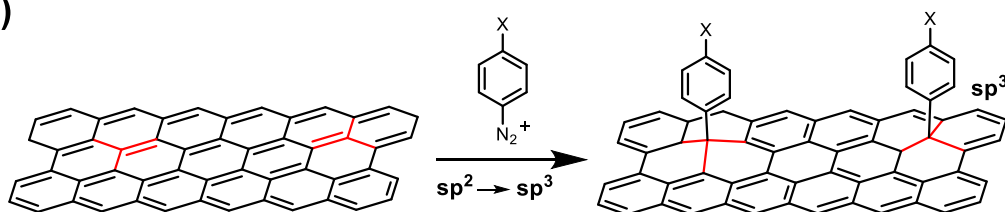


Рисунок 1.8 - (A) Механизм роста полифениленовых слоев в ходе диазониевой модификации; (B) изменение углеродной структуры в ходе диазониевой модификации

В целом, ключевой стадией поверхностной модификации является формирование активных частиц, способных к формированию ковалентных связей с поверхностью ГПМ. В качестве таковых могут выступать арильные (I) и диазенильные радикалы (II), а их генерация определяется, в первую очередь, используемыми условиями активации (рисунок 1.8A).

Так, путь А (рисунок 1.8A) реализуется при восстановлении диазо-катиона, что приводит к образованию диазенильного радикала (II), гомолиз которого приводит к образованию арильного радикала (I). Данный процесс протекает с исключительной легкостью в силу крайне низкого потенциала восстановления диазониевых солей (ДС) $+0.03$ - (-0.56) В (в системе $\text{ACN} + 0.1 \text{ M NBu}_4\text{BF}_4$) [89, 93]. Зачастую такой путь реализуется при электрохимическом восстановлении на поверхности ГПМ, а слой органических функциональных групп представлен полифениленовой структурой с инкорпорированными диазо-мостиками [94]. Толщина данного слоя может варьироваться в широких пределах, что определяется как длительностью процесса, так и структурой ДС [95]. Например, монослойные покрытия могут быть сформированы при использовании стерически затруднённых ДС [96]. Стоит также отметить, что данный путь может наблюдаться и при спонтанных реакциях с поверхностями ГПМ, способных донировать

электроны (металлические углеродные нанотрубки [97, 98], стеклоуглерод [99], графен [100]). Интересным расширением метода также является процесс электрохимической эксфолиации графена в растворах ДС с одновременной модификацией их поверхности [101].

Альтернативные методы активации (облучение, нагревание) приводят в генерации исключительно арильных радикалов (**I**) (путь Б, рисунок 1.8А). В данном случае реакция поверхностной модификации контролируется либо длительностью воздействия стимула, либо его энергией (например, в случае облучения). Более того, данный процесс может протекать и спонтанно, при комнатной температуре. В данном случае на поверхности ГПМ (особенно 0D, 1D и 2D) формируются, преимущественно, мономолекулярные покрытия [102].

Очевидными преимуществами диазониевой модификации поверхности ГПМ являются широкий ряд функциональных групп и определяемый ими набор свойств и методов вторичных трансформаций, а также исключительная «мягкость» условий процесса и их малая деструктивность (рисунок 1.7). Именно поэтому, к 2017 году с использованием диазониевой модификации на поверхность ГПМ вводились различные полимерные структуры [103, 104], биологические объекты (ферменты [105], биорецепторы [106, 107] и др. [108, 109]), наночастицы [110–112], а также различные углеродные материалы [113].

Однако, реакция арилирования кратных связей в структуре заключается в трансформации sp^2 -гибридного углерода в sp^3 , что нарушает сопряжение и приводит к потере свойств, обусловленных миграцией электронов в пределах сопряженной системы (рисунок 1.8В) [100]. Более того, достаточно толстые полифениленовые слои выступают в роли диэлектрика [114]. Данные факты существенно снижают применимость полученных материалов.

Наиболее близким к диазониевой модификации является открытый несколько позже метод модификации иодониевыми солями (ИС) (рисунок 1.9) [115–120].

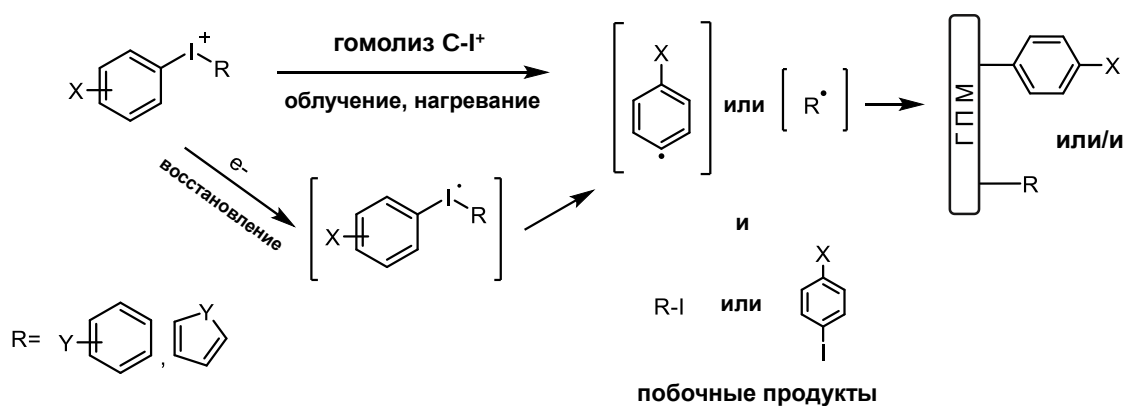


Рисунок 1.9 - Механизм прививки арильных групп в ходе иодониевой модификации

В целом, ИС обладают схожими с ДС свойствами и способны выступать в роли прекурсоров для арильных радикалов. Однако, потенциалы восстановления иодониевого катиона гораздо выше (-0.5-(-1.2) В) (vs 0.1 М Bu₄NBF₄/MeCN) [116, 121], и, очевидно, что процесс их генерации исключает стадии формирования диазенильного радикала. Именно поэтому процессы модификации ГПМ ИС часто приводят к формированию мономолекулярных покрытий, а управление процессом модификации реализуется несколько более простым образом, чем в случае высокоактивных ДС.

К 2017 году были известны примеры использования ИС для модификации поверхности стеклогуглерода [115, 122], графена [123, 124], порошков углерода [125], углеродных нанотрубок [117, 126] и графита [117, 126].

Прогресс в использовании методов радикального арилирования поверхности привел к появлению целого ряда работ по использованию альтернативных прекурсоров для генерирования реакционноспособных интермедиатов. Так, например, были опубликованы методы арилирования поверхности, основанные на электрохимическом окислении арилгидразинов (2009) [127, 128] и арилтриазинов [129, 130] или, например, на электрохимическом восстановлении сульфониевых солей (2008) [131]. Радикалы также могут образованы из ксантогенатов под действием пероксидов (2013) (рисунок 1.10) [132, 133].

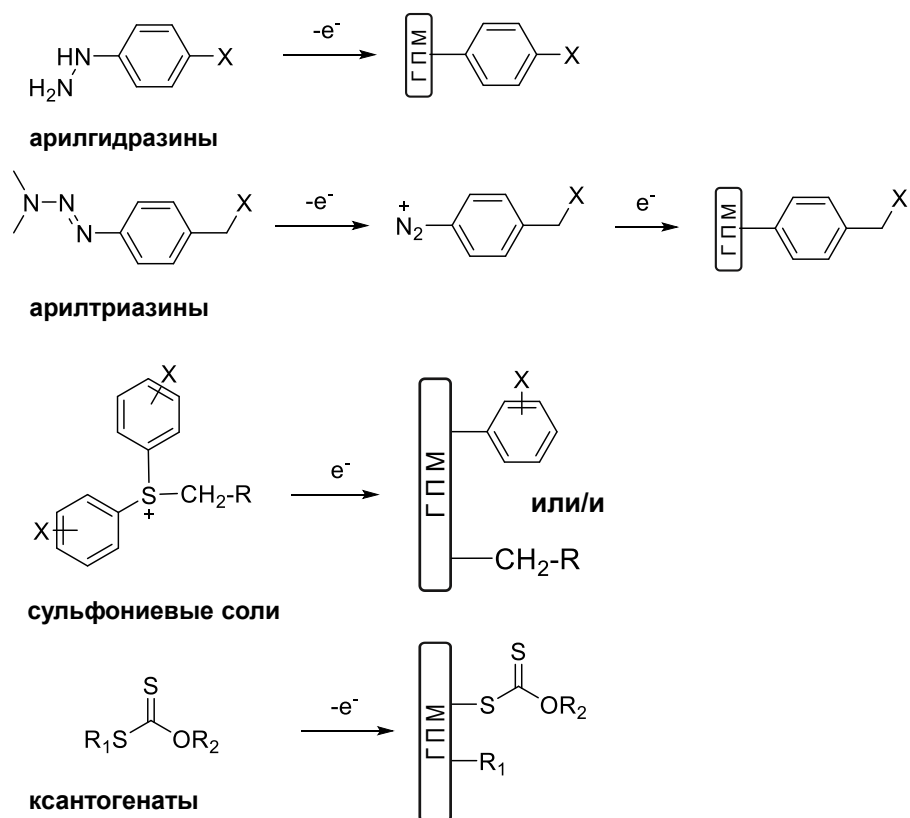


Рисунок 1.10 - Альтернативные прекурсоры радикалов и реакции модификации ГПМ с их использованием

Наличие в структуре ГПМ кратных связей делает возможной реализацию значительного количества превращений, опосредованных химической структурой данных фрагментов. К числу таковых можно отнести реакции циклоприсоединения: [2+1] циклоприсоединение нитренов (2001) [134–136] и карбенов [134, 137, 138], [2+2] присоединение аринов [139], 1,3- диполярное циклоприсоединение [140, 141], [4+2] циклоприсоединение по Дильсу-Альдеру (рисунок 1.11).

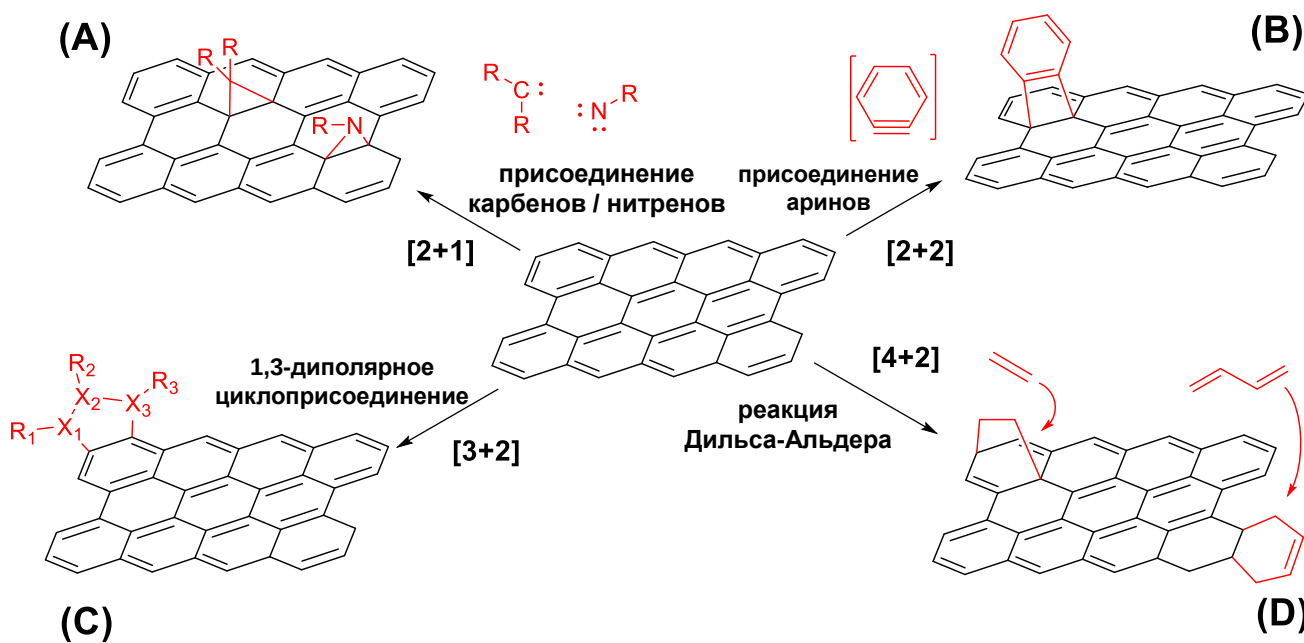


Рисунок 1.11 - Трансформация поверхности графена с использованием ряда реакций циклоприсоединения с различными конфигурациями (A) [2+1], (B) [2+2], (C) [3+2] и (D) [4+2] и ацилирование по методу Фриделя-Крафтса

Тем не менее, такие реакции изучены недостаточно, несмотря на их очевидные достоинства. В целом, несмотря на обширные исследования в области трансформаций поверхности ГПМ до 2017 года, в период с 2018 года исследователями также уделялось большое внимание разработке новых подходов к трансформации поверхности ГПМ и использованию данных методов для создания материалов с различными областями применения. Данные результаты будут рассмотрены нами подробнее в главе 1.2.

Очевидно, развитие химии поверхности ГПМ стало определяющим для современной науки и заложило принципиальные основы для «surface chemistry», или химии поверхности, как отрасли науки. В свою очередь, открытие у ДПМ ряда уникальных свойств породило и открытие целого ряда методов их функционализации. Формально, ДПМ были открыты и описаны еще в 1923 г L.Pauling, который выделил кристалл молибденита (MoS_2) [142]. Несколько позже были предложены методы эксфолиации ДПМ на примере MoS_2 [143, 144], а позже в 1990-х годах, разработаны и методы получения нанотрубок и наночастиц MoS_2 и WS_2 [145, 146]. Активное

использование данных материалов совпало по времени с открытием уникальных свойств 2D материалов на примере графена в 2004 году (рисунок 1.12) [147–149]. Более того развитие методов трансформации ГПМ, а также методов получения ДПМ оказалось фундаментом для исследования трансформаций поверхности ДПМ.

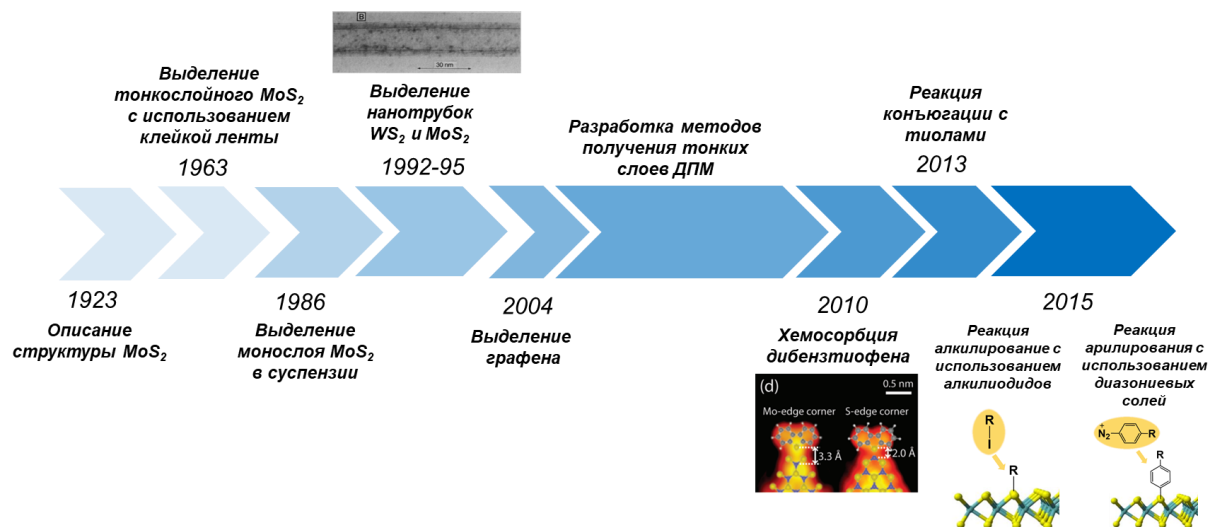


Рисунок 1.12 - Хронология развития химии ДПМ

В отличие от ГПМ, первым методом модификации ДПМ стала реакция с тиолами и серосодержащими соединениями (рисунок 1.13А). Строго говоря, реакции взаимодействия с серосодержащими соединениями были открыты на примере дибензтиофена, проявившего способность образовывать с поверхностью MoS_2 достаточно прочные конъюгаты [150]. Тем не менее, вряд ли в полной мере можно считать образование конъюгатов данного типа реакцией ковалентной модификации поверхности, а, скорее, хемосорбцией. Тем не менее, данная работа явилась ключевой для дальнейшего развития методов модификации ДПМ.

Далее был предложен ряд методов, основанных на конъюгации тиолов и дисульфидов на дефектные участки поверхности химически отслоенного представителя 2D ДПМ - MoS_2 через простое смешивание [151–154]. Тиолирование поверхности оказалось простым методом для введения на поверхность широкого ряда молекул и осуществления ряда вторичных трансформаций, в том числе и для обеспечения хорошей диспергируемости материала в водных средах (рисунок 1.13В) [155–158]. Однако, несмотря на широкий набор возможных методов вторичных трансформаций (реакции сочетания, этерификации, ацилирования), в литературе известны лишь несколько примеров их непосредственного применения для получения функциональных производных ДПМ [159]. Кроме того тиолирование поверхности металлической (1T) и полупроводниковой (2H) фаз MoS_2 оказалось эффективной стратегией для «заживления» вакансий и дефектов с образованием связи S-Mo, хотя вопрос природы связи до

сих пор является дискуссионным [160, 161]. Так, группой McDonald было показано, что при тиолировании поверхности MoS_2 наблюдается процесс превращения молекул тиола в дисульфид, который физически адсорбируется на поверхности MoS_2 вместо координации тиола на поверхности MoS_2 и, соответственно, может быть легко удален [161].

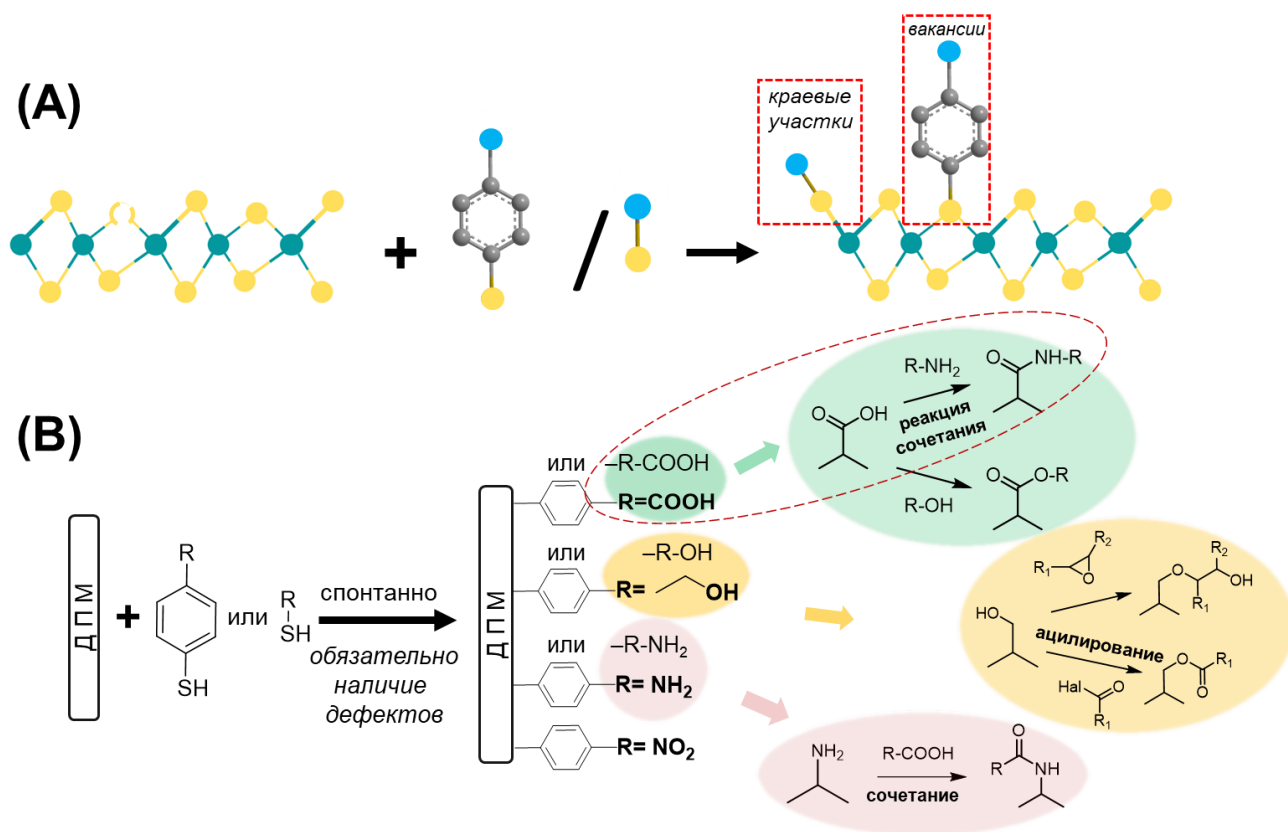


Рисунок 1.13 – (А) Механизм тиолирования на поверхности ДПМ; (В) Реакция тиолирования ДПМ и возможные пути трансформации поверхностных групп (реакции сочетания (амидирование) [159], этерификации, ацилирования)

Достаточно очевидно, что применение данной стратегии подразумевает обязательное наличие дефектов на поверхности ДПМ, что является существенным ограничением.

Именно поэтому исследователями уделялось большое внимание разработке новых методов трансформаций именно поверхности ДПМ в целом в независимости от наличия/отсутствия дефектных участков.

В поисках новых реакций, приводящих к образованию прочных ковалентных связей, исследователи обратили внимание на классические доноры алкильных/арильных радикалов, генерирующихся спонтанно при реакции с эксфолированными литиевыми производными ДПМ (рисунок 1.14), выступающими в роли активных восстановителей.

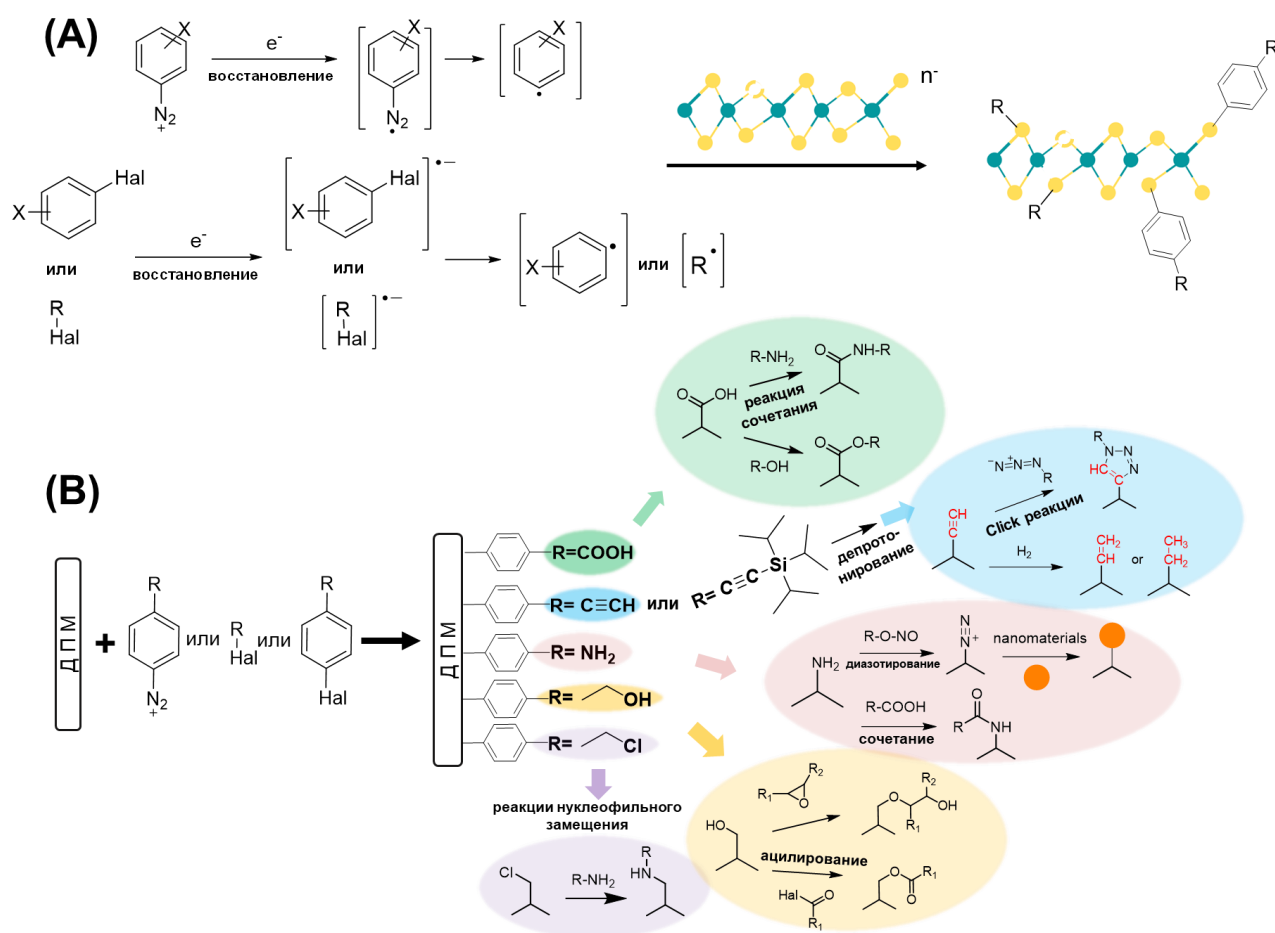


Рисунок 1.14 – (А) Механизм прививки арильных/алкильных радикалов на поверхность ДПМ в ходе модификации ДС и алкил/арилгалогенидами; (В) Реакция алкилирования/арилирования ДПМ с использованием ДС и органогалогенидов, и возможные пути трансформации поверхностных групп (реакции сочетания (амидирование), «click» реакции [162], диазотирование с последующим связыванием с другими наноматериалами, раскрытие эпоксидного кольца, ацилирование, реакции нуклеофильного замещения)

Впервые данный метод был открыт коллективом Chhowalla в 2015 г. с использованием алкилиодидов в качестве доноров алкильных радикалов для функционализации MoS_2 и MoSe_2 [163]. Интересно то, что в процессе реакции проходил и фазовый переход от металлического состояния до полупроводникового, что приводило к появлению сильной фотолюминесценции [163]. Позже группой Rao было показано введение арильных радикалов с использованием арилиодидов на поверхность MoS_2 [164].

Практически одновременно с исследованием Chhowalla группой Backes был продемонстрирован метод трансформации поверхности ДПМ, также полученной методом химического отслаивания, с использованием ДС в качестве доноров арильных радикалов [165]. Было показано, что наличие дефектных участков является необязательным условием для осуществления трансформации поверхности ДПМ с использованием электрофильных агентов.

Как можно заметить развитие методов трансформаций поверхности ДПМ началось относительно недавно, например, в сравнении с историей развития ГПМ. Однако, именно обширные исследования в области ГПМ позволили значительно ускорить темпы развития методов функционализации ДПМ. И несмотря на то, что к 2016 году были известны лишь несколько стратегий функционализации, начиная с 2017 года мы наблюдаем бурный рост числа публикаций, значительно расширяющих возможности трансформации поверхности ДПМ и использование данных методов в различных областях применения [33]. Данная область будет рассмотрена нами подробнее в главе 1.3.

1.2 Современные методы трансформаций функциональных групп графеноподобных материалов

Окисление ГПМ

Методы окисления ГПМ, особенно приводящие к эксфолиации GO, до сих пор остаются востребованными для получения функциональных материалов [166, 167]. Тем не менее, усилия исследователей были сосредоточены и на разработке более мягких стратегий [166]. К числу таковых можно отнести «мягкое» химическое окисление [168–171], электрохимическое окисление [172–178], механохимическое окисление (например, измельчение в шаровой мельнице в отсутствии растворителей) [179–184] и окисление под действием ультразвука [185] и фотохимических стимулов [186, 187] (рисунок 1.15). Использование конкретного метода в большей степени обуславливается требованиями к состоянию окисленной поверхности.

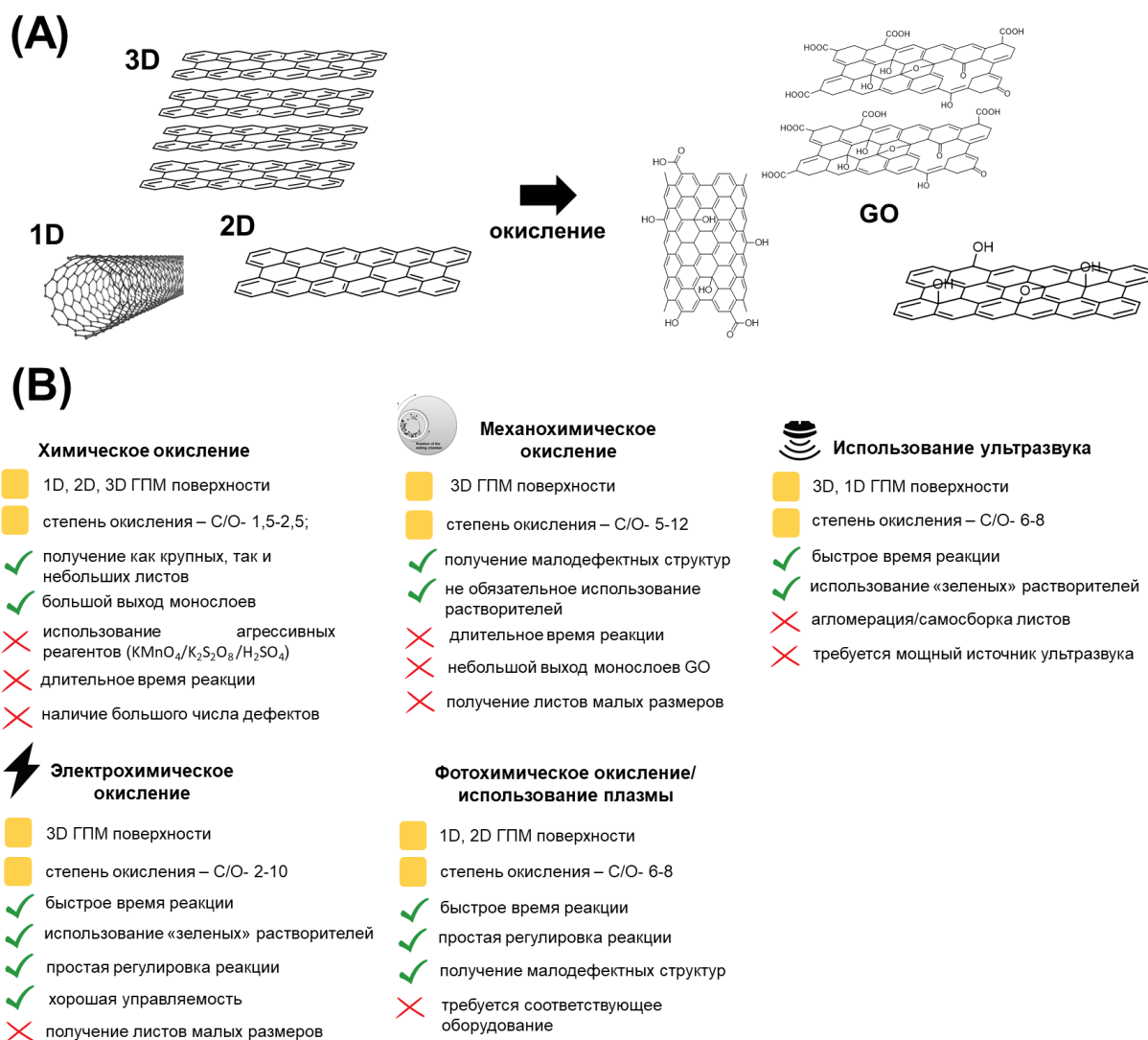


Рисунок 1.15 – (A) Окисление поверхностей ГПМ; (B) Сравнение современных методов окисления ГПМ

Развитие окислительных трансформаций графена в последние годы связано с появлением промышленных методов получения малослойных пленок (например, метод химического осаждения из паровой фазы (CVD)). Использование традиционных методов объемного окисления в данном случае является нежелательным в виду деламинирования графеновых листов. Именно поэтому распространение получили методы «мягкого» окисления, основанные на обработке O_2 плазмой [188–190], УФ-облучением [187, 191], лазерным облучением в атмосфере кислорода [192] или использовании смеси кислот (модифицированный метод Hummers) [193]. Кроме того, было показано, что при обработке O_2 плазмой степень окисления зависит от времени обработки плазмой [189, 190]. Интересный подход для создания паттернов на поверхности с использованием фотолитографической маски и O_2 плазмы был разработан группой Kalbac [194].

Окислительные подходы стали основой для получения функциональных производных ГПМ для очистки воды [12, 195–198], сорбции и хранения CO_2 [199–201], биосенсорики [202–204], улучшения смазочных свойств [205], получения протонообменных мембран [206], батарей [207–209], и др.[210].

Арилирование поверхности ГПМ с использованием ДС

Арилирование поверхности ГПМ с использованием доноров арильных радикалов все также остается одним из основных методов получения гибридных материалов [211]. Как было открыто совсем недавно, реакции арилирования графита могут использоваться и для получения графена с модифицированной поверхностью в одну стадию [101, 212]. Пионерской работой в данном направлении является сообщение Osserson и Bélanger, использовавших электрохимическое восстановление катионов 9,10-антрахинон-2-диазония (рисунок 1.16) [101]. Процессы арилирования поверхностных слоев графита сопровождались их отслаиванием и миграцией в раствор [212]. В дальнейшем, данный метод был применен Rodriguez и соавторами [213], где арилированный графен подвергался лазер-опосредованному воздействию для отщепления арильных групп с дальнейшим использованием для создания полезных устройств.

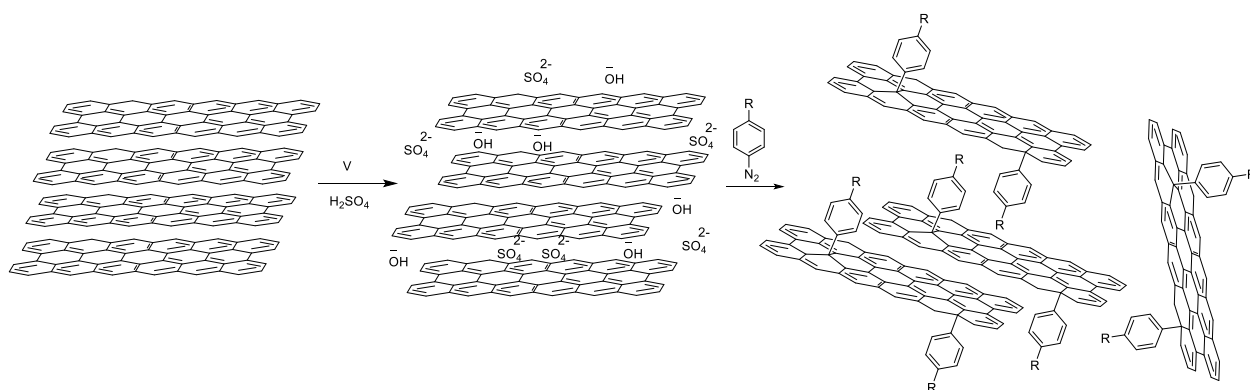


Рисунок 1.16 - Трансформация поверхности графита методами электрохимического отслаивания в присутствии ДС в качестве доноров арильных радикалов [101]

Новой тенденцией в совершенствовании методов арилирования с использованием ДС является разработка пространственно-контролируемой модификации (по большей части на поверхности графена) [214, 215]. Так, например, для модификации использовались стерически затруднённые арильные радикалы, например, три-замещенные силиларилы (рисунок 1.17А) [216] или 3,(4,5)- замещенные арилы (рисунок 1.17В) [96, 217–220]. Арилирование поверхности с использованием три-замещённых силиларенов с последующим снятием защитных групп оказалось эффективной стратегией для создания сенсорных систем на основе графеновых полевых транзисторов [221, 222], а также фотоактивных наноустройств (рисунок 1.17А) [223].

Привлекательным путем к контролируемой функционализации графена оказалось использование ДС с длинными алифатическими цепями для формирования упорядоченного монослоя групп на поверхности (рисунок 1.17С) [224, 225].

Использование ионных жидкостей оказалось эффективной стратегией для контроля кинетики процесса прививки за счет более высокой вязкости среды, тем самым обеспечивая контроль над ростом слоя [226]. Также было предложено использование ингибиторов радикалов, таких как 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, для захвата арильных радикалов и формирования монослоя [227].

Кроме того, было предложено использование высоких перенапряжений во время электрохимической прививки для получения монослоя [228]. Недавно также группой Bouilly был предложен новый подход контролируемого арилирования поверхности графена с использованием динамически настраиваемого напряжения в графеновых полевых транзисторах в режиме реального времени (рисунок 1.17D) [229].

Относительно простой метод контролируемого арилирования поверхности, основанный на использовании иодида калия и аскорбиновой кислоты в качестве химического активатора, был предложен группой De Feyter (рисунок 1.17E) [230–232].

Развитие методов трансформации графена привело и к созданию подходов к двойной функционализации. Например, использование ДС и алкил иодидов в качестве доноров арильных и алкильных радикалов приводило к формированию бифункциональных слоев ОФГ [233, 234]. Более того, порядок трансформации поверхности в значительной степени оказывает влияние на свойства и структуру конечного материала.

Кроме того, ряд работ посвящен созданию специфических паттернов на поверхности ГПМ с использованием ДС [232, 235–241].

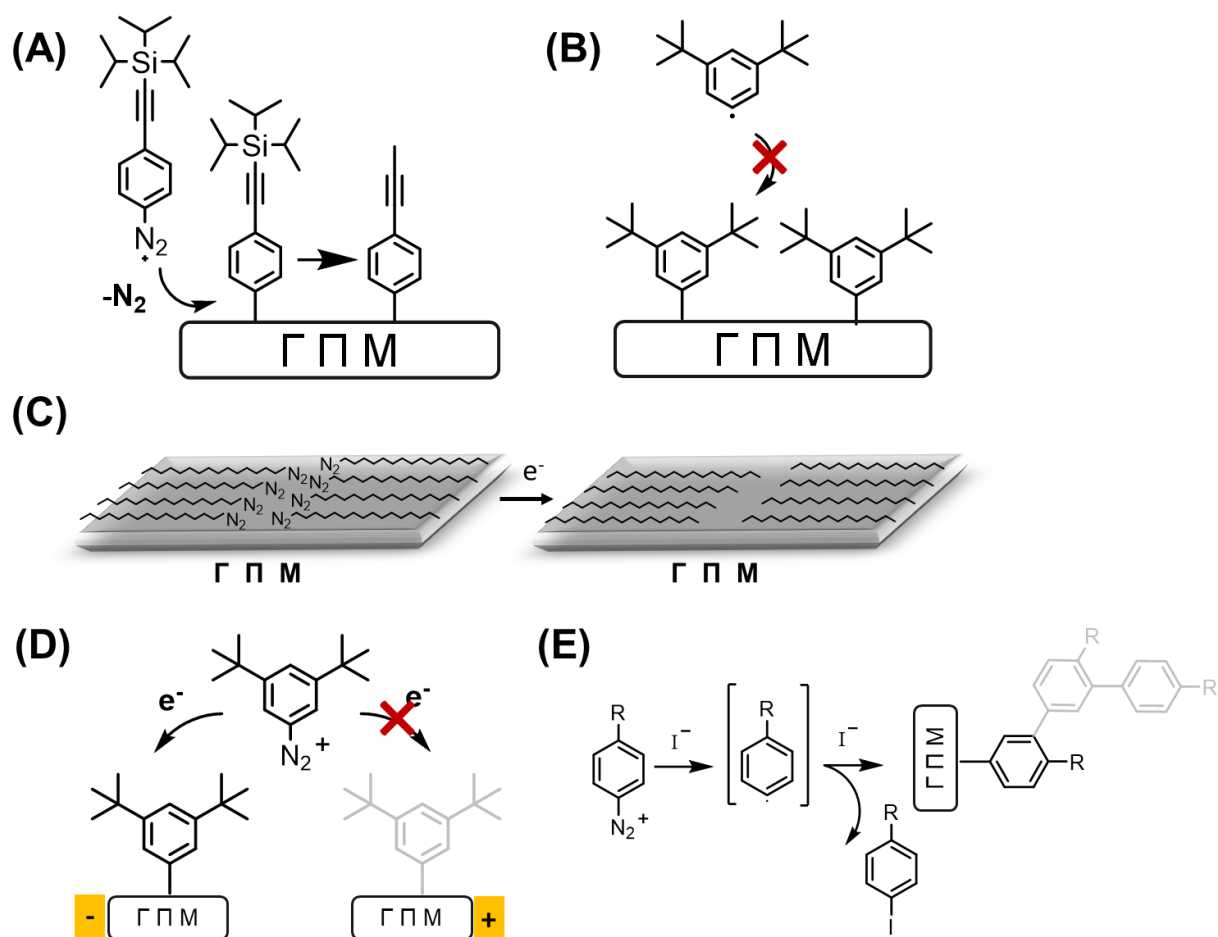


Рисунок 1.17 - Стратегии образования монослойных органических пленок: (А) метод защитных групп со стерическими ограничениями; (В) метод прививки стерически затруднённых групп; (С) формирование упорядоченного монослоя при использовании ДС с длинными алифатическими цепями [224]; (D) с использованием динамически настраиваемого напряжения [229]; (Е) через использование химического активатора [230]

Подходы диазониевой химии использовались для получения функциональных производных ГПМ [242, 243] для очистки воды [244, 245], сорбции и хранения CO_2 [246–249], биосенсорике [109, 221, 222, 250], а также в электронных устройствах [223] и системах хранения энергии [251] и др.

Арилирование/введение различных фрагментов ГПМ с использованием иодониевых солей

Селективная трансформация поверхности ГПМ может быть осуществлена при использовании ИС в качестве доноров арильных/алкинильных/гетероциклических радикалов [117, 124, 252–254]. В силу высоких потенциалов восстановления ИС необходимо использование методов химической [117] или электрохимической активации [123, 252, 253]. Тем не менее, данный метод является достаточно эффективным для создания ферромагнитных материалов

[124]. Сравнение методов иодониевой и диазониевой модификации было исследовано группой De Feyter [253]. Несмотря на то, что диазониевая модификация приводит к более быстрому блокированию поверхности электрода, большая плотность арильных групп наблюдается при арилировании ИС.

Реакции циклоприсоединения на поверхности ГПМ

За последние 5 лет появилось значительное количество методов, подразумевающих использование реакций циклоприсоединения с различными конфигурациями [2+1], [2+2], [3+2] и [4+2] (рисунок 1.18).

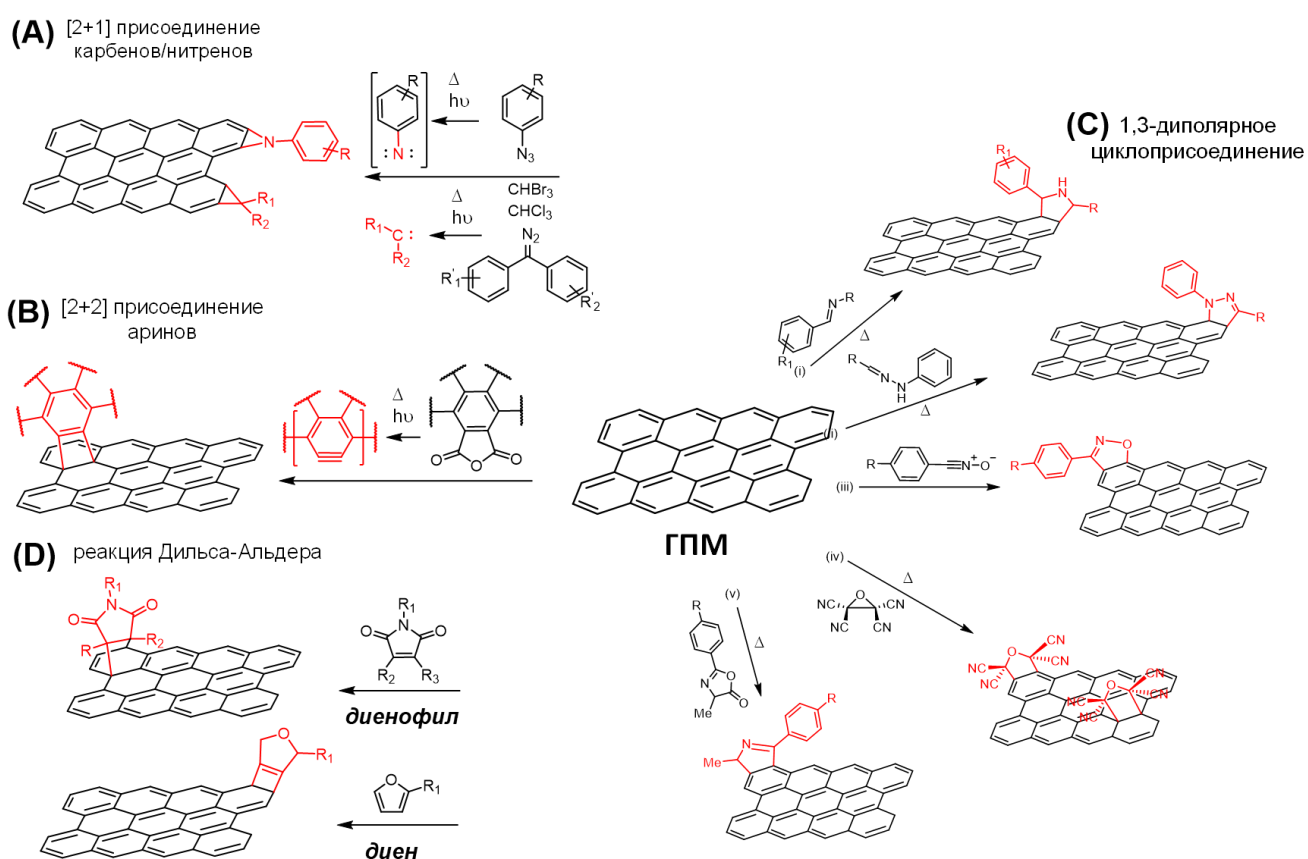


Рисунок 1.18 - Трансформация поверхности графена с использованием ряда реакций циклоприсоединения с различными конфигурациями (A) [2+1], (B) [2+2], (C) [3+2] (присоединение (i) азометиновых илидов [255], (ii) иминонитрилов [256], (iii) нитрил оксидов [257], (iv) карбонил—илидов [258], (v) оксазолонов [259]) и (D) [4+2]

Так, электронодефицитные нитрены и карбены, образующиеся в результате термической [260–265], фотохимической [266] или микроволновой [267] активации органических азидов, и термической/фотохимической активации хлор/бромсодержащих соединений или производных диазодифенилметана [268, 269], соответственно, способны взаимодействовать с поверхностью

ГПМ по реакции циклоприсоединения [2+1] (рисунок 1.18А). Стоит отметить сохранение π -конъюгированной системы графена после функционализации нитренами, что было показано на примере нанотрубок [270] и графена [264]. Однако, длительное время реакции, использование высоких температур и/или низкая степень функционализации поверхности ограничивают использование данного метода для создания эффективных и простых материалов. В литературе известны лишь несколько примеров их использования, например, для создания сенсоров [262] и электронных и оптоэлектронных устройств [270].

С поверхностью графена способны взаимодействовать и традиционные диенофилы – арины (рисунок 1.18В) [271, 272]. Данная группа методов зачастую отличается лишь методом генерирования аринового интермедиата и их прекурсорами [139, 271, 272]. Несмотря на перспективность стратегии с точки зрения «мягкого» воздействия аринов на структуру ГПМ, ее применение пока весьма ограничено.

Реакции [3+2] циклоприсоединения или 1,3-дипольного циклоприсоединения среди аналогичных превращений являются наиболее исследованными для трансформации поверхности ГПМ (рисунок 1.18С) [273–275]. Так, реакции модификации графена включают присоединение азометиновых илидов [255, 273, 274, 276], иминонитрилов [256, 275], нитрил оксидов [257], карбонил—илидов [258], оксазолонов [259]. В литературе известно несколько примеров их использования, например, для создания функциональных материалов в области накопления энергии [277], катализаторов восстановления ацетофенона [255], антибактериальных материалов [278] или, например, сенсоров (SERS) допамина и родамина 6G [279].

Реакция [4+2] циклоприсоединения по Дильсу–Альдеру является широко используемой в химии графена и его производных (рисунок 1.18D). Графен способен выступать как в роли диенофила [280–282], так и диена [283–287] в зависимости от реагента [288]. Было продемонстрировано введение широкого ряда гетероциклических фрагментов, источниками которых являлись различные производные малеимида [285, 286, 289, 290] и фурана [281, 282, 288]. Однако, лимитирующим фактором для трансформации поверхности графена с использованием данного метода является низкая селективность превращений.

Также, метод функционализации по Дильсу–Альдеру был широко использован в процессах отслоения графита [291]. Так, известны механохимические методы модификации в отсутствие [281, 288, 290, 292] или присутствии растворителя в инертной атмосфере [293]. Тем не менее, данный подход успешно использовался для создания сорбентов [294] и электрокатализаторов [290], а также анодных материалов в литий-ионных батареях [287]. В целом, можно отметить, что методы трансформации поверхности графита, исключая окисление поверхности, к которым относится функционализация по Дильсу–Альдеру, остаются крайне востребованными и требуют значительных исследований.

Альтернативные подходы трансформации поверхности ГПМ

Кроме вышеприведенных реакций, за последние годы было разработано несколько альтернативных методов и подходов к функционализации поверхности ГПМ.

Среди них можно отметить использование арилазосульфонов для введения арильных и гетероциклических групп на поверхность ГПМ при воздействии видимого света (рисунок 1.19) [295].

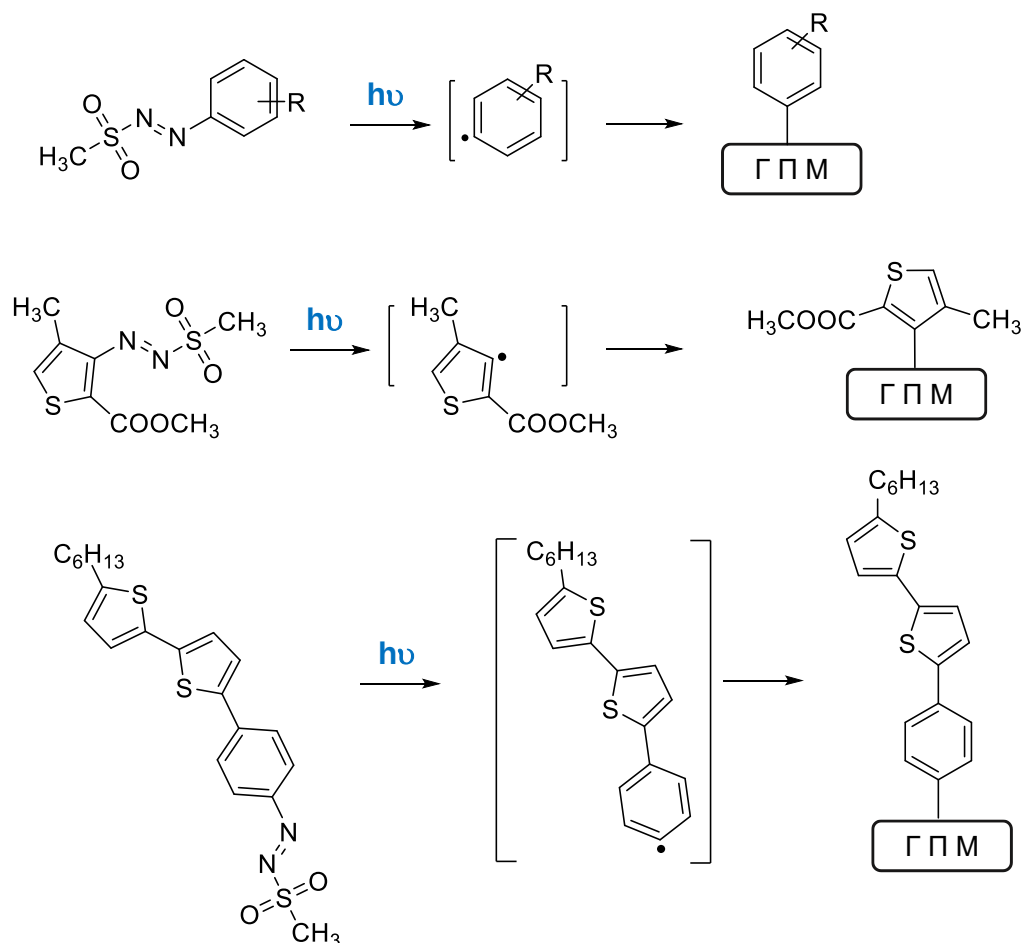


Рисунок 1.19 - Трансформация поверхности ГПМ с использованием арилазосульфонов [295]

Использование органогалогенидов является крайне интересным подходом для введения на поверхность ГПМ алкильных или гетероциклических функциональных групп [296–298]. В силу высоких потенциалов восстановления галогенидов [299, 300] для успешной модификации поверхности требуется предварительная эксфолиация с использованием щелочных металлов или их производных, которые, в дальнейшем, и выступают в качестве восстановителей.

Введение азинильных производных также осуществлялось на предварительно эксфолиированные литиевыми производными листы графена (рисунок 1.20А) [301]. Данный подход был использован для создания адсорбентов редкоземельных элементов (Eu⁺³) [301].

Уооп и соавторами был опубликован новый подход для введения на поверхность графена нуклеофильных агентов - N-гетероциклических карбенов, положительно влияющие на электронные свойства материала (рисунок 1.20B) [302]. Хотя вопрос природы связывания карбенов с поверхностными группами C=C является дискуссионным [303].

Крайне любопытный подход был продемонстрирован группой Ху: модификация поверхности графена осуществлялась методом электрохимического [304] или фотохимического [305] окисления азидов натрия для введения на поверхность азидов, что открывает возможности осуществления ряда вторичных трансформаций через «click» реакции (рисунок 1.20C).

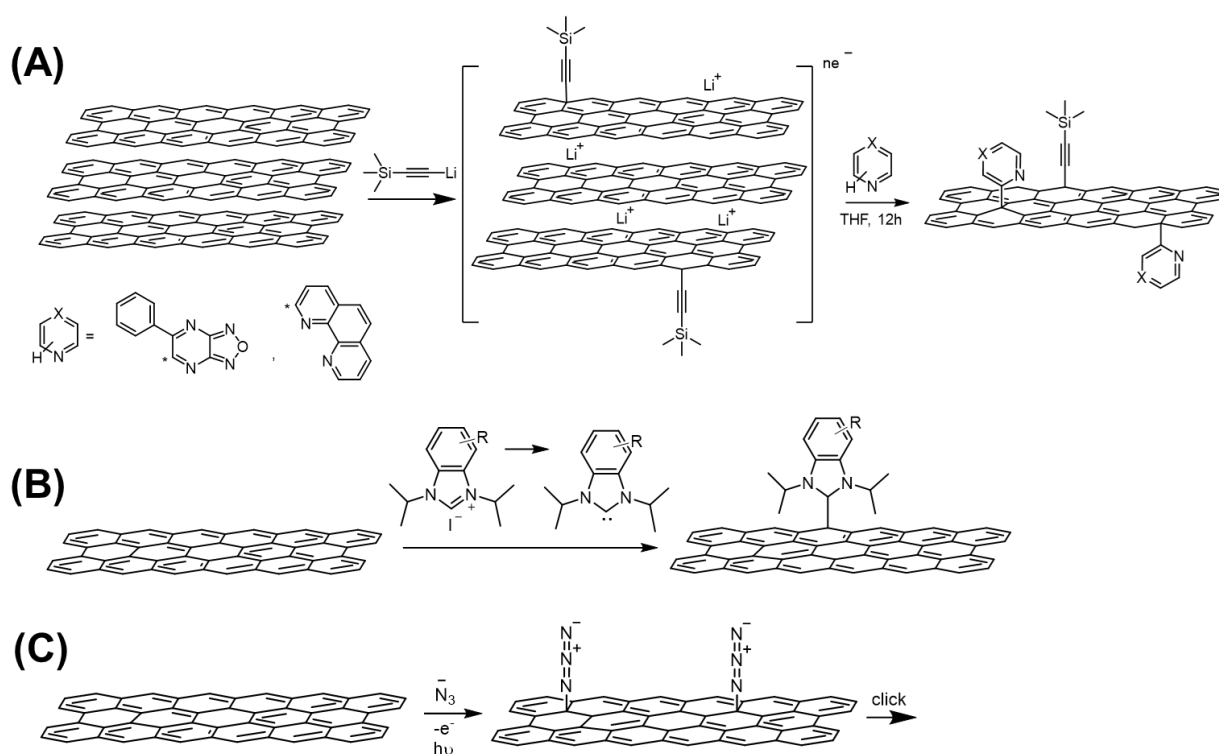


Рисунок 1.20 - Трансформация поверхности ГПМ (A) через присоединение азидильных производных [301], (B) через присоединение гетероциклических карбенов [302]; (C) через присоединение азидов [304]

Кроме того, Daasbjerg и Pedersen была предложена модификация поверхности графита в ходе окислительной электрополимеризации тиафена для введения бис-тиафеновых слоев [306].

Одним из любопытных подходов является трансформация поверхности ГПМ с использованием бензоилпероксида в качестве донора бензоилокисильных радикалов, генерация которых осуществлялась при облучении [307] или нагревании в инертной атмосфере [308, 309].

К числу оригинальных работ можно отнести разработанный метод функционализации с использованием соединений гипервалентного иода [310, 311] и (трифтор)ацетата серебра [312, 313] для создания паттернов с использованием лазера на поверхности графена (рисунок 1.21).

Кроме того, введённые группы (гидроксильные, хлор и трифторметильные) удаляются с поверхности при термическом отжиге, что позволяет осуществлять запись/хранение/считывания/удаление информации на материале [310].

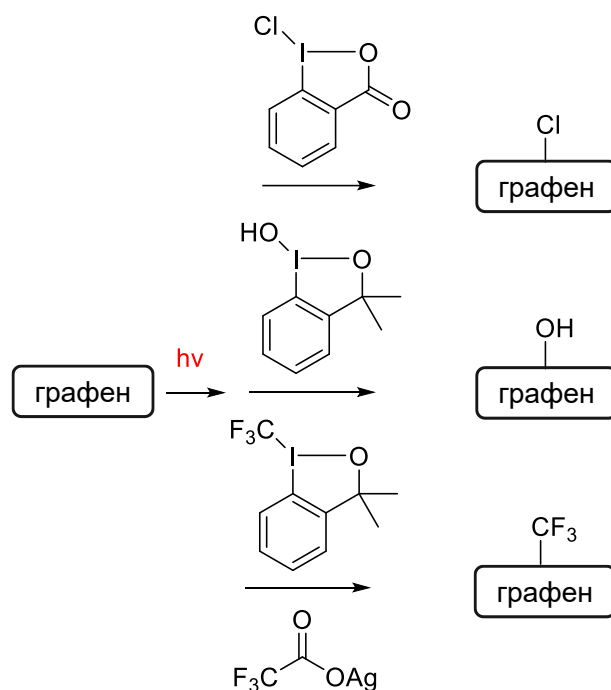


Рисунок 1.21 - Трансформация поверхности графена с использованием соединений гипервалентного иода [310] и трифторацетата серебра [312] для введения гидроксильных, хлор и трифторметильных групп при облучении

1.3 Современные методы трансформаций функциональных групп 2D-халькогенидов переходных металлов

Тиолирование поверхности ДПМ

Реакции тиолирования, хоть и были открыты раньше остальных методов, не теряют актуальности и в последние годы. Основными направлениями исследований являются вовлечение новых производных тиолов [314], а также установление механизма протекания реакций на поверхности различных представителей ДПМ [315], в частности MoSe_2 [316], WS_2 [317, 318] и WSe_2 [319, 320]. Так, например, было показано, что тиолирование поверхностей WS_2 [317, 318] и WSe_2 [319] осуществляется через образование связи S-W с «заживлением» дефектов. Напротив, тиолирование поверхности MoSe_2 протекающее с образованием связи S-Se, осуществляется преимущественно на краях субстратов, а эффекта «заживления» дефектов в данном случае не наблюдается (рисунок 1.22A) [316].

Помимо классических тиолов в реакции тиолирования могут быть вовлечены и их структурные аналоги, например, тиобарбитуровая кислота (рисунок 1.22B) [321] или дитиоланы/дитиолены [159, 322, 323], а также серосодержащие полимеры [324]. Было доказано, что при тиолировании поверхности MoS_2 1,2-дитиоланами в качестве активных сайтов выступают краевые участки (рисунок 1.22C) [325].

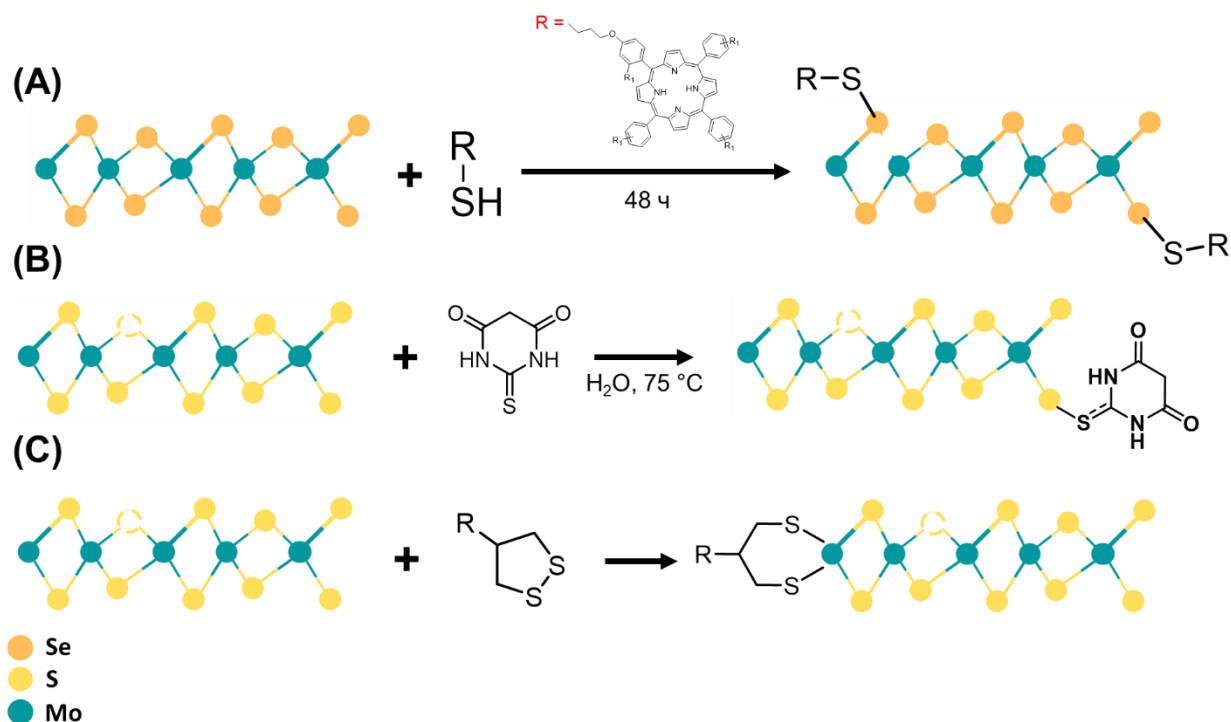


Рисунок 1.22 - Тиолирование поверхностей ДПМ: (A) MoSe_2 с использованием порфириновых замещенных тиолов через образование S-Se [316]; (B) MoS_2 тиобарбитуровой кислотой [321] и (C) дитиолами [322]

В целом стоит отметить, что методы алкил/арилтиолирования поверхности ДПМ являются крайне востребованными для широкого ряда применений, например, в биомедицинских системах для дизайна антибактериальных агентов [326], фотоактивных лекарственных носителей [327–329], катализаторов, обладающих пероксидазной активностью [330, 331], селективных ингибиторов ферментов [332] и антиагрегантов для белков [333], адсорбентов пептидов [334], а также ДНК-сенсоров [335]. Коллективом авторов [320] разработан дизайн полевого транзистора - биосенсора на основе WSe_2 , функционализированного 11-меркаптоундекановой кислотой, для детектирования спайкового белка вирионов COVID-19.

Помимо биомедицинского применения тиолирование ДПМ успешно использовалось для создания электрокатализаторов реакций выделения водорода [316, 321, 336, 337], адсорбентов для ионов тяжелых металлов и красителей [338], а также создания трибоэлектрических наногенераторов [317]. Более того, отмечалось, что тиолирование поверхности WSe_2 приводило к значительному росту производительности и усилению фотолюминесценции при дизайне полевых транзисторов [319].

Окисление поверхности ДПМ

Окисление поверхности ДПМ является нежелательным для ряда применений ввиду существенного изменения электронных свойств материалов, в частности, снижения проводимости и теплопроводности. Однако, в то же время, окислительные подходы позволяют осуществлять ряд вторичных поверхностных трансформаций, что обуславливает их применимость по сей день. Например, окисленная поверхность WS_2 легко вступает в реакции с алкилтриалкоксисиланами (рисунок 1.23) [339, 340]. Свойства полученных материалов очевидным образом зависят от структуры алкильных групп. Известны примеры использования данной процедуры для повышения диспергируемости материалов в органических растворителях [339] или в полевых устройствах на основе WSe_2 с высокой подвижностью зарядов [340]. Кроме того, добавка алкилсилилированного WS_2 в масла заметно улучшала трибологические свойства за счет снижения коэффициента трения (на 52%) и износа (на 79%) [339].

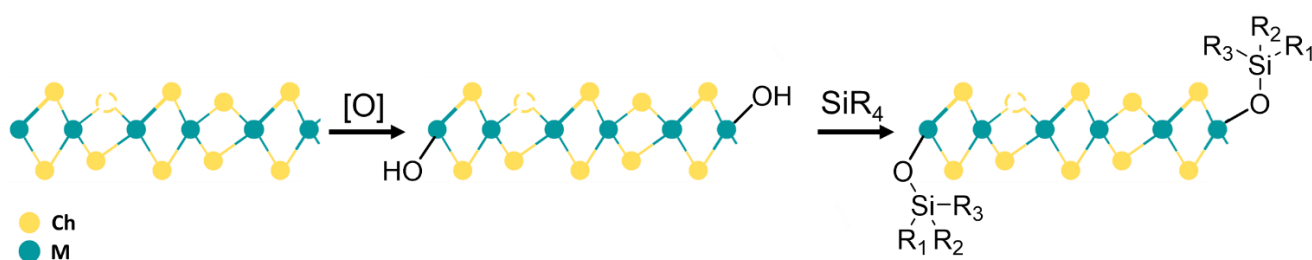


Рисунок 1.23 - Окисление поверхности ДПМ с последующей модификацией алкилтриалкоксисиланами [339]

Арилирование и алкилирование поверхности ДПМ с использованием органогалогенидов

Трансформация поверхности ДПМ с использованием органических галогенидов позволяет вводить широкий ряд алкильных/арильных/гетероциклических групп с образованием связи C-Ch (Ch = S, Se, Te и т.д.) (рисунок 1.24А) [341–345]. В силу высоких потенциалов восстановления галогенидов [299, 300] для успешной модификации поверхности требуется предварительная эксфолиация с использованием щелочных металлов или их производных, которые, в дальнейшем, и выступают в качестве восстановителей [345]. При этом плотность прививки достигает 30% для MoS_2 и WS_2 , однако внесение металлоценов как восстановителей позволяет увеличить данный показатель до 70% для MoS_2 и до 52% для WS_2 [342, 345, 346]. Модификация 2H-фаз ДПМ требует еще более жестких условий (добавки метал-содержащих катализаторов, наложение потенциала) [345, 347]. Необходимо также отметить, что электронная структура арилиодидов влияет на степень арилирования поверхности 1T WS_2 : наибольшая плотность прививки групп наблюдается при арилировании арилиодидами, содержащими электроноакцепторные группы [345].

Модификация органогалогенидами успешно использовалась для разработки сенсоров летучих органических веществ [343], катализаторов разложения нитроаренов и красителей [347, 348], и электрокатализаторов [349, 350]. На наш взгляд, отдельного упоминания заслуживает использование галогенидов для введения пиридиновых фрагментов на поверхность MoS_2 [351]. Последующее комплексообразование с производными рутения позволило использовать гибридный материал в качестве катализатора для получения водорода ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bby})_3]\text{-MoS}_2$) (рисунок 1.24В).

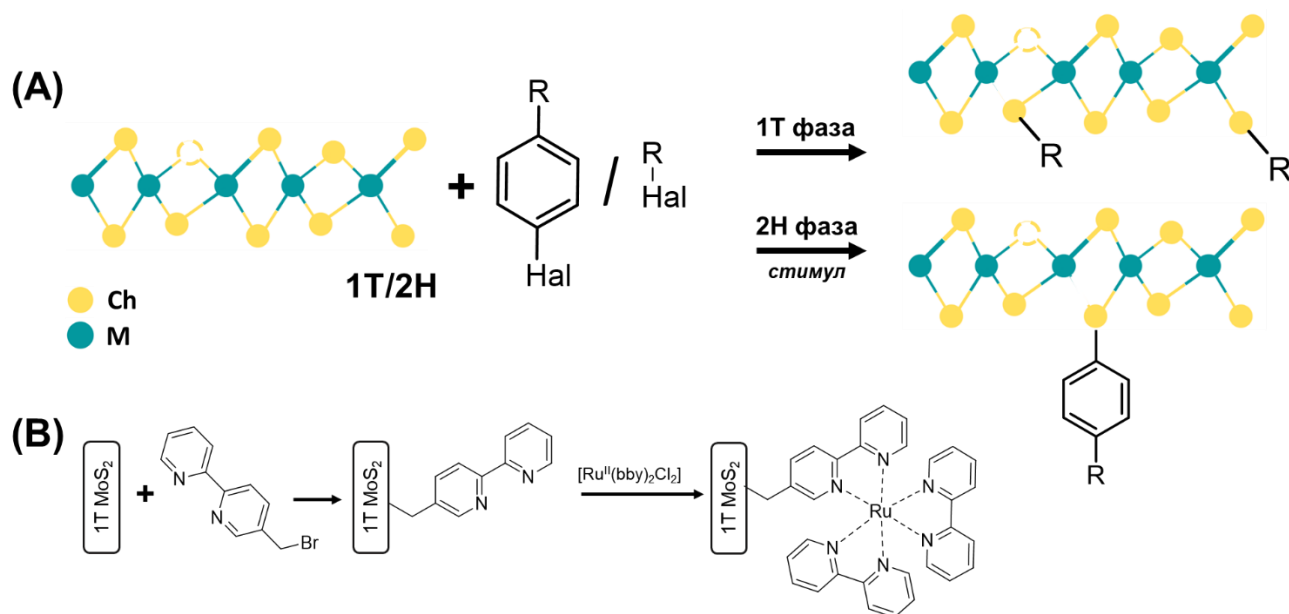


Рисунок 1.24 - (А) Схема трансформации поверхности ДПМ с использованием галогенидов; (В) прививка пиридиновых фрагментов с последующим комплексообразованием [351]

Арилирование поверхности ДПМ с использованием диазониевых солей

Арилирование поверхности ДПМ с использованием ДС является одним из основных методов формирования функциональных материалов (рисунок 1.25А) [162, 352–357]. На сегодняшний день наиболее изученными являются реакции с поверхностью MoS_2 , однако имеются работы по арилированию и других поверхностей ДПМ (WS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , ZrTe_3 и WSe_2) [358, 359].

Благодарю низкому потенциалу восстановления ДС, арилирование поверхности как металлической фазы 1Т, так и полупроводниковой фазы 2Н обычно реализуется без использования внешних стимулов. Однако, по аналогии с ГПМ, новой тенденцией в применении ДС является разработка методов пространственно-контролируемой модификации. Так, например, для контроля плотности арилирования использовались электрохимические методы (рисунок 1.25В) [360, 361] или методы химической активации (рисунок 1.25С) [354].

К числу оригинальных работ в данном направлении можно отнести разработанный метод двойной функционализации поверхности MoS_2 с использованием ДС и алкил иодидов в качестве доноров арильных и алкильных радикалов [341]. В данном случае порядок прививки групп на поверхность в значительной степени оказывает влияние на свойства и структуру конечного материала.

Арилирование поверхности ДПМ с использованием ДС применялось для создания электрокатализаторов реакций выделения водорода [344, 362, 363], для изменения электронной полярности транзисторов [364], а также модулирования свойств смазочных материалов [365]. Дополнительно стоит отметить исследование группы Miller по влиянию донорно-акцепторного характера арильного заместителя на каталитическую активность MoS_2 : арилирование поверхности группами с более выраженным донорным эффектом ($p\text{-(CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{--}$) позволяет повысить стабильность и каталитическую активность [362].

Недавно группой Rao разработан синтез каталитически-активных наноконкомпозитов $\text{MoSe}_2\text{--C}_3\text{N}_4$, BCN (карбонитриды бора)– MoSe_2 через трансформацию поверхности MoSe_2 с использованием ДС и бромуксусной кислоты [344].

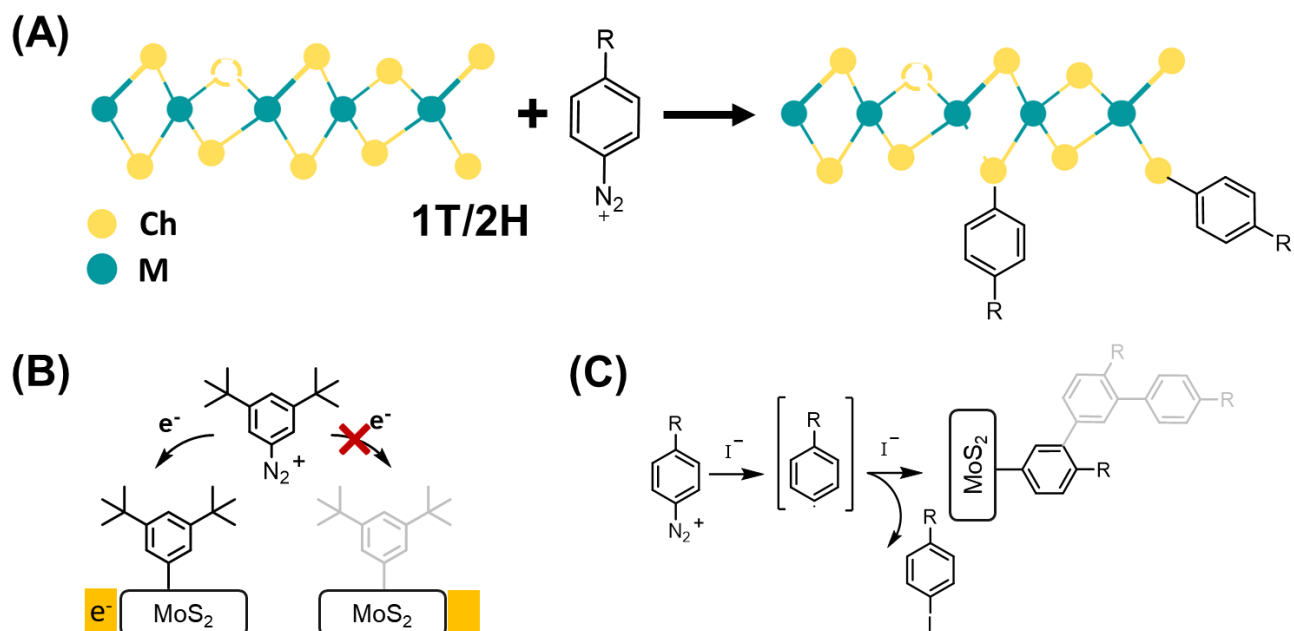


Рисунок 1.25 - (A) Механизм арилирования поверхности ДПМ с использованием аренидiazониевых солей; (B) Арилирование ДПМ под действием потенциала [360] и (C) иодида калия в качестве химического активатора для контроля плотности групп [354]

Альтернативные подходы

Кроме вышеприведенных реакций, за последние годы было разработано несколько альтернативных методов и подходов к функционализации поверхности ДПМ.

Среди них можно отметить использование алкенов для функционализации поверхностей 2H-MoS₂ и WS₂. В данном случае в реакцию вводились N-замещенные малеимиды [366–369]. Реакция проходила спонтанно в мягких условиях с образованием монослоя органических функциональных групп. Добавки же оснований (Et₃N) приводили к формированию полимерного слоя (рисунок 1.26) [368]. Данный подход был использован для дизайна MoS₂-графен гибридных материалов для электронных устройств [369].

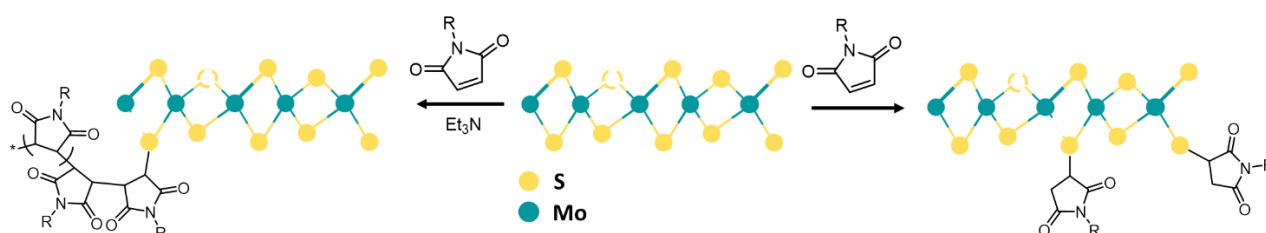


Рисунок 1.26 – Имидирование поверхности MoS₂ с использованием малеимидных соединений [368]

TiCi и соавторами [370] был опубликован новый подход для введения различных групп на поверхность 1Т и 2H MoS₂ с использованием производных эпоксидов на основе тиол-эпоксидной «click» реакции (рисунок 1.27А).

Крайне любопытный подход был продемонстрирован группой Lellouche: модификация поверхности WS₂ осуществлялась в ходе *in situ* формилирования бистиофеновых систем по Вильсмейеру–Хааку. В результате на поверхности образовывались бис-тиофеновые слои, положительным образом влияющие на проводимость и механические характеристики (рисунок 1.27В) [371, 372].

Sadhukhan и Schatz предложили использовать замещенные карбены для трансформации поверхности WSe₂ и модуляции ширины запрещенной зоны [373].

Группой Kim [374] разработан метод трансформации поверхности MoS₂ с использованием меламина, образующего связь Mo-N на дефектах (рисунок 1.27С). Полученный материал использовался для создания электрокатализаторов реакций выделения водорода.

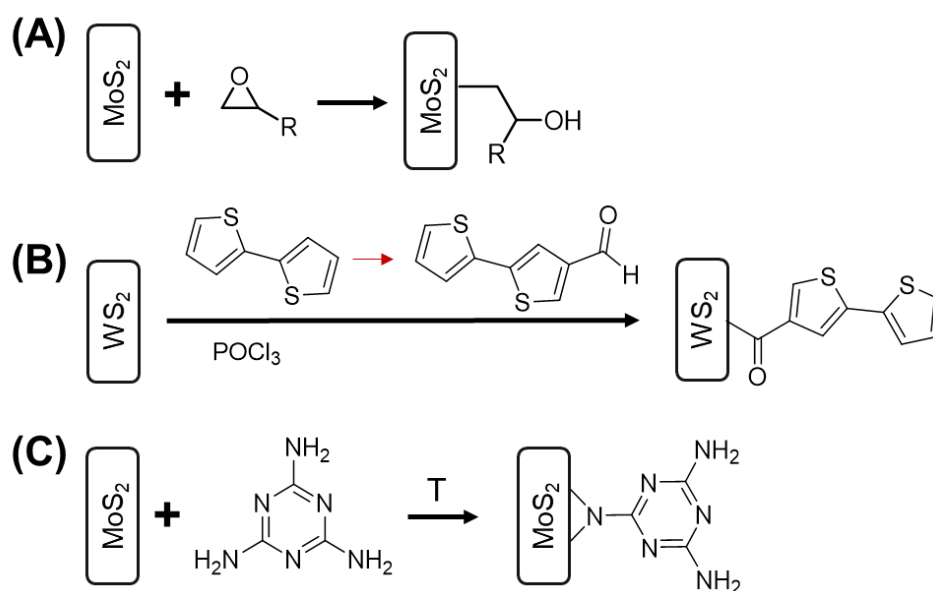


Рисунок 1.27 - Альтернативные методы трансформации поверхности ДПМ: (А) с использованием производных эпоксидов через тиол-эпоксидные «click» реакции [370]; (В) Введение тиофеновых фрагментов с использованием реагентов Вильсмейера–Хаака [372]; (С) Реакция дефектных MoS₂ с меламином [374]

Таким образом, приведенный анализ литературных источников ярко демонстрирует необходимость в разработке новых методов и подходов к модификации поверхностей ГПМ и ДПМ. Данная необходимость связана как с совершенствованием методов введения новых функциональных групп, так и с использованием новых реагентов и условий, открывающих пути к созданию уникальных материалов.

ГЛАВА 2. Ковалентное арилирование поверхностей наноразмерных углеродных материалов и дихалькогенидов молибдена: от новых реагентов к фундаментальным аспектам применения

2.1 Арилирование поверхности углеродных квантовых точек арендиазоний тозилатами, содержащими тетраалкиламмонийный фрагмент

Как уже отмечалось в литературном обзоре, арилирование поверхности ГПМ с использованием ДС является одним из наиболее удобных методов поверхностной функционализации [73–77]. 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 [375, 376].

Недавно в нашей научной группе был разработан метод синтеза новых представителей ряда арендиазоний тозилатов, содержащих в структуре тетраалкиламмонийный фрагмент (рисунок 2.1.1).¹

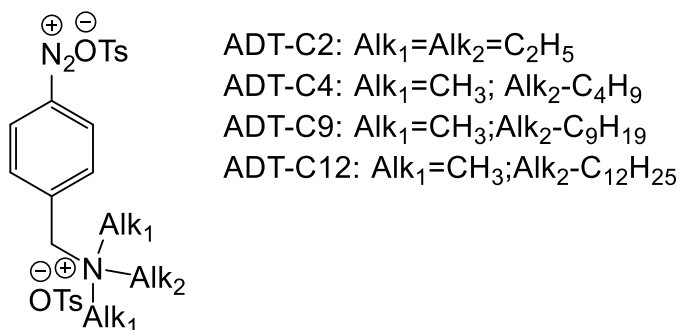


Рисунок 2.1.1 - Структура арендиазоний тозилатов

Данные предпосылки сподвигли нас на изучение процессов модификации ГПМ с использованием солей данного типа. Принимая во внимание значительный потенциал материалов с иммобилизованными на поверхности аммонийными катионами в биомедицинских применениях [376], в качестве объекта исследований нами выбраны углеродные квантовые точки (CDs).

¹ Работа выполнена совместно с аспирантом Никифоровой К.А.

2.1.1 Арилирование поверхностных функциональных групп углеродных квантовых точек с использованием арендиазоний тозилатов

На первом этапе исследований нами были получены CDс по известным методам. Из всего многообразия подходов к их синтезу, нами была выбрана синтетическая процедура, подразумевающая карбонизацию лимонной кислоты и этилендиамина при микроволновом воздействии (рисунок 2.1.2А) [377]. Стоит отметить, что данный подход выгодно отличается от классических сольвотермальных методов, обеспечивая более гомогенный и быстрый нагрев реакционной смеси.

Принимая во внимание активность поверхности CDс, а также способность DC вступать в реакцию с углеродными поверхностями спонтанно [378], мы предположили, что простое смешение растворов CDс и солей диазония приведет к арилированию поверхности. Действительно, приливание водного раствора ADT-C2..C12 к предварительно диспергированным CDс с последующим перемешиванием при комнатной температуре приводило к выделению азота, являющегося свидетельством успешной модификации. После проведения процесса, полученный материал очищался с помощью диализа (рисунок 2.1.2).

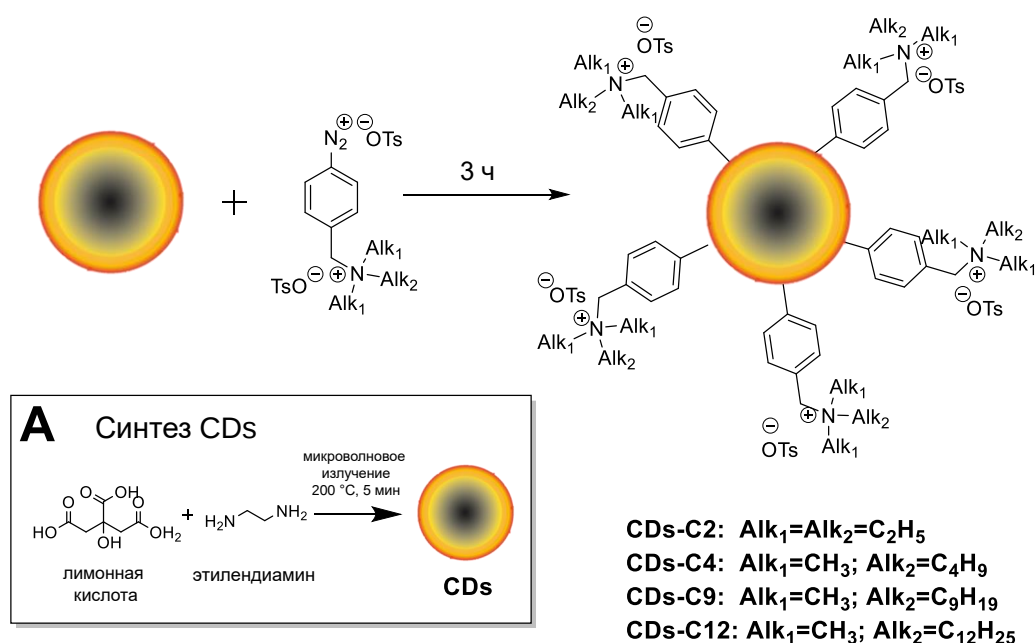


Рисунок 2.1.2 - Синтез исходных квантовых точек и модификация поверхности CDс тетраалкиламмонийными (ТАА) солями (CD-C2, CDс-C4, CDс-C9 и CDс-C12)

Исследование структуры полученных материалов проводилось с использованием следующих методов: инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), УФ/Вид и флуоресцентная спектроскопия, измерение дзета-потенциала с использованием динамического рассеяния света (ДРС) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

ИК спектры исходных и модифицированных квантовых точек представлены на рисунке 2.1.3А. Анализ спектров исходных квантовых точек позволил выявить характеристические частоты колебаний связей C=O/N-H (1660 см^{-1}), C=C (1560 см^{-1}) и C-N (1400 см^{-1}) [377]. После модификации на ИК спектрах появляются новые полосы колебаний от привитых органических функциональных групп: алкильных групп ($2930\text{--}2850$, 1360 , 685 см^{-1}), фенилененовых групп (685 , 1000 , 1124 , 1183 см^{-1}) и тозилата (685 , 1033 , 1124 , 1183 см^{-1}) (рисунок 2.1.3В) [379]. 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 (рисунок 2.1.3В).

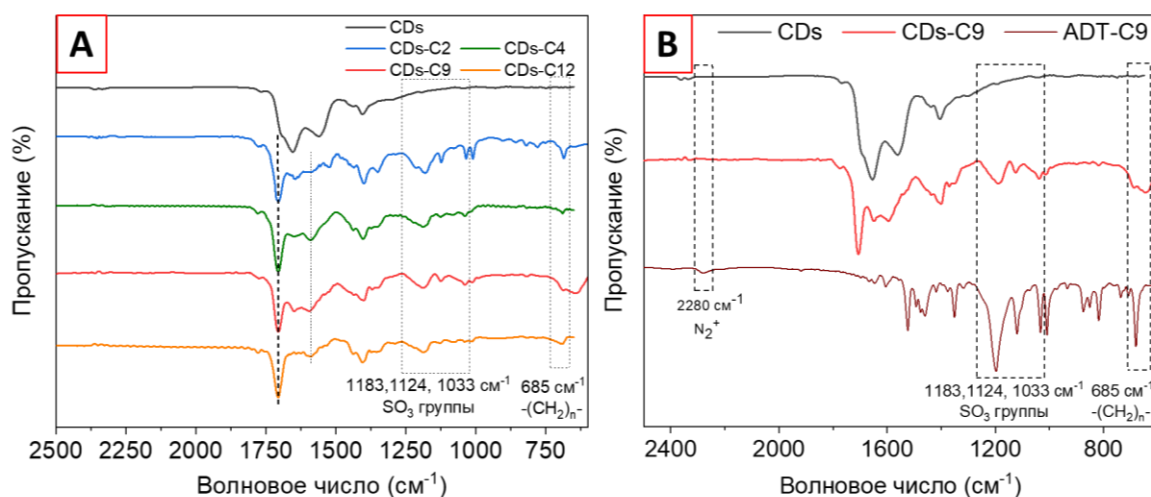


Рисунок 2.1.3 - (А) ИК-спектры CDs-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12; (В) Подробные спектры CDs и CDs-C9

Химический состав исходных и модифицированных углеродных квантовых точек исследовался с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рисунок 2.1.4). На РФЭС спектре исходных частиц наблюдаются пики C_{1s} (284.5 эВ), O_{1s} (531.5 эВ) и N_{1s} (400 эВ), отвечающие структуре CDs (рисунок 2.1.4А) [377]. После модификации поверхности ТАА группами наблюдается появление новых пиков S_{2p} и S_{2s} в районе 167.5 и 229.0 эВ характерных для тозилат-анионов (TsO^-) (рисунок 2.1.4А, таблица 2.1.1) [380]. Деконволюция C_{1s} пика позволила идентифицировать 4 компоненты C=C/ sp^2 (284.5 эВ), C-C/ sp^3 (285.5 эВ), C-O/C-N (286.5 эВ) и O-C=O (288.5 эВ) (рисунок 2.1.4В). Стоит отметить увеличение интенсивности компоненты C-C (285.5 эВ) с ≈ 3 до $\approx 12\text{ ат. \%}$ и C=C (284.5 эВ) для всех модифицированных квантовых точек по отношению к исходным (таблица 2.1.1). Деконволюция спектра N_{1s} (рисунок 2.1.4С) 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 $1.8\text{ ат. \%}$.

указывает на ковалентную модификацию поверхности ТАА группами (таблица 2.1.1). Наибольшее содержание компонент C-N, C=C и C_3-N^+ и S_{2p} отмечалось для CD_s-C2 и CD_s-C9 (таблица 2.1.1). Дополнительно стоит отметить отсутствие пика на 405.7 эВ, соответствующего $C-N\equiv N^+$, что свидетельствует о отсутствии хемосорбированных солей диазония (рисунок 2.1.4C) [75, 381, 382].

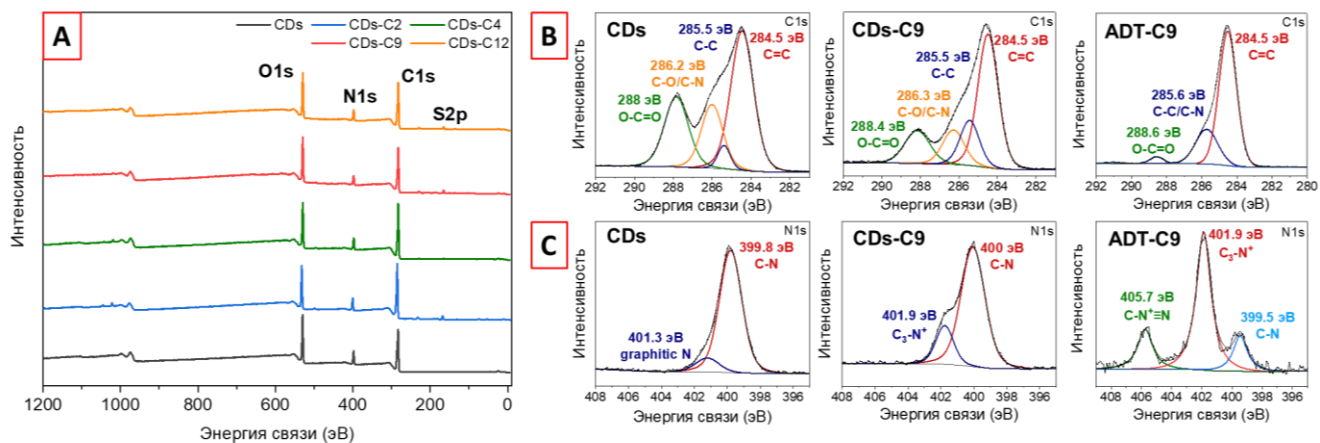


Рисунок 2.1.4 - (A) РФЭС спектры CD_s, CD_s-C2, CD_s-C4, CD_s-C9 и CD_s-C12; РФЭС спектры высокого разрешения (B) C_{1s} CD_s, CD_s-C9 и ADT-C9; (C) N_{1s} CD_s, CD_s-C9 и ADT-C9

Таблица 2.1.1 - Элементный состав поверхности материалов CD_s, CD_s-C2, CD_s-C4, CD_s-C9 и CD_s-C12

	Атомное содержание, % ат.				
	CD _s	CD _s -C2	CD _s -C4	CD _s -C9	CD _s -C12
C_{1s}	69.43	70.48	72.62	70.59	71.11
C=C/ sp^2 (284.5 эВ)	33.89	40.12	35.30	37.20	36.70
C-C (285.5 эВ)	3.08	11.53	9.60	11.30	12.00
C-O/C-N (286.4-286.6 эВ)	14.62	9.24	14.40	10.30	9.50
O=C-O (288.5 эВ)	17.85	9.41	13.30	11.30	13.00
N_{1s}	10.28	8.23	8.92	7.77	8.16
C-N (399.8-400 эВ)	9.20	6.01	8.16	6.28	7.04
C_3-N^+ (401.7 эВ)	-	1.46	0.76	1.50	1.12
O_{1s}	20.28	20.56	17.91	19.76	19.29
S_{2p}	0.00	1.69	0.55	1.89	1.44

Немаловажными методами исследования являлись УФ/Вид и флуоресцентная спектроскопии (рисунок 2.1.5). Применимость CD_s связана, в первую очередь, с их оптическими

свойствами – флуоресценцией и поглощением. Именно поэтому на следующем этапе мы детально проанализировали влияние процессов модификации на оптические свойства CDs.

На электронных спектрах CDs наблюдались пики поглощения углеродных квантовых точек при 253 и 341 нм, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в ароматических системах C=C, характерных для ГПМ, и $n \rightarrow \pi^*$ переходами, связанные с присутствием C=O и C=N групп, соответственно (рисунок 2.1.5А) [377]. После модификации, на УФ спектрах CDs-C2, C4, C9, C12 наблюдается появление нового широкого пика при 450 нм, обусловленного агрегацией CDs (таблица 2.1.2), что представляет собой косвенное доказательство появления нового более низкого энергетического состояния в связи с изменением поверхностных свойств (рисунок 2.1.5А) [383].

Флуоресцентная спектроскопия выявила факт подавления флуоресценции, что также является косвенным методом доказательства процесса ковалентной модификации (рисунок 2.1.5В,С) [384]. Можно наблюдать очевидное снижение интенсивности пика флуоресценции при 448 нм (длина возбуждения 358 нм) для всех модифицированных CDs по сравнению с исходными (рисунок 2.1.5В). По всей видимости, это связано с разрывом кратных связей C=C при атаке арильными или диазенильными радикалами, что, соответственно, приводит к нарушению ароматичности системы.

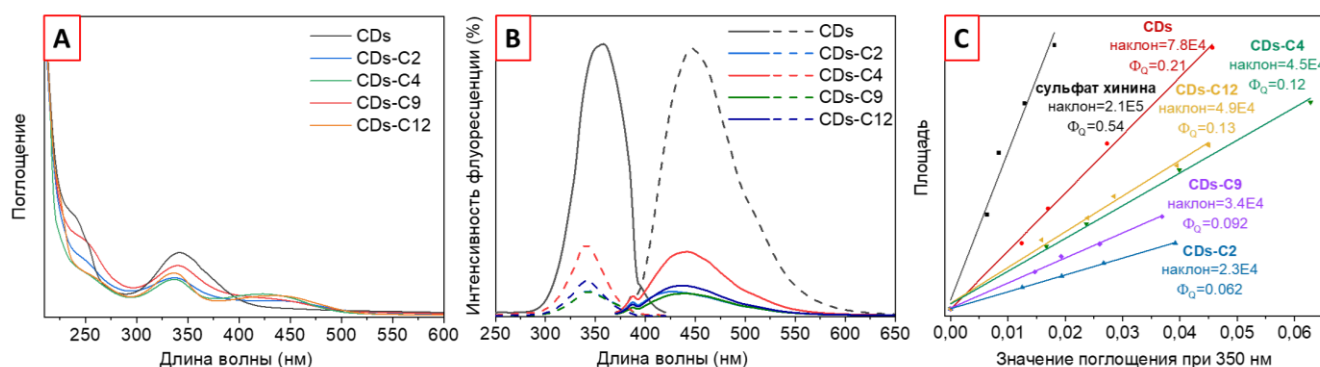


Рисунок 2.1.5 - (А) УФ/Вид спектры, (В) флуоресцентные спектры, и (С) графики интегральной флуоресценции в зависимости от поглощения сульфата хинина CDs, CDs-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12

Кроме того, было исследовано поведение флуоресцентных спектров при возбуждении от 320 до 400 нм: спектры эмиссии не зависят от длины волны возбуждения (λ_{ex}), что является следствием монодисперсности полученных квантовых точек [385, 386]. Значения пиков возбуждения и излучения флуоресценции для всех модифицированных CDs были слегка смещены в синий цвет, что привело к увеличению интенсивности при возбуждении 340 нм (рисунок 2.1.6). Сдвиг пиков излучения флуоресценции после функционализации происходит из-за изменений параметров запрещенной зоны CDs после модификации, что, вероятно, связано с

образованием новых энергетических уровней в существующей структуре запрещенной зоны [387, 388].

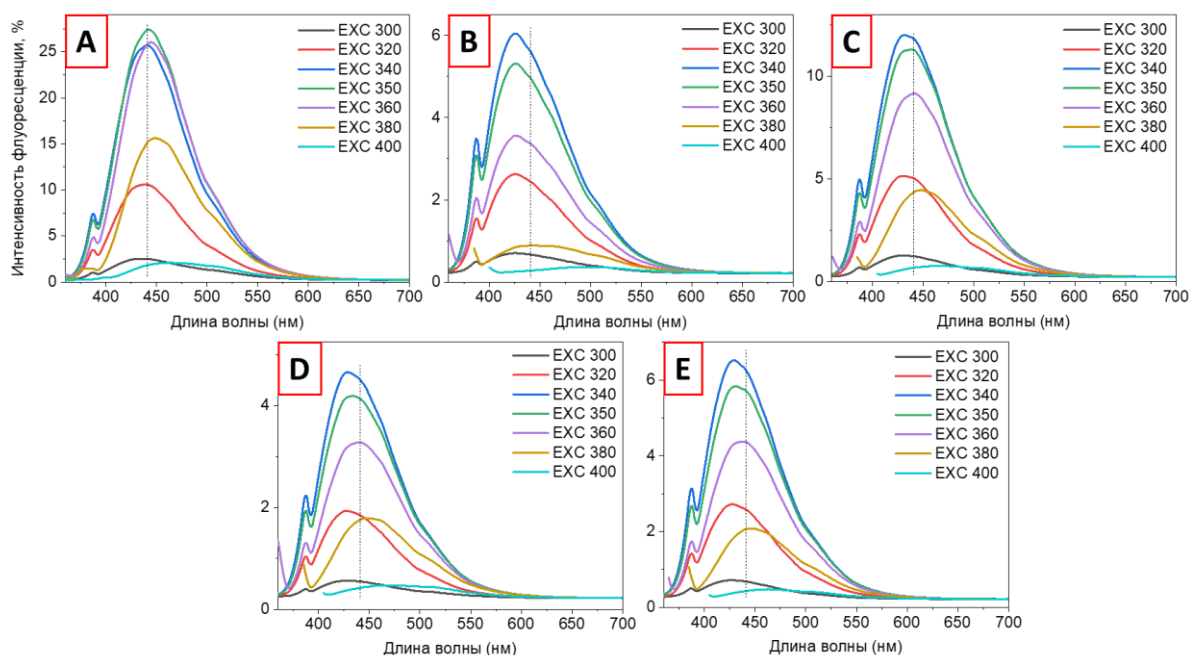
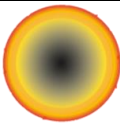
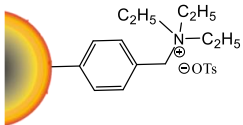
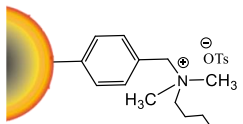
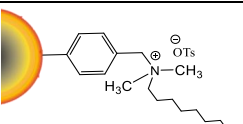
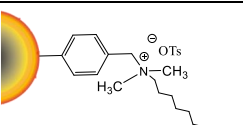


Рисунок 2.1.6 - Флуоресцентные спектры (A) CDs, (B) CDs-C2, (C) CDs-C4, (D) CDs-C9, и (E) CDs-C12, измеренные при различных длинах волн λ_{ex} от 300 до 400 нм с шагом 20 нм

На следующем этапе нами оценивался гидродинамический (с использованием ДРС) и геометрический (АСМ) диаметр полученных материалов и ζ -потенциал (таблица 2.1.2, рисунок 2.1.7,8). Данные, полученные по результатам измерений 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 дзета-потенциала исходных CDs с отрицательного значения на положительные (таблица 2.1.2).

Таблица 2.1.2 - ζ -потенциал и размер исходных и модифицированных CDs

	Структура	ζ -потенциал, мВ	Диаметр ^а , нм	Гидродинамический диаметр ^б , 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

^а согласно АСМ измерениям на подложке слюды (рисунок 2.1.7); ^б распределение размера по интенсивности согласно ДРС (рисунок 2.1.8)

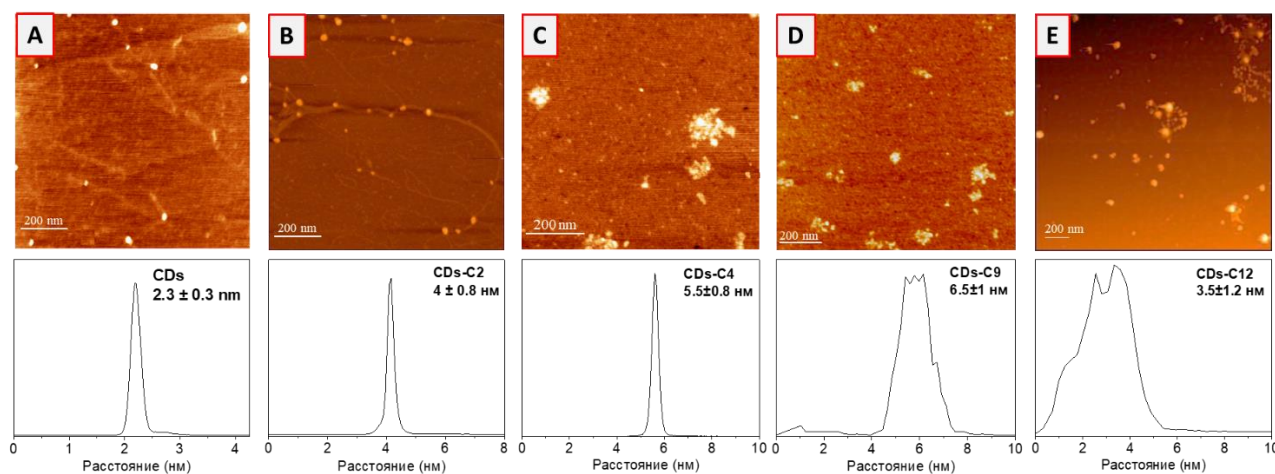


Рисунок 2.1.7 - АСМ-изображения (A) CDs, (B) CDs-C2, (C) CDs-C4, (D) CDs-C9, и (E) CDs-C12, нанесенных на слюдяную подложку, и данные по распределению по высотам

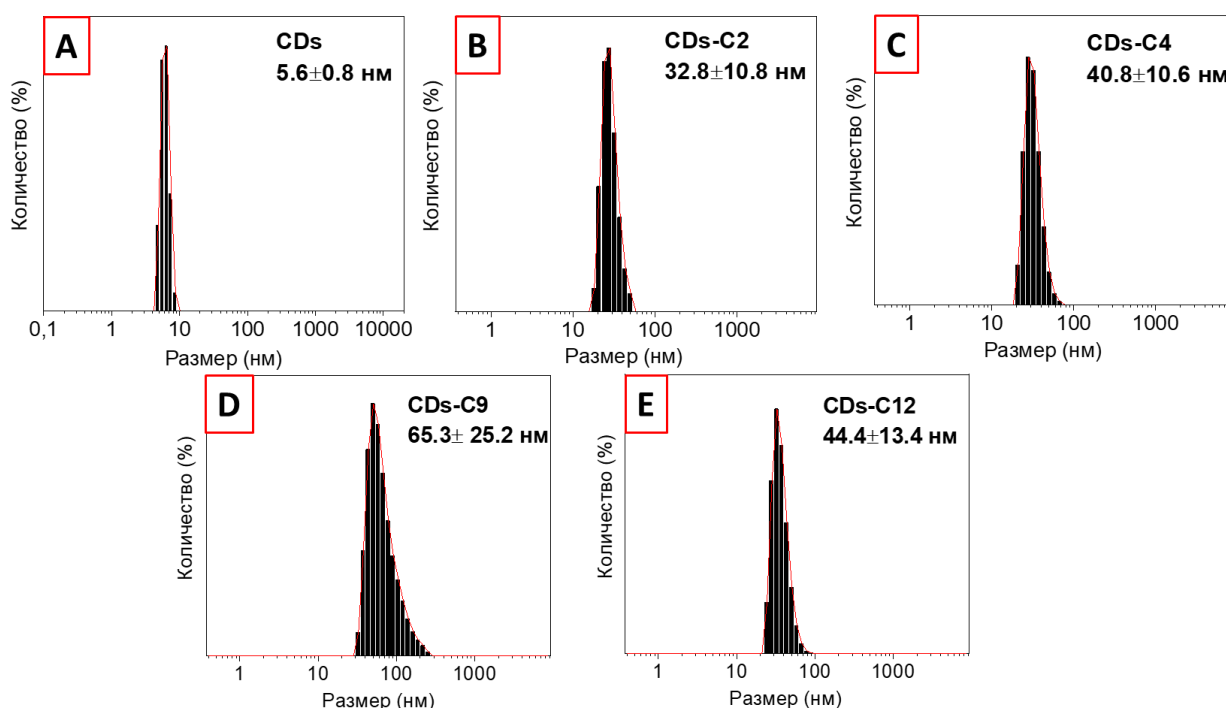


Рисунок 2.1.8 - Распределение частиц по размерам (A) CDs, (B) CDs-C2, (C) CDs-C4, (D) CDs-C9, и (E) CDs-C12, полученное в воде по методу ДРС

2.1.2 Оценка антибактериальных свойств и цитотоксичности

Полученные материалы имеют значительный положительный заряд на поверхности, что позволяет их рассматривать в качестве потенциальных антибактериальных агентов [389]. 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 [390].

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 оказывали существенного влияния на рост колоний (таблица 2.1.3) [377]. 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, что согласуется с ранее полученными данными [391, 392]. Напротив, ковалентная прививка C9-групп на поверхность квантовых точек оказала значительное 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 [391, 392]. 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 «прилипнуть» друг к другу посредством гидрофобных межмолекулярных взаимодействий. Полученные результаты согласуются с предыдущими исследованиями по взаимосвязи между длиной алкильной цепи тетраалкиламмонийных солей и антибактериальной активностью модифицированных ими материалов [393–399].

Кроме того, была исследована способность квантовых точек усиливать антибактериальную активность под действием видимого излучения (350-700 нм, 20 минут при 0.41 Вт см⁻²) за счет формирования синглетных форм кислорода [400]. По результатам исследований МИК, активность исходных и модифицированных CDs не зависела от облучения, что позволяет предположить, что полученные материалы не способны генерировать достаточное количество активных форм кислорода (АФК).

Таблица 2.1.3 - 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. Однако, ранее было опубликовано, что катионные полимеры, такие как полиэтиленимин и производные от него углеродные точки, обладают определенной токсичностью в отношении здоровых клеток, что ограничивает их применение [397, 401]. Для оценки цитотоксичности модифицированных CDs-C2...C12 были проведены МТТ-тесты на клеточной линии эмбриональных фибробластов мышей 3ТЗ-L1 и анализ живых клеток с использованием резазурина на раковых клеточных линиях HeLa (ATCC® CCL-2™) и U-87 MG (ATCC® HTB-14™) (рисунок 2.1.9,10). При взаимодействии материалов с клеточной линией мышинных фибробластов 3ТЗ-L1 можно наблюдать тенденцию увеличения цитотоксичности квантовых точек при увеличении длины

алкильной цепи от C2 до C12, однако, в области рабочих концентраций CDs-C9 - 4-32 мкг мл⁻¹ (выше значений МИК) наблюдается низкая цитотоксичность (рисунок 2.1.9). При инкубации квантовых точек (концентрации ниже 25 мкг мл⁻¹) с клетками HeLa (ATCC® CCL-2™) и гиподиплоидными клетками человека (U-87 MG ATCC® HTB-14™) мы также наблюдали низкую цитотоксичность – жизнеспособность клеток была выше 95 % (рисунок 2.1.10). Основываясь на полученных данных, мы можем говорить о хорошей биосовместимости 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*.

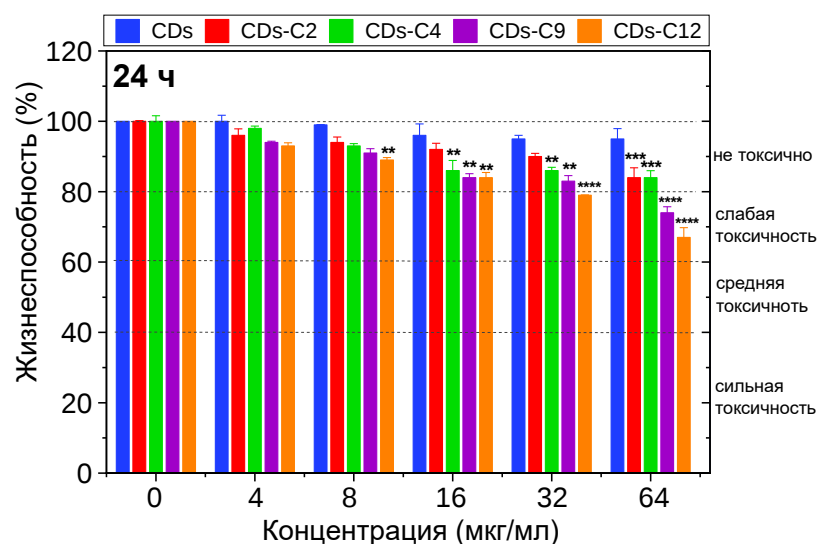


Рисунок 2.1.9 - Жизнеспособность клеток 3T3-L1 после 24 ч инкубации с различными концентрациям CDs, CDs-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12, определенная методом МТТ анализа. Столбики ошибок представляют значимые различия. Указаны достоверные различия со 100% ($n = 3$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$, **** $p < 0.0001$; определено с помощью одностороннего теста множественных сравнений ANOVA Даннетта с единой объединенной дисперсией)

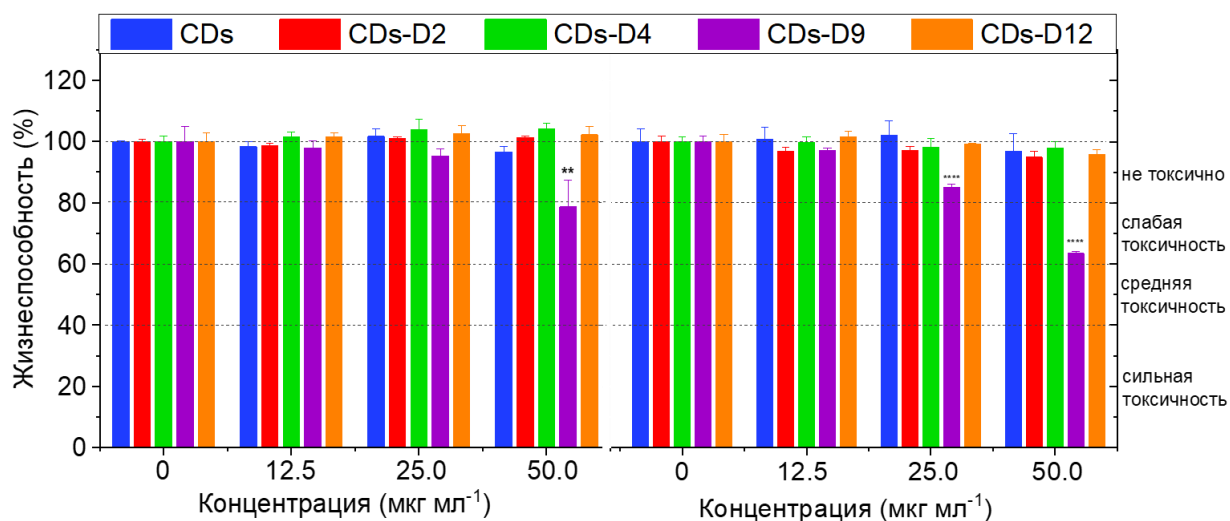


Рисунок 2.1.10 - Жизнеспособность клеток HeLa и U-87 MG после 24 ч инкубации с различными концентрациям CDs, CDs-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12, определенная с использованием резазурина. Столбики ошибок представляют значимые различия. Указаны достоверные различия со 100% ($n = 3$, ** $p < 0.01$, **** $p < 0.0001$; определено с помощью одностороннего теста множественных сравнений ANOVA Даннетта с единой объединенной дисперсией)

2.1.3 Оценка активности по отношению к биопленкам

Образование биопленок является одним из наиболее эффективных механизмов устойчивости бактерий, влияющих на проникновение и повреждение бактерий в биопленках антибиотиками и иммунными клетками носителя [402–404]. Предыдущие исследования продемонстрировали неспособность нейтральных или анионных CDs, в отличие от амфифильных, эффективно проникать и накапливаться внутри биоплёнок [395, 405]. Основываясь на ранее полученных данных, антибактериальная активность CDs-C9 по отношению к биопленкам *S. aureus* и *E. Coli* в диапазоне концентраций 0–256 мкг мл⁻¹ была оценена серией качественных (live/dead флуоресцентное окрашивание) и количественных методов (окрашивание красителем кристаллический фиолетовый (CV), метод подсчета колоний) (приложение А, рисунок 1,2). Основываясь на ранее опубликованных данных, мы уменьшили время травления биопленок с 24 ч до 6 и 2 ч для возможности практического применения полученных результатов [406–408].

Полученные результаты свидетельствуют о способности CDs-C9 затруднять рост и разрушать биопленки *S. aureus* дозозависимым образом. Так, инкубация с CDs-C9 (32 мкг мл⁻¹) привела к потере 30% биомассы после 2 часов и больше 60% биомассы после 6 часов травления. 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, что было оценено методом подсчета колоний (приложение А, рисунок 1А). Данные

результаты также были подтверждены методом окрашивания массы биопленок красителем CV, а также окрашиванием с использованием набора красителей (Live/Dead) после 6 часов инкубации с CDs-C9 при различных концентрациях (приложение А, рисунок 1 С, D). Полученные результаты свидетельствуют, что CDs-C9 является многообещающим средством против биопленок *S. aureus*.

Дополнительно была оценена активность CDs-C9 по отношению к биопленкам *E. Coli* (приложение А, рисунок 2). 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, по результатам метода подсчета колоний. Проявление слабой цитотоксичности CDs-C9 при данных концентрациях (приложение А, рисунок 2Е) предполагает возможность использования CDs-C9 не только в естественных, промышленных и больничных условиях, но и для лечения инфекций, связанных с биопленками [409].

2.1.4 Исследования механизма антибактериальной активности

Полученные данные представляют собой важные результаты, проливающие свет на понимание влияния химической структуры углеродных квантовых точек на антибактериальную активность.

В литературе известно несколько теорий о взаимодействии поверхностно-модифицированных частиц с бактериальными клетками, приводящим к гибели бактерий:

- (1) образование реактивных форм кислорода (РФК/АФК), вызывающих окислительный стресс [410];
- (2) электростатическое взаимодействие отрицательно заряженных бактериальных мембран и положительно заряженных углеродных квантовых точек [389];
- (3) гидрофобность алкильных «хвостов», стимулирующая взаимодействие CDs с гидрофобными липидными слоями клеточной мембраны и дальнейшее повреждение мембраны [389].

Ранее сообщалось, что углеродные материалы, такие как оксид графена, графен и углеродные квантовые точки, способны проявлять антибактериальный эффект за счет образования внутриклеточных АФК, что приводит к окислительному стрессу и гибели бактерий [411]. Для оценки влияния данного механизма на активность, была оценена способность образования внутриклеточных АФК в процессе взаимодействия CDs и бактериальных клеток с использованием 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина диацетата (DCFH-DA). В результате, образование АФК не наблюдалось при взаимодействии исходных и модифицированных CDs с бактериями *E. coli* и *S. Aureus* при концентрации частиц 64 мкг мл⁻¹ (>8х МИК для CDs-C9) (рисунок 2.1.11). Данный результат означает, что механизм антибактериальной активности CDs-C9, основанный на внутриклеточной генерацией АФК, может быть исключен.

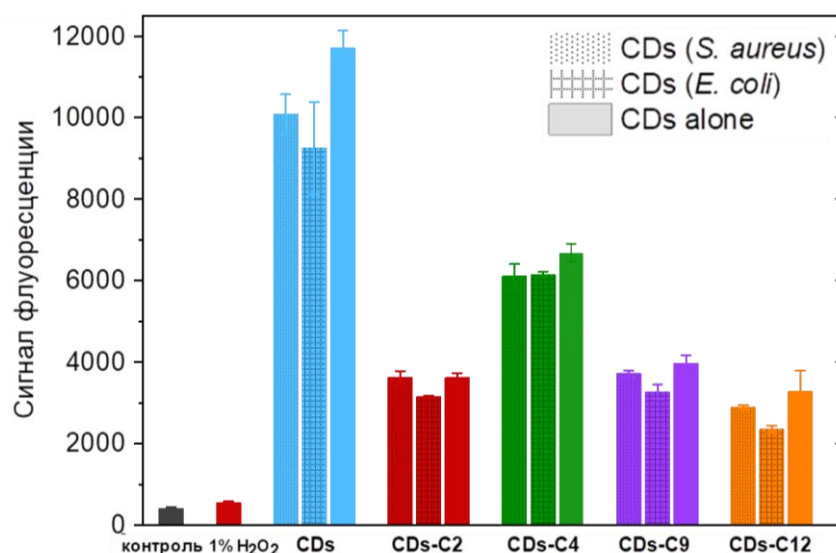


Рисунок 2.1.11 - Интенсивность флуоресценции системы CDs + *S. aureus* и *E. coli* для оценки образования внутриклеточных АФК в результате DCFH-DA анализа

Таким образом, физическое разрушение мембраны в результате взаимодействия гидрофобных алкильных цепей с мембранами бактерий стало основной гипотезой. Для проверки данной гипотезы была исследована способность исходных и модифицированных CDs прикрепляться к бактериальной мембране *E. coli* и *S. Aureus* с использованием яркопольной и флуоресцентной микроскопии после 15 мин инкубации CDs с бактериями (рисунок 2.1.12). После инкубации в присутствии CDs, CDs-C2 и CDs-C4 мы не наблюдали каких-либо изменений в распределении бактериальных клеток, что свидетельствует об относительно слабом взаимодействии бактерий и CDs. Инкубация с CDs-C9 привела к очевидному процессу иммобилизации CDs на мембраны, что также привело к появлению сильного зеленого сигнала флуоресценции от CDs-C9. Образование агломератов оказывает влияние на электрический и физический баланс клеточной мембраны и, в сочетании с положительным зарядом и гидрофобной алкильной цепью, может провоцировать гибель клеток. Более того, стоит отметить различия при взаимодействии CDs-C9 с грамположительными (*S. aureus*) и грамотрицательными (*E. coli*) бактериями, которые предположительно связаны со структурой мембран. Мембрана грамположительных бактерий обладает двухслойной структурой, образованной пептидогликанами и тейхоевыми кислотами, тогда как грамотрицательные бактерии обладают дополнительной внешней мембраной, содержащей липополисахариды и фосфолипиды, в дополнение к пептидогликановому слою [411]. Действительно, при взаимодействии CDs-C9 с грамположительными *S. aureus* наблюдается более яркая флуоресценция на поверхности мембран вследствие более активной агломерации бактерий по сравнению с *E. coli*. Таким образом, мы можем предположить, что взаимодействие CDs-C9 с *S. aureus* основано на электростатических

взаимодействиях положительно заряженных CD_s-C9 с тейхоевой кислотой в структуре мембраны, тогда как для *E.coli* доминирующими являются гидрофобные эффекты между слоем липополисахаридов и алкильными цепями CD_s-C9 [389]. По сравнению с CD_s-C9, взаимодействие с CD_s-C12 привело к меньшему количеству и меньшему размеру агрегатов бактерий, что свидетельствует о более слабой адсорбции точек на бактериальных клетках.

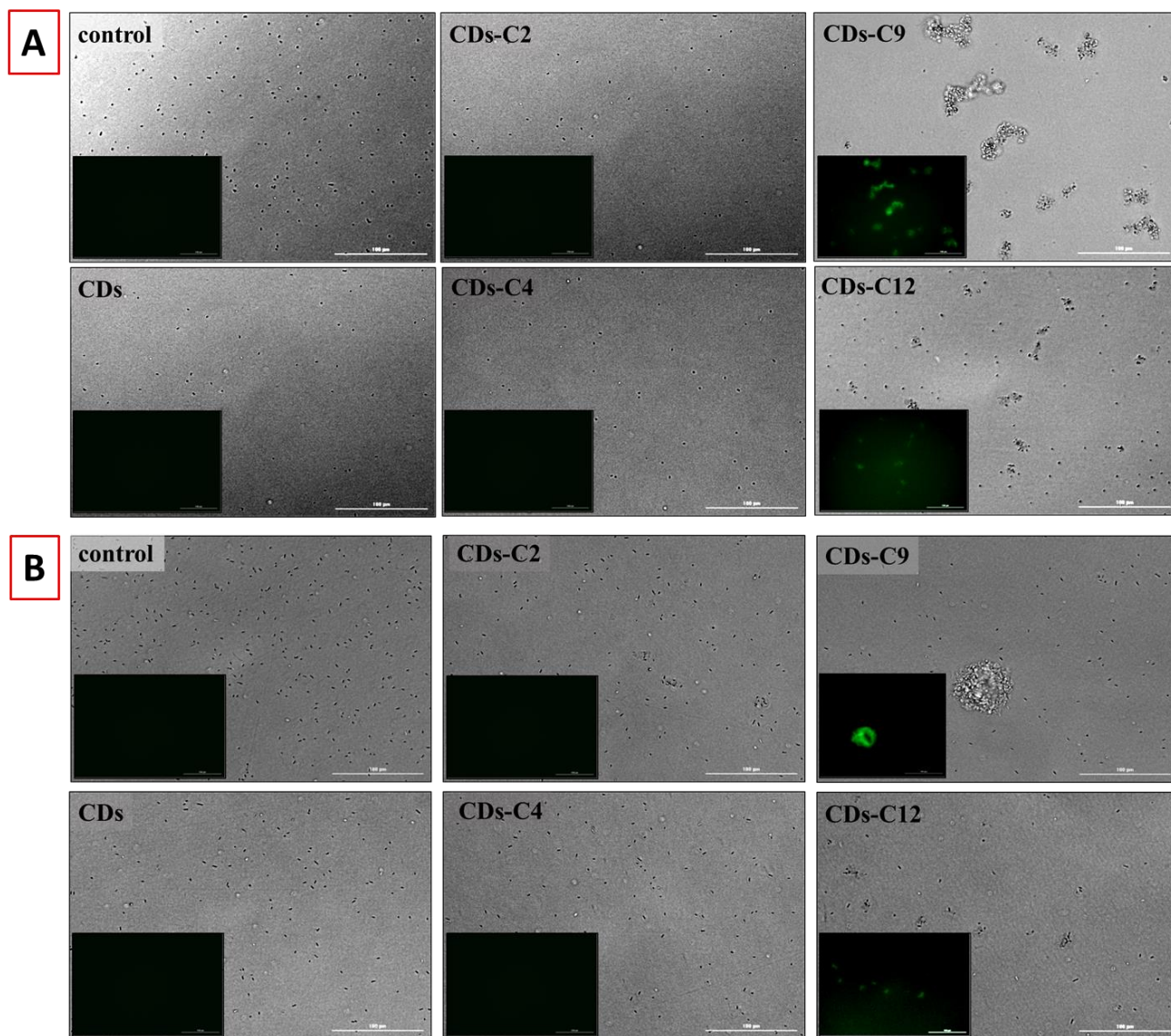


Рисунок 2.1.12 - Снимки яркостной и флуоресцентной микроскопии после 15 минут взаимодействия CD_s и (A) *S. aureus* или (B) *E. coli*

Физическое повреждение и морфология клеточной мембраны после взаимодействия с CD_s были исследованы с помощью анализа окрашивания SYTO™ 9/йодид пропидия (PI) (рисунок 2.1.13) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 2.1.14) [412]. Так, после взаимодействия обоих штаммов бактерий - *S. aureus* и *E. coli* - с CD_s, CD_s-C2 и CD_s-C4 не выявлено повреждения клеточных мембран, за исключением CD_s-C2 и CD_s-C4, для которых

можно обнаружить несколько мертвых клеток (испускание красной флуоресценции) (рисунок 2.1.13). После взаимодействия бактерий *S. aureus* с CDs-C12 мы обнаружили образование небольших агломератов мертвых бактерий, однако, бактерии *E. coli* преимущественно остались неповрежденными. Взаимодействие бактерий с CDs-C9 привело к образованию крупных агломератов бактерий и значительному повреждению мембран, что подтверждает механизм повреждения бактерий через усиленную адгезию и проникновение CDs-C9 в клеточную мембрану. Кроме того, ПЭМ была применена для исследования морфологии мембран бактерий до и после взаимодействия с CDs-C9. Изображения ПЭМ (рисунок 2.1.14) бактерий до и после взаимодействия с исходными CDs подтверждают сохранение ясно-выраженной морфологии клеточной мембраны с четкими краями и гладкой клеточной мембраной. После взаимодействия с CDs-C9, в основном, наблюдается образование бесформенных агломератов бактерий *S. aureus*, сопровождающиеся выделением клеточного содержимого во внешнюю среду (рисунок 2.1.14A). Бактерии *E. coli* также представлены в виде агломератов клеточных мембран и внутриклеточного содержимого, однако наблюдаются и отдельные разорванные бактерии (рисунок 2.1.14B).

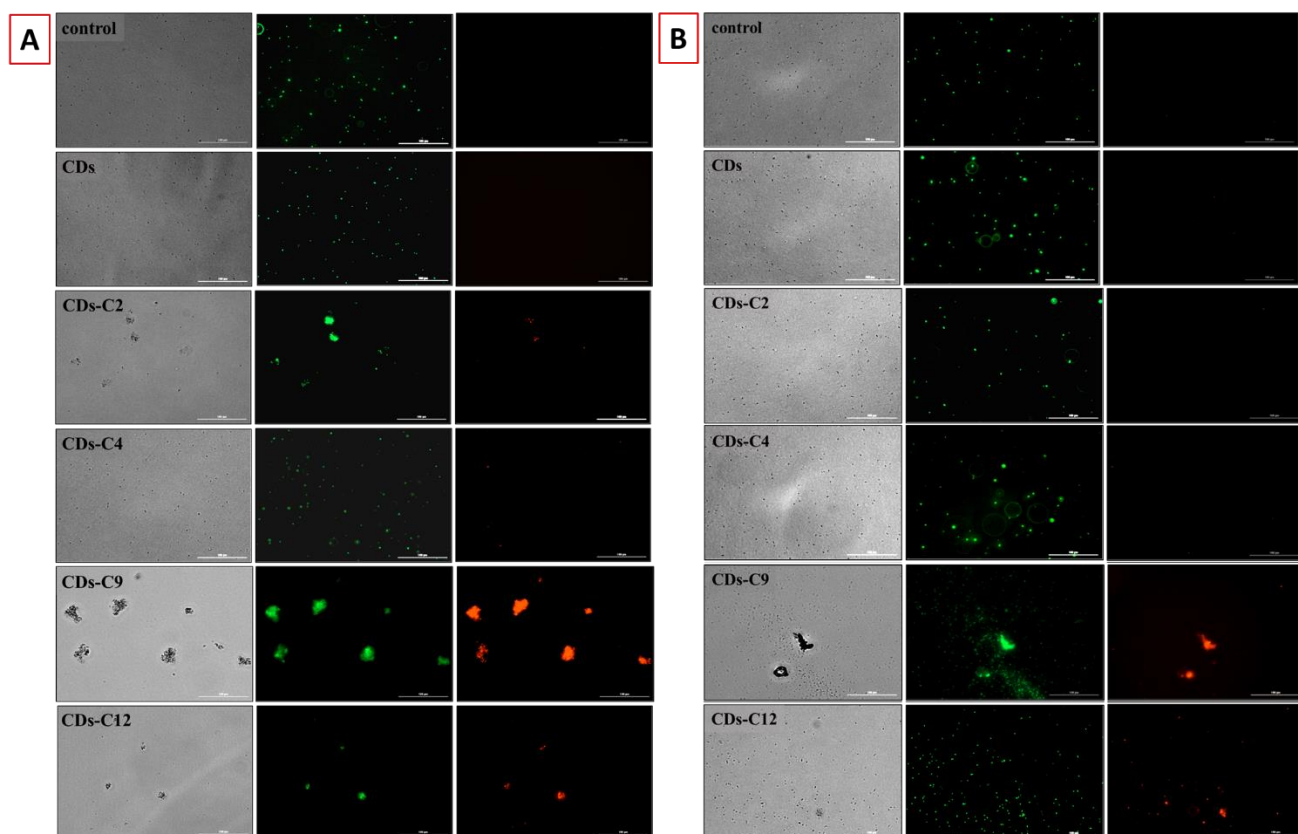


Рисунок 2.1.13 - Флуоресцентные снимки (A) бактерий *S. aureus* после взаимодействия (4 часа) с CDs, CDs-C2, CDs-C4 (256 мкг мл⁻¹), CDs-C9 (16 мкг мл⁻¹) и CDs-C12 (128 мкг мл⁻¹); (B) бактерий *E. coli* после взаимодействия (4 часа) с CDs, CDs-C2, CDs-C4 (256 мкг мл⁻¹), CDs-C9 (32 мкг мл⁻¹) и CDs-C12 (256 мкг мл⁻¹), окрашенных с использованием набора для окрашивания SYTO™/PI

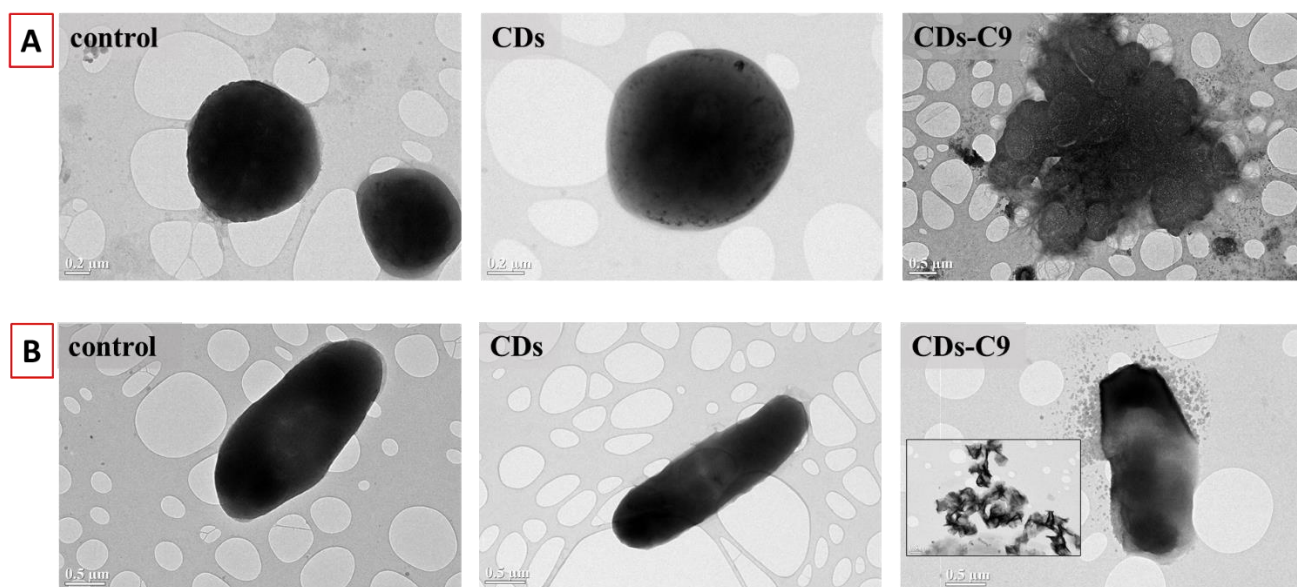


Рисунок 2.1.14 - ПЭМ изображения (А) бактерий *S. aureus* до и после взаимодействия с исходными CDs (256 мкг мл^{-1}) и CDs-C9 (16 мкг мл^{-1}), и (В) бактерий *E. coli* до и после взаимодействия с CDs (256 мкг мл^{-1}) и CDs-C9 (32 мкг мл^{-1})

Таким образом, полученные данные подтверждают, что механизм повышенной антибактериальной активности CDs-C9 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.

Полученные материалы имеют значительный потенциал и для практического применения. Полученные значения МИК для CDs-C9 как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных бактерий превосходят большинство опубликованных данных по антибактериальной активности углеродных квантовых точек (приложение Б, таблица 1). Также, можно утверждать, что полученные CDs-C9 являются более перспективными антибактериальными агентами по отношению к биопленкам *S. Aureus* и *E.Coli* при сравнении диапазона рабочих концентраций и времени воздействия на биопленки (приложение Б, таблица 2). Сравнение антибактериальной активности (приложение Б, таблица 1,2) полученного материала с структурно близкими позволяет с уверенностью утверждать, что разработанный метод модификации приводит к формированию наиболее эффективных антибактериальных агентов.

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

Как уже отмечалось в литературном обзоре, несмотря на очевидные преимущества ДС в реакциях арилирования поверхности ГПМ, данный подход не всегда является применимым для получения функциональных материалов для электроники, сенсорики и хранения энергии [413, 414]. В связи с чем изучение процессов модификации ГПМ альтернативными методами (включая, например, модификацию аринами) для данных областей применения является крайне актуальным. Однако, традиционные методы циклоприсоединения аринов ограничены жесткими условиями их генерации в реакционных средах [139, 271, 272]. 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 арилбензиодоксобо́ролов [415] для применения полученных материалов в системах хранения энергии.

2.2.1 Арилирование поверхности rGO с использованием аринов через реакции циклоприсоединения и исследование структуры полученных материалов

В качестве арилирующего агента использовался мезитил-2-фторо-1-фенилбороновая кислота-6-иодоний трифлат (MPB-OTf) (структура приведена на рисунке 2.2.1), синтез которой осуществлялся согласно процедуре, опубликованной Yoshimura и соавторами [415]. Псевдоциклические иодоксаборол трифлаты способны вступать во взаимодействие с водой с выделением йодистого мезитилена и борной кислоты с образованием чрезвычайно реакционноспособных аринов [415].

Для проведения процесса модификации мы использовали коммерчески доступный rGO. Принимая во внимание высокую реакционную способность MPB-OTf, мы предположили, что простое смешение позволит осуществить данную реакцию при комнатной температуре в мягких условиях в отличие от ранее опубликованных методов [139, 272]. Так, порошок rGO смешивали с раствором MPB-OTf в смеси дихлорметан/вода (9/1) при комнатной температуре, обрабатывали ультразвуком в течение 3 часов и оставляли на перемешивание в течение 6 часов. Очистка порошка осуществлялась промывкой с использованием центрифуги хлористым метиленом (3×), этанолом (3×), и ацетоном (3×), с последующей сушкой при температуре 60°C. 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 2.2.1).

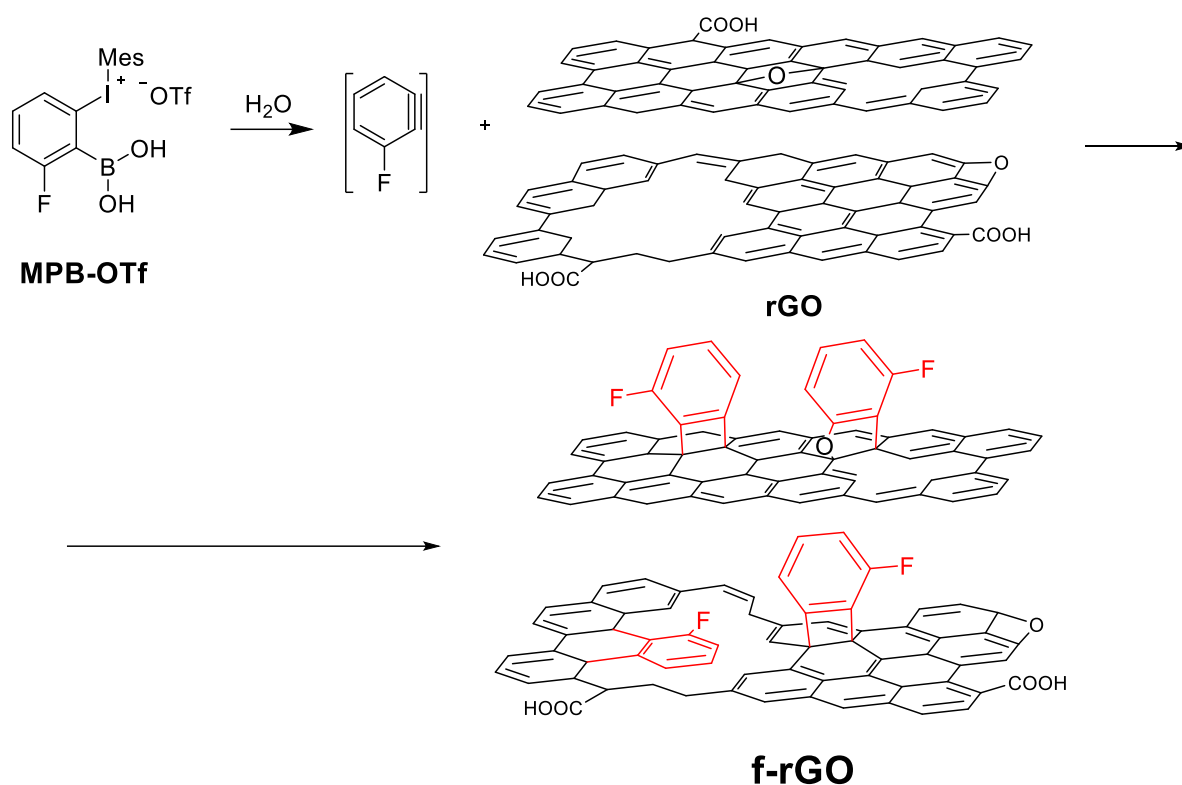


Рисунок 2.2.1 - Схема модификации восстановленного оксида графена MPB-OTf

Полученные материалы исследовались с использованием комплекса физико-химических методов анализа. Так, анализ ИК спектров rGO позволил выявить характеристические частоты колебаний связей $C=O$ (1730 см^{-1}), $C-O-C$, $C-OH$ (широкий пик в диапазоне $1300-1100\text{ см}^{-1}$), $C=C$ (1570 см^{-1}) (рисунок 2.2.2) [416]. После функционализации не наблюдается появления дополнительных пиков, что объясняется перекрытием пиков $C-F$ колебаний ($1000-1150\text{ см}^{-1}$) привитых фторфениленовых групп широкими пиками от колебаний связей $C-H$ и $C-O-C$ в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$ [417]. Данный факт может свидетельствовать о малом количестве привитых групп. В связи с чем необходимо исследование структуры с использованием методов, позволяющих детектировать даже следовые количества фтора, например, РФЭС.

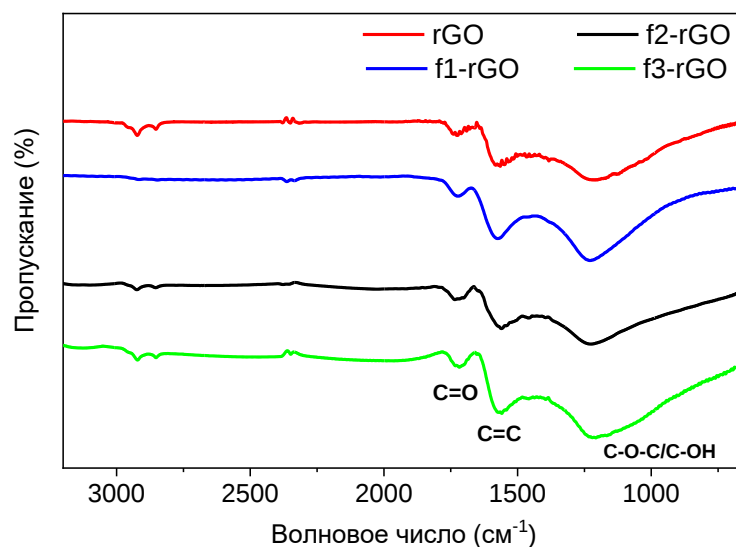


Рисунок 2.2.2 - ИК спектры rGO и f-rGO

Анализ обзорных спектров РФЭС образца rGO выявил характеристические пики C_{1s} и O_{1s} , по площади которых было рассчитано соотношение C/O - 8/1, что говорит о высокой степени восстановления rGO (рисунок 2.2.3) [418]. Анализ обзорных спектров арилированных образцов f-rGO позволил идентифицировать слабо выраженный пик F_{1s} на 686.5 эВ, что подтверждает присоединение арильных групп (рисунок 2.2.3B,C,D) [416, 419].

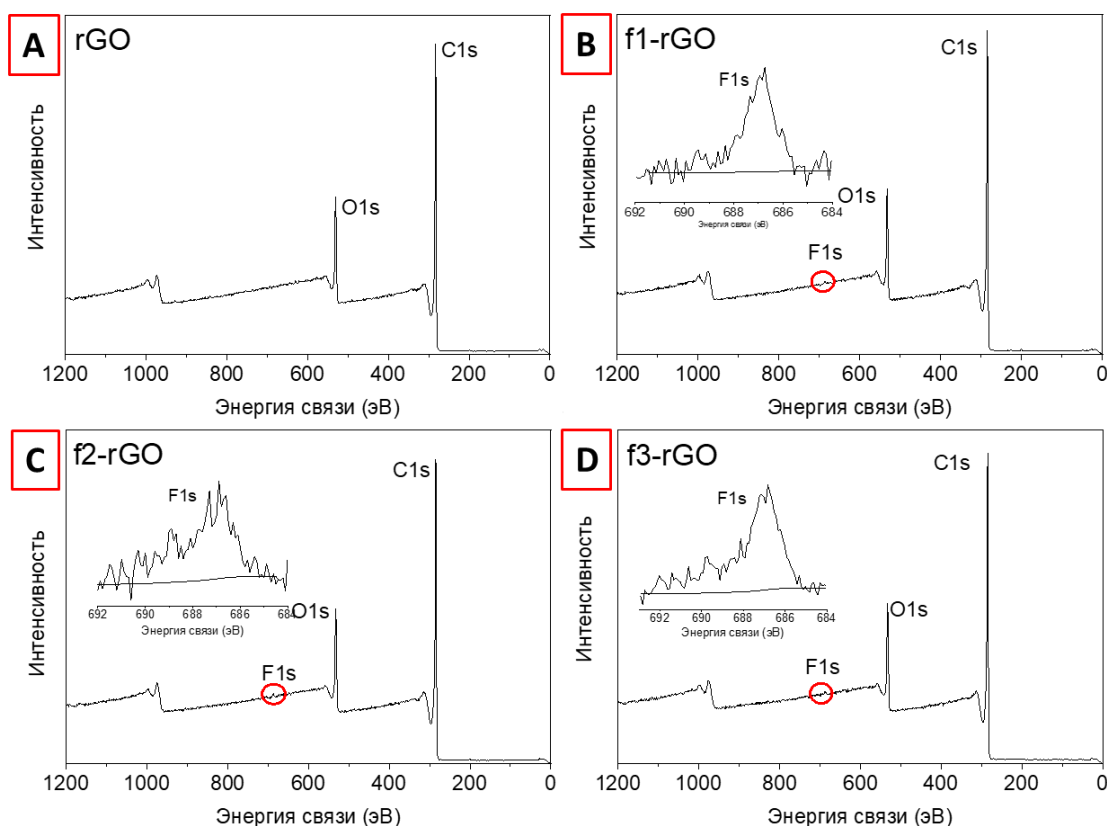


Рисунок 2.2.3 - Обзорные спектры РФЭС (A) исходного rGO, (B) f1-rGO, (C) f2-rGO, (D) f3-rGO

Анализ спектров C_{1s} образцов rGO позволил идентифицировать пять компонент: $C=C/sp^2$ (284.5 эВ), $C-C/sp^3$ (285.5 эВ), $C-O$ (286.1 эВ), $O-C=O$ (288.4 эВ) и $\pi-\pi^*$ сателлиты (290.6 эВ) (рисунок 2.2.4) [420]. Для всех арилированных образцов мы не наблюдали появление ярко выраженной компоненты $C_{Ar}-F$ (288.7 эВ), что скорее объясняется перекрытием с пиком $O-C=O$ (288.4 эВ) [139, 419] и малым количеством привитых групп. В то же время, увеличение интенсивности пика $\pi-\pi^*$ сателлитов (290.4 эВ) косвенно подтвердило прививку фторфениленовых групп на поверхность rGO [421].

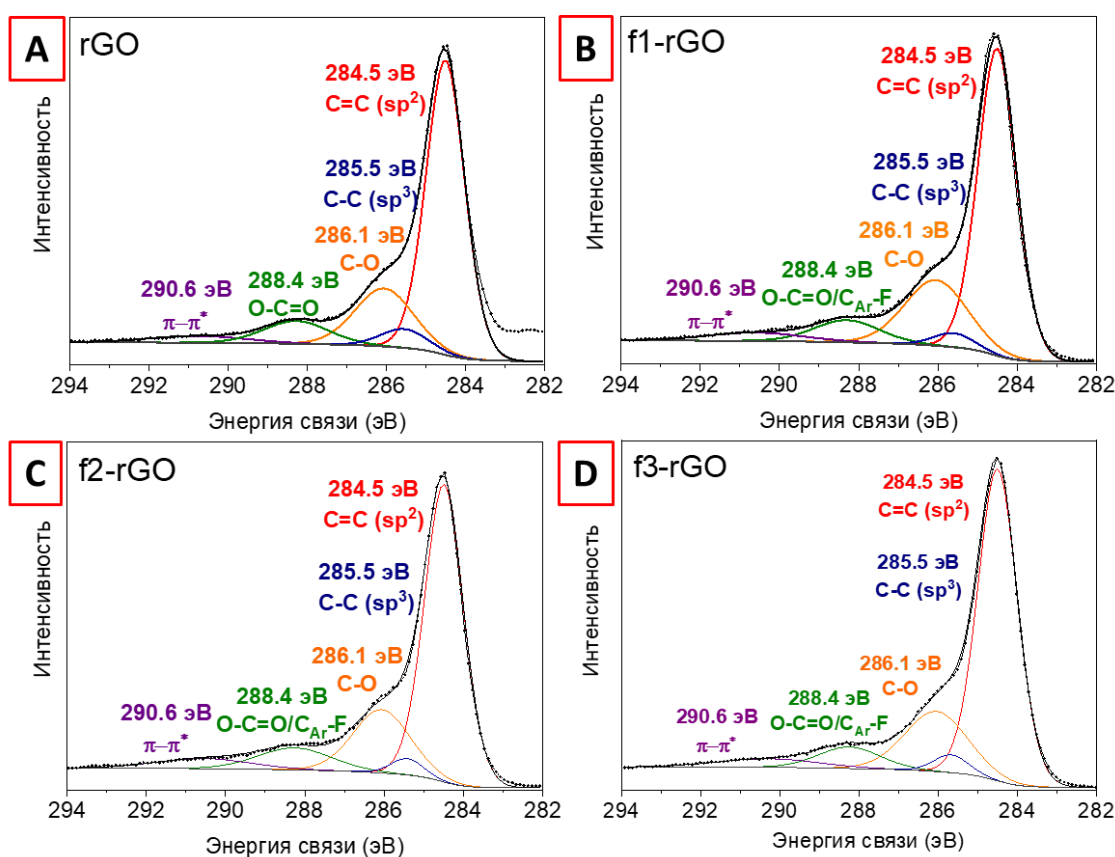


Рисунок 2.2.4 - РФЭС спектры высокого разрешения региона C_{1s} (A) rGO, (B) f1-rGO, (C) f2-rGO и (D) f3-rGO

Анализ спектров O_{1s} образцов rGO и f-rGO выявил наличие трех компонент: $O-C=O$ (531.3 эВ), $C-OH/C-O-C$ (533.3 эВ) и хемосорбированного кислорода/ H_2O (534.8 эВ) (рисунок 2.2.5). Стоит отметить, что относительное увеличение интенсивности компоненты $C-OH/C-O-C$ и одновременное уменьшение $O-C=O$ для всех арилированных образцов f-rGO на спектрах O_{1s} говорит о комплексном характере трансформации поверхности (рисунок 2.2.5, таблица 2.2.1). Таким образом, мы предположили, что введение арильных фрагментов на поверхность осуществлялось как через реакцию с $C=C$ группами на поверхности, так и через реакцию с $C-OH/C-O-C$ группами с образованием новой связи $C-O$ [422].

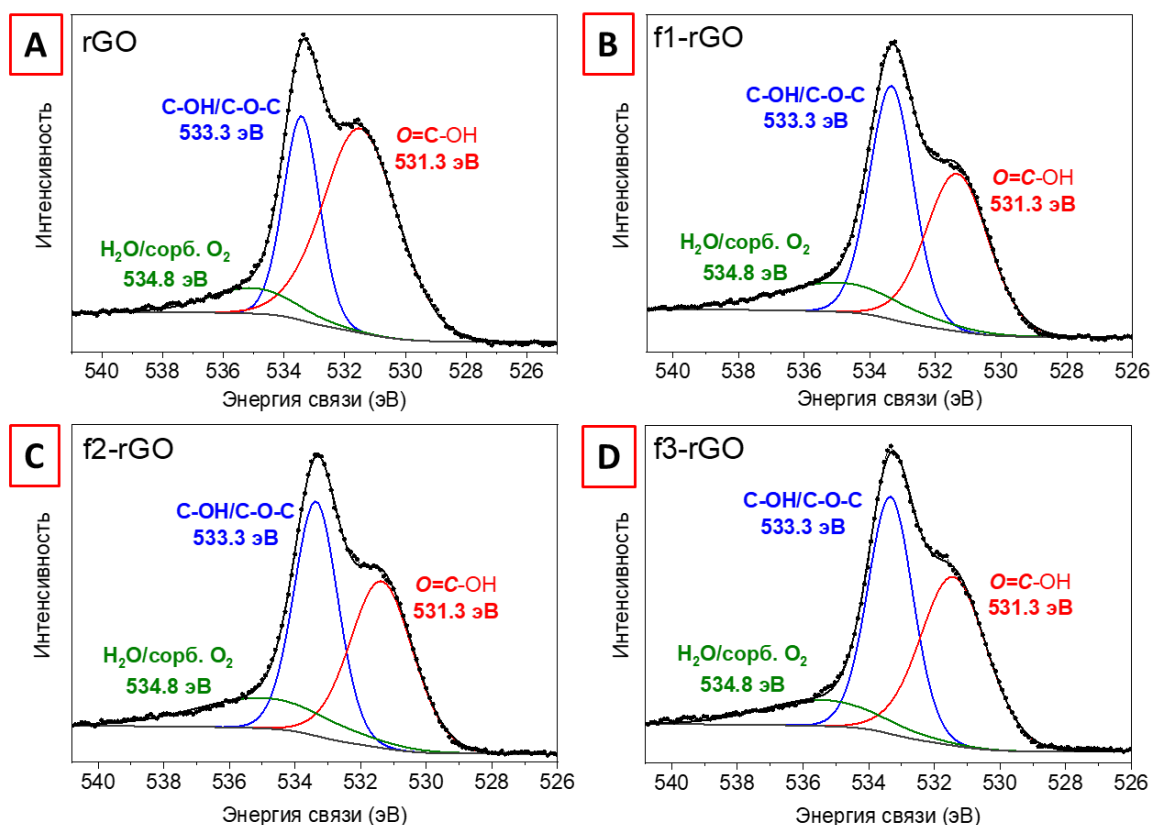


Рисунок 2.2.5 - РФЭС спектры высокого разрешения регионов O_{1s} (A) rGO, (B) f1-rGO, (C) f2-rGO и (D) f3-rGO

Анализ спектров F_{1s} образцов f-rGO позволяет идентифицировать компоненты на 686.8 эВ и 688.4 эВ, что является дополнительным свидетельством сложного характера связывания фторфениленовых групп с поверхностью (рисунок 2.2.6) [419, 423]. Из-за наличия структурных дефектов и присутствия кислородсодержащих функциональных групп реакция с 2-фторбензином потенциально может осуществляться на различных участках поверхности, что непосредственно влияет на химическое окружение фтора, вследствие чего, мы наблюдаем два пика $C_{Ar}-F$ с различной энергией связи [125, 423, 424]. Кроме того, анализ спектров F_{1s} выявил прямую корреляцию между количеством вовлекаемого МРВ-ОТf в реакцию и атомным содержанием F, как маркерного элемента привитых групп (атомное содержание 0.15-0.26 ат. %) (таблица 2.2.1).

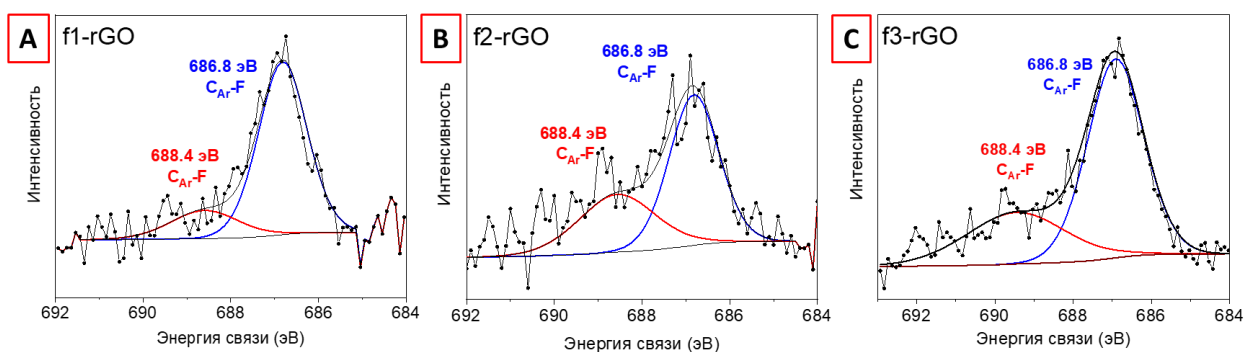


Рисунок 2.2.6 - РФЭС спектры высокого разрешения регионов F_{1s} (A) f1-rGO, (B) f2-rGO и (C) f3-rGO

Таблица 2.2.1. Атомное содержание элементов C, O и F для образцов rGO, f1-rGO, f2-rGO и f3-rGO

	Атомное содержание, %			
	rGO	f1-rGO	f2-rGO	f3-rGO
C_{1s}	86.60	88.58	88.18	87.74
C=C (sp^2), (284.5 эВ)	64.48	63.12	63.21	65.35
C-C (sp^3), (285.5 эВ)	5.82	3.05	2.88	3.24
C-O, (286.1 эВ)	17.93	21.80	19.77	19.82
O=C-O и O=C-O/ C_{Ar-F} (288,4 эВ)	7.63	7.71	8.89	7.04
π - π (сателлиты), (290.4 эВ)	3.94	4.32	5.25	4.54
O_{1s}	13.40	11.26	11.62	12.00
C-OH (533.3 эВ)	29.63	42.98	41.25	42.74
<u>O=C</u> -OH (531.3 эВ)	61.42	41.53	42.19	45.02
F_{1s}	0.00	0.15	0.16	0.26

Таким образом, анализ полученных спектров ИК и РФЭС f-rGO выявил крайне малую степень арилирования f-rGO, что скорее связано с малым количеством реакционноспособных сайтов на поверхности rGO. Кроме того, анализ спектров РФЭС показал комплексный характер связывания фторфениленовых групп с поверхностью rGO.

Спектроскопия КР является наиболее важным методом исследования структуры ГПМ [425]. Анализ спектров КР выявил наличие характеристических пиков углеродных материалов: D (1360 см^{-1}) и G (1584 см^{-1}), 2D (2690 см^{-1}), D+G (2944 см^{-1}) и 2D' (3180 см^{-1}) (рисунок 2.2.7) [426]. Появление дополнительного пика на $923\text{--}1023\text{ см}^{-1}$ для образца f3-rGO, вероятно, связано с колебаниями связи C-F арильных групп ввиду наибольшей концентрации вовлеченного в

реакцию МРВ-ОТf и, как следствие, большим содержанием привитых фторфениленовых групп [417]. Появление пика при 515 см^{-1} для f3-rGO связано с внутривиброскостными и внеплоскостными колебаниями С-Н связи привитых фторфениленовых фрагментов [272, 417, 427].

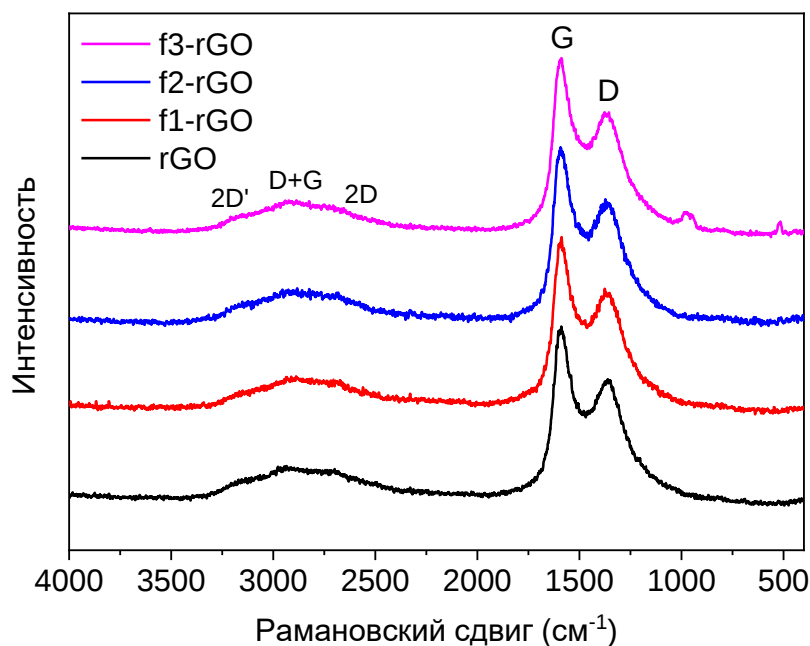


Рисунок 2.2.7 - Спектры КР rGO и f-rGO образцов

Анализ поведения пиков D и G является одним из основных инструментов для оценки структурных особенностей ГПМ поверхностей (гибридизация атомов углерода, плотность дефектов и тд.). При анализе соотношения интенсивностей пиков I_D/I_G мы не выявили существенных изменений соотношения I_D/I_G (rGO: 0.685; f1-rGO: 0.669; f2-rGO: 0.732; f3-rGO: 0.641), что свидетельствует о малом изменении концентраций дефектов в арилированных образцах. Низкая концентрация дефектов была отмечена и ранее в случае функционализации чистого графена аринами [271, 272, 428], в связи с чем анализ спектров КР осуществлялся через деконволюцию спектров с помощью кривых Гаусса на основе ранее представленного метода [423]. Деконволюция спектров позволила выделить частоты колебаний D (1359 см^{-1}), отвечающих за внеплоскостные колебания С=С связи; G (1592 см^{-1}), отвечающих за плоскостные колебания С=С связи; а также два дополнительных пика: Ω -колебания (1180 см^{-1}), соответствующие колебаниям связи С-О-С, и Φ -колебания (1525 см^{-1}), соответствующие колебаниям связи С=С в фениленовых кольцах (рисунок 2.2.8). В то время как соотношение I_D/I_G осталось неизменным, интенсивность пика D несколько возрастает за счет появления дополнительных поверхностных дефектов при присоединении фторфениленовых фрагментов, и в то же время интенсивность пика G также увеличивается за счет введения новых графеновых sp^2

доменов от фторфениленовых групп. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности компоненты Ω -колебаний для образцов f-rGO, вероятно, из-за вовлечения эпоксидной связи C-O-C в процесс связывания.

Таким образом, анализ спектров 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. Данный факт подтверждает выводы, сделанные после анализа данных ИК спектроскопии и РФЭС. 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.

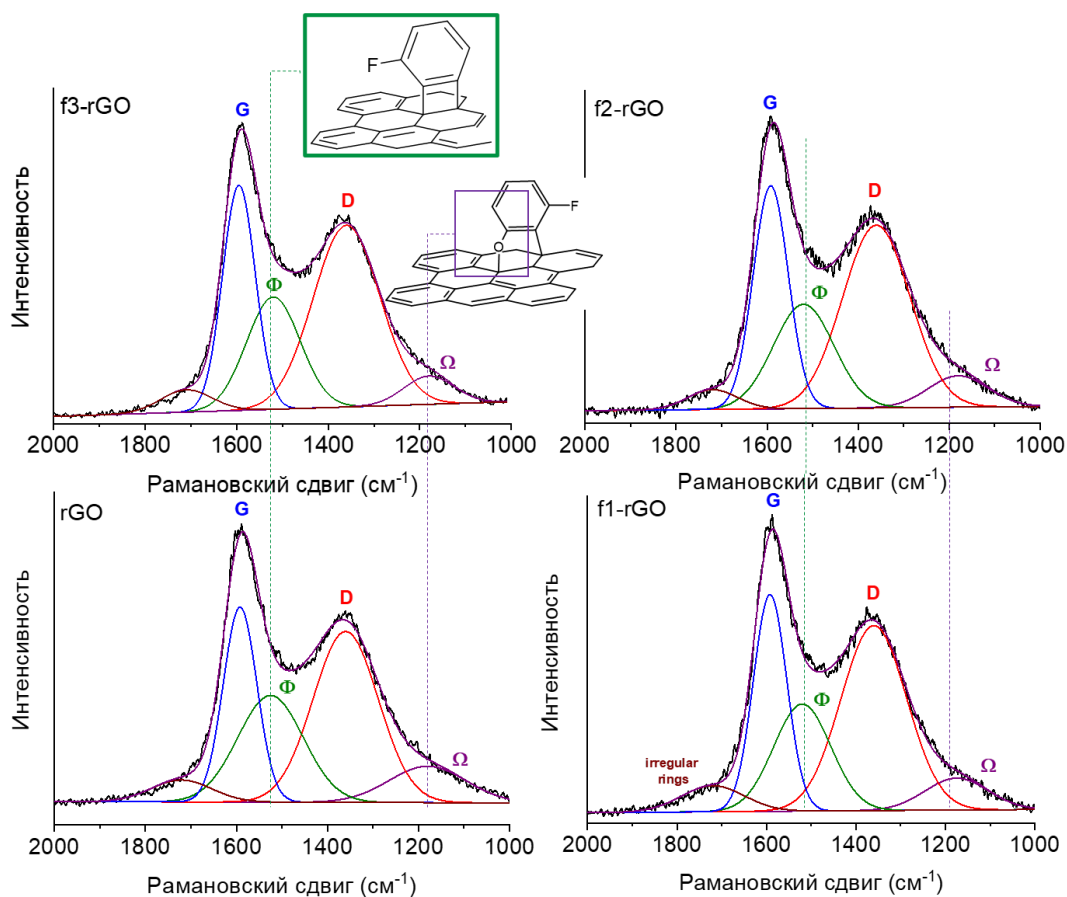


Рисунок 2.2.8 – Деконволюция спектров КР в диапазоне 2000-1000 cm^{-1} образцов rGO и f-rGO для оценки изменения частот колебаний характеристических пиков (D, G) и дополнительных пиков (Ω -колебания (1160 cm^{-1}), Φ -колебаниями (1525 cm^{-1}) и колебания от внеплоскостных колец (1700–1750 cm^{-1}))

При анализе электронного спектра выявлен характерный для rGO пик поглощения в районе 269 нм, связанный с электронным сопряжением в листах графена (рисунок 2.2.9) [418, 429]. Арилирование поверхности фторфениленовыми группами не привело к смещению максимума полосы поглощения, однако наблюдается снижение коэффициента экстинкции для всего спектра

поглощения образцов f-rGO, указывающее на нарушение сопряжения электронной системы, выражающееся затрудненной миграцией электронов в пределах сопряженной системы [430].

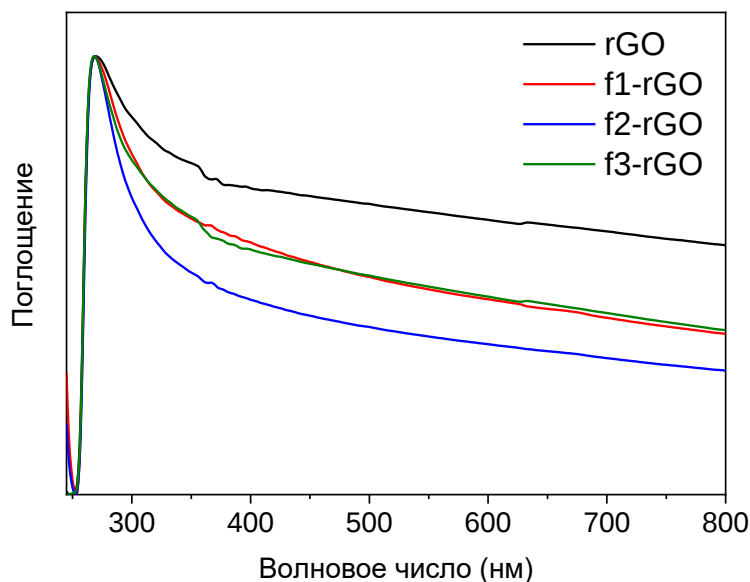


Рисунок 2.2.9 - УФ-Вид спектры образцов f-rGO (растворитель NMP)

Оценка межслойного расстояния является одним из определяющих факторов подвижности электролита в структуре, что важно для использования материалов в качестве электродов в системах хранения энергии (рисунок 2.2.10) [431]. Оценка межслойного расстояния до и после функционализации осуществлялась методом ПЭМ. Среднее межслойное расстояние для rGO составило 0.386 ± 0.017 нм, что хорошо согласуется с литературными данными (rGO - 0.38 нм) [432]. Для образцов f-rGO наблюдалось увеличение среднего межслойного расстояния (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.

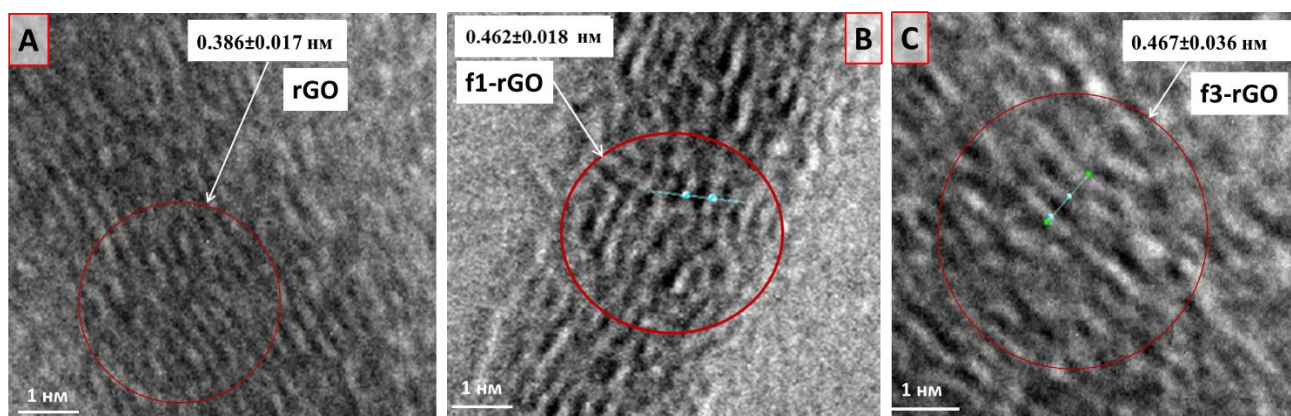


Рисунок 2.2.10 - Изображения ПЭМ (A) rGO, (B) f1-rGO и (C) f3-rGO

2.2.2 Исследование емкостных свойств арилированных материалов *f*-rGO

Углеродные материалы являются крайне привлекательными для применения в качестве электродов для электрохимических двухслойных конденсаторов (суперконденсаторов) [433–435]. 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 методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рисунок 2.2.11). Полученные вольтамперные кривые для образцов *f*-rGO (скорость сканирования 100 мВ с⁻¹) характеризовались схожей с rGO прямоугольной формой (рисунок 2.2.11А). Однако, для всех арилированных материалов *f*-rGO наблюдалось увеличение площади кривой ЦВА по сравнению с исходным rGO. Наибольшей же площадью кривой, а следовательно, и наибольшей емкостью обладает *f*2-rGO.

Согласно полученным гальваностатическим кривым заряда-разряда *f*2-rGO также обладает наибольшей удельной емкостью 296.9 Ф г⁻¹ при плотности тока 1 А г⁻¹, рассчитанной по уравнению (3.5, см. гл.3) (рисунок 2.2.11В). Кроме того, при изменении плотности тока наблюдалась положительная динамика изменения емкости: удельная емкость *f*2-rGO составила 254, 243, 234 и 230 Ф г⁻¹ при плотностях тока 2, 3, 4 и 5 А г⁻¹ (рисунок 2.2.11С, таблица 2.2.2). Однако, дальнейшее увеличение количества вовлекаемого трифлата при арилировании материала (образец *f*3-rGO – соотношение 1-1) привело к ухудшению емкостных характеристик до 244, 208, 198, 192 и 190 Ф г⁻¹ при плотностях тока 1, 2, 3, 4 и 5 А г⁻¹, соответственно (рисунок 2.2.11D и таблица 2.2.2). Вместе с тем, все образцы демонстрировали высокую кулоновскую эффективность (таблица 2.2.3), что подтверждает хорошие эксплуатационные характеристики материала в качестве электродов для суперконденсаторов.

Дополнительно, исследование образцов осуществлялось методом электрохимической импедансной спектроскопии (рисунке 2.2.11Е). Анализ полученных кривых выявил быструю диффузию ионов в материале электрода в высокочастотной области (прямая линия параллельная оси Y), а также быструю передачу заряда в низкочастотной области (отсутствие полукруга). Полученная форма кривой соответствовала эквивалентной схеме электрохимического импеданса, отображенной на рисунке 2.2.11Е, на основе которой было рассчитано внутреннее сопротивление образцов. Для исходного rGO внутреннее сопротивление составило 1.13 Ом см⁻²,

после арилирования - 1.36, 0.93 и 1.34 Ом см⁻² для f1-rGO, f2-rGO и f3-rGO, соответственно. Таким образом, анализ импедансных кривых выявил наличие достаточной проводимости для всех арилированных образцов с наименьшей величиной внутреннего сопротивления для f2-rGO.

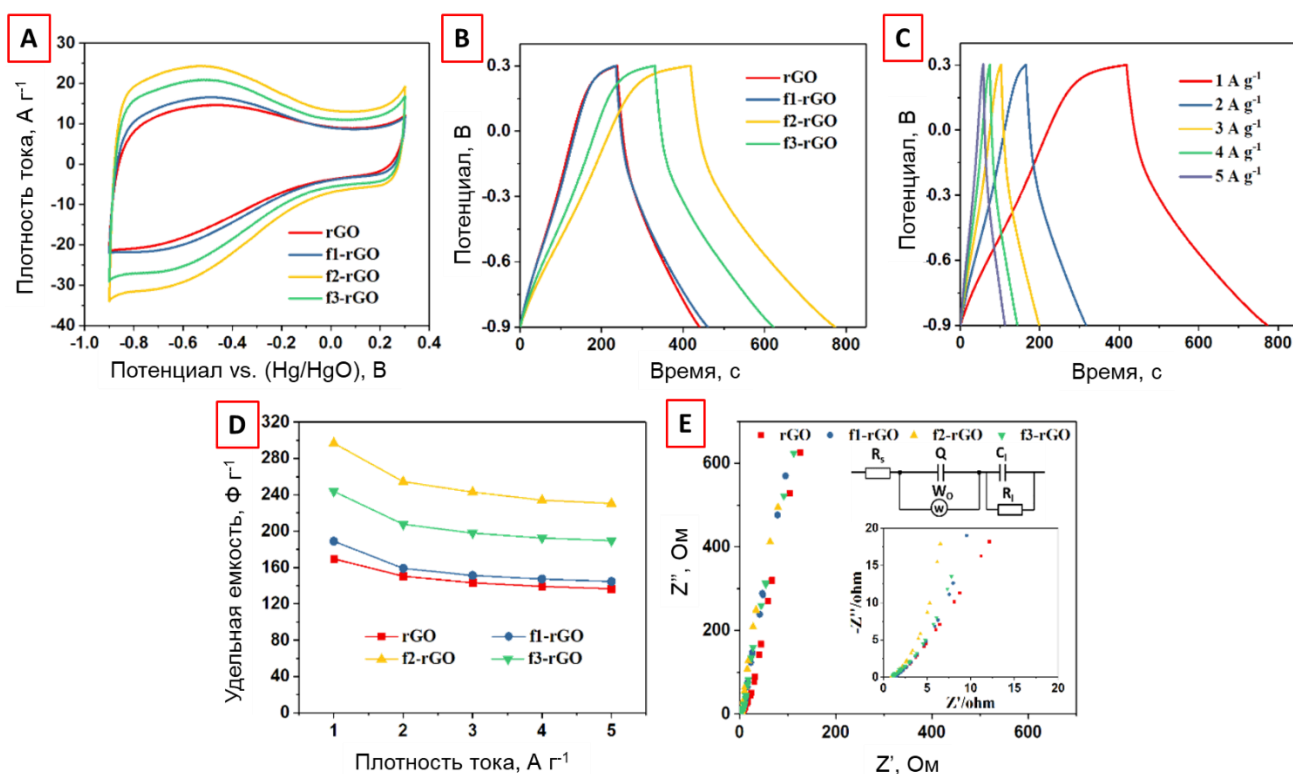


Рисунок 2.2.11 - Электрохимические свойства электродов rGO и f-rGO: (A) Кривые ЦВА, полученные при скорости развертки 100 мВ с⁻¹; (B) Кривые ЦВА f2-rGO, полученные при различных скоростях развертки; (C) Гальваностатические кривые заряда-разряда при плотности тока 1 А г⁻¹; (D) Удельная емкость материалов при различных плотностях тока; (E) Кривые электрохимической импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 100 кГц до 0.01 Гц (R_s , Q , W_o , C_l и R_l - внутреннее сопротивление, pseudоемкость, элемент Варбурга, емкости и сопротивление нагрузки, соответственно)

Таблица 2.2.2 - Удельная емкость rGO и f-rGO в зависимости от плотности тока, Ф г⁻¹

Плотность тока (А г ⁻¹)	1	2	3	4	5
Образец					
rGO	169.5	150.4	143.2	139.1	136.7
f1-rGO	188.9	159.0	151.2	147.3	144.5
f2-rGO	296.9	254.4	242.9	234.1	230.4
f3-rGO	243.7	207.6	197.8	192.3	189.5

Таблица 2.2.3 - Кулоновская эффективность электродов rGO и f-rGO

Плотность тока, (А г ⁻¹)	1	2	3	4	5
rGO	84.8%	92.4%	94.0%	93.7%	93.4%
f1-rGO	95.8%	96.5%	95.6%	94.8%	94.7%
f2-rGO	84.9%	91.8%	94.2%	93.7%	94.8%
f3-rGO	88.0%	95.8%	96.2%	94.6%	95.7%

2.2.3 Изготовление симметричного суперконденсатора на основе f2-rGO

Основываясь на данных по удельной емкости f2-rGO, мы использовали полученные материалы для изготовления симметричного суперконденсатора согласно принципиальной схеме (рисунок 2.2.12А). На первом этапе, было подобрано рабочее окно потенциалов ячейки (скорость сканирования 100 мВ с⁻¹) – оптимальным оказался диапазон от 0 до 1.3 В, при котором обеспечивалась стабильная работа устройства без поляризации электродов (рисунок 2.2.12В). Кроме того, при изменении скоростей сканирования наблюдалась хорошая динамика изменения емкости симметричного суперконденсатора (рисунок 2.2.12С). Удельная емкость устройства, рассчитанная на основе гальваностатических кривых заряда-разряда с использованием ур. 3.5 (см. гл. 3), 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 2.2.12D,E). На основе полученных данных были рассчитаны соответствующие плотности энергии 5.3 Вт·ч кг⁻¹ и мощности 508.8 Вт кг⁻¹ (ур. 3.6,7; см. гл. 3), превосходящие по значениям представленные в литературе материалы на основе rGO (график Рагона, рисунок 2.2.12F) [436–441].

Анализ кривых электрохимической импедансной спектроскопии подтвердил проводимость материала: собственное сопротивление устройства, рассчитанное на основе соответствующей эквивалентной схемы, составило 0.06 Ом см⁻², (рисунок 2.2.12G. Дополнительно, была протестирована стабильность материала - после 10 000 циклов зарядки-разрядки при 1 А г⁻¹ наблюдалось сохранение около 96 % первоначальной емкости, что подтверждает значительную циклическую стабильность (рисунок 2.2.12H).

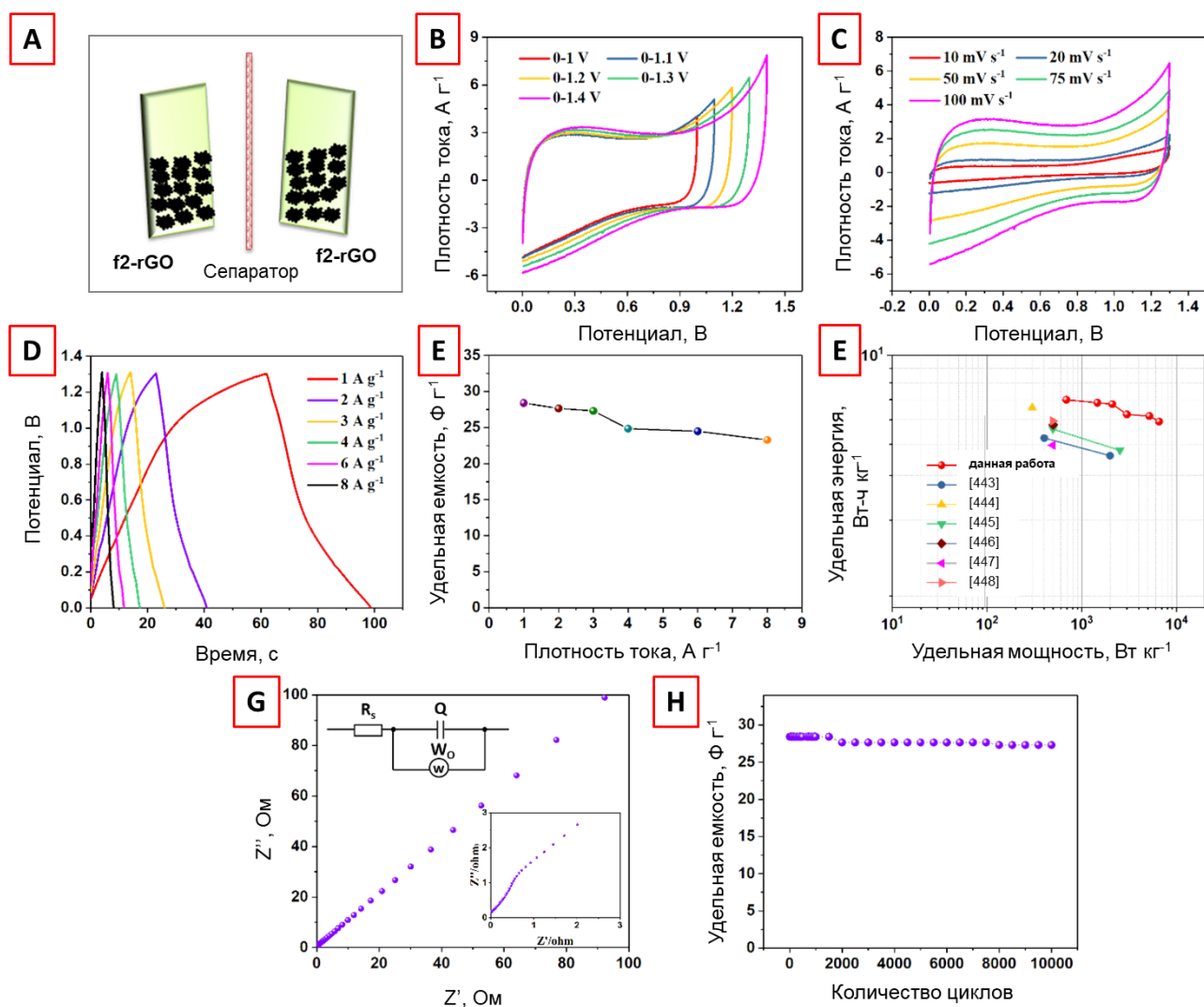


Рисунок 2.2.12 - (A) Схема устройства симметричного суперконденсатора. ЦВА кривые (скорость сканирования 100 mV s^{-1}) при (B) различных окнах потенциала, и (C) различных скоростях сканирования; (D) Гальваностатические кривые заряда-разряда при различных плотностях тока; (E) Удельная емкость при различных плотностях тока; (F) График Рагона; (G) Кривая импеданса в диапазоне рабочих частот от 100 кГц до 0.01 Гц с соответствующей эквивалентной схемой; (H) Циклическая стабильность суперконденсатора при 1 A g^{-1} .

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 2.2.13А). Согласно полученным гальваностатическим кривым заряда-разряда, окно потенциалов для двух подключенных в цепь суперконденсаторов находится в диапазоне 0-2.6 В (рисунок 2.2.13В), что является достаточным для обеспечения работы ветряной мельницы в течение 3 секунд (рисунок 2.2.13С).

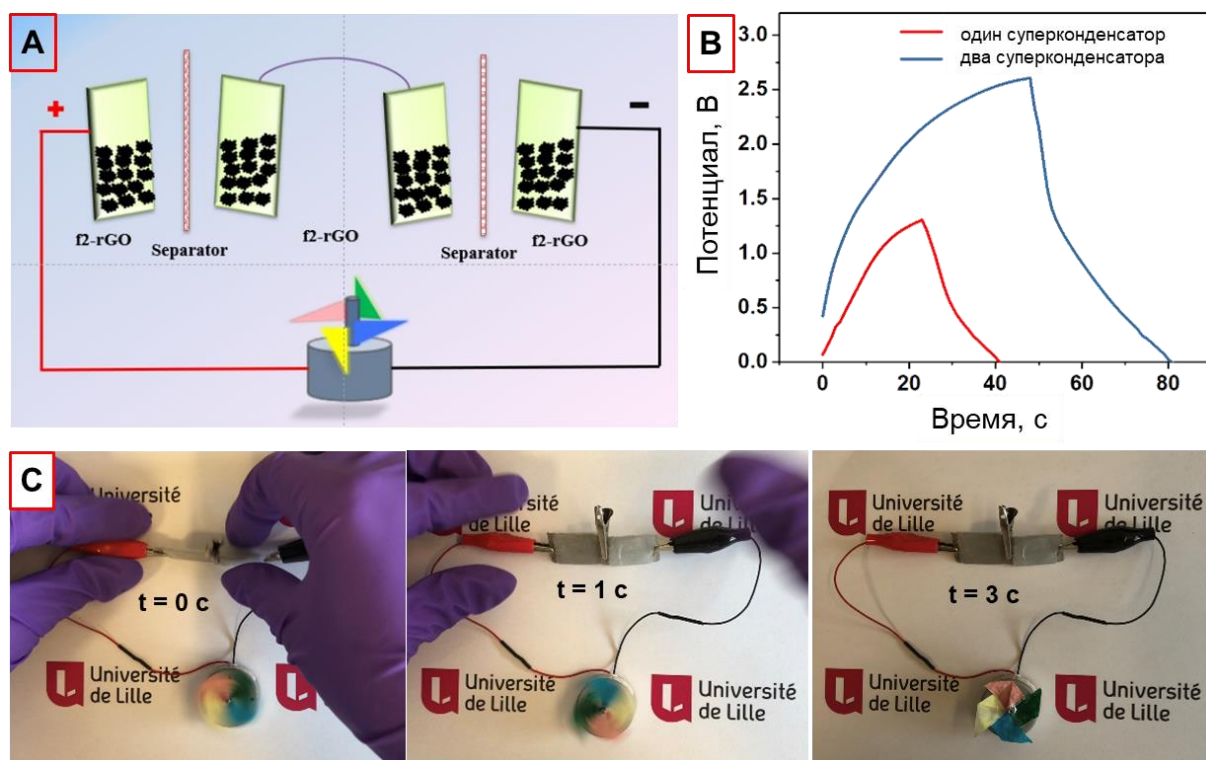


Рисунок 2.2.13 - (А) Схематическая иллюстрация устройства на основе двух симметричных суперконденсаторов, подключенного к самодельной мельнице; (В) Гальваностатические кривые заряда-разряда одинарного и двойного суперконденсаторных устройств; (С) Фотографии работы самодельной мельницы, подключенной к суперконденсатору в качестве источника тока

Продemonстрированное практическое применение полученных материалов, а также сравнение емкостных характеристик электродных материалов со структурно близкими (приложение В) 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. Сочетание этих двух факторов позволяет добиться более высоких емкостных характеристик по сравнению с более традиционными методами модификации, например, с использованием ДС [442–444].

2.3 Арилирование поверхности дихалькогенидов переходных металлов аринами

Вдохновленные успехами в модификации rGO, мы решили распространить наши находки и на другие перспективные 2D материалы. Как было выше упомянуто в литературном обзоре (гл. 1.3), 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.

2.3.1 Синтез и исследование структуры порошков 1T MoS₂

В качестве объекта исследований нами были выбраны порошки 1T MoS₂, которые могут быть получены сольвотермальным методом согласно ранее опубликованной процедуре [445]. Для удаления ионов аммония полученные порошки были дополнительно промыты этанолом. По сравнению с традиционными подходами, подразумевающими интеркаляцию щелочными металлами, термические подходы являются более «зелеными» и безопасными методами синтеза, кроме этого, приводящими к более высокому выходу стабильной 1T фазы с меньшим количеством дефектов в структуре [446].

Полученный материал исследовался различными методами физико-химического анализа, призванными подтвердить получение 1T-полиморфа (для сравнения исследовался коммерчески доступный порошок полупроводниковой фазы 2H MoS₂) (рисунок 2.3.1).

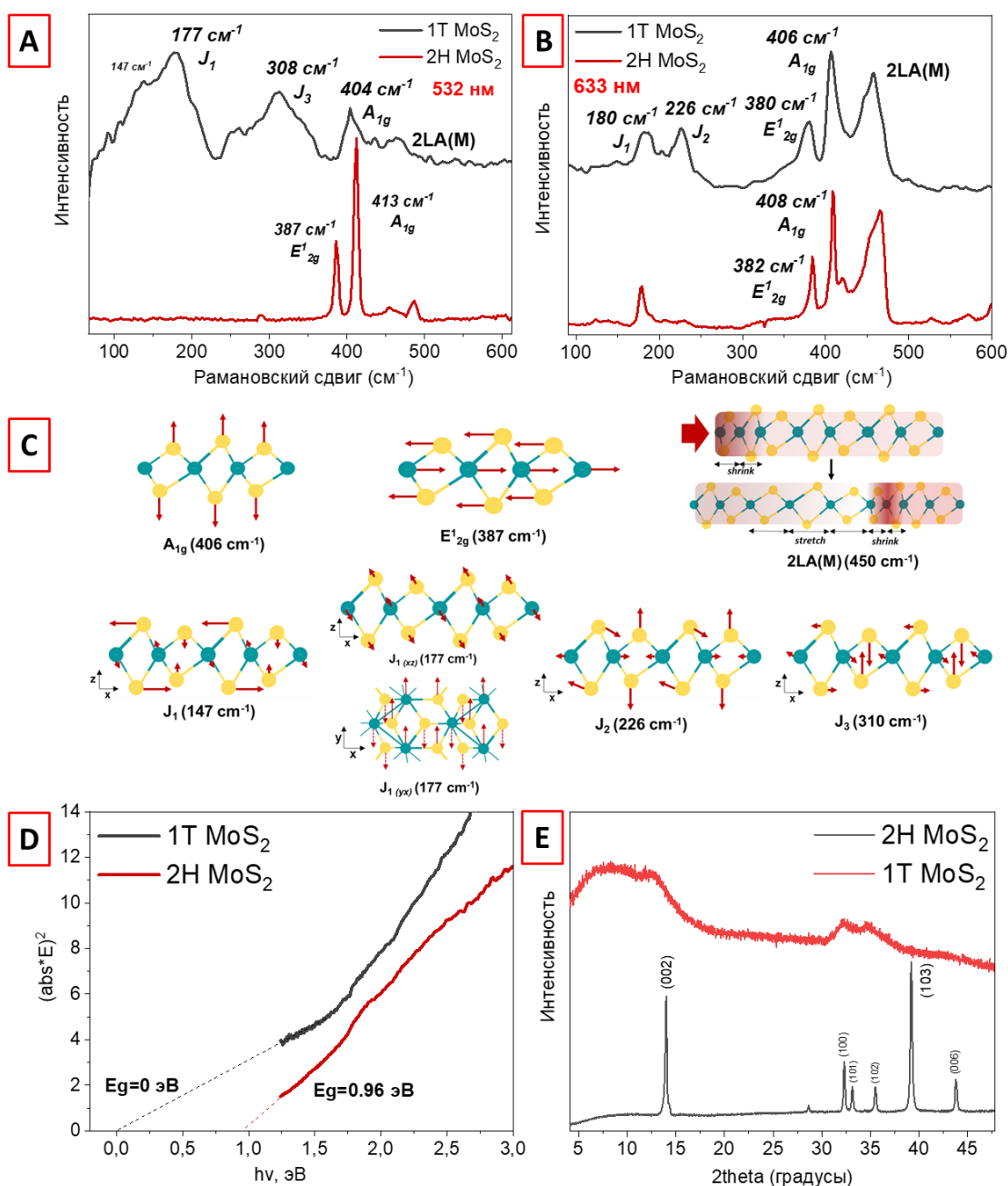


Рисунок 2.3.1 - Спектры КР (А) 532 нм и (В) 633 нм образцов 1Т- и 2Н-МоS₂; (С) Иллюстрации характеристических колебаний КР МоS₂; (D) кривые Тауца, и (Е) дифрактограммы исходных порошков фаз 1Т МоS₂ и 2Н МоS₂

На первом этапе полученные материалы исследовались методом КР спектроскопии. Анализ спектров КР МоS₂ выявил наличие характеристических пиков МоS₂: E'_{2g} (633 нм: 380 см⁻¹ для 1Т МоS₂), отвечающего за колебания связей S-Mo-S в плоскости; A_{1g} (532 нм: 404 см⁻¹; 633 нм: 406 см⁻¹ для 1Т МоS₂), отвечающий за внеплоскостные колебания Mo-S, и фононов 2LA(M) (532 нм: 462 см⁻¹, 633 нм: 458 см⁻¹) (рисунок 2.3.1А,В, С) [353, 447]. Кроме того, при анализе спектра КР (532 нм) 1Т МоS₂ были обнаружены два характеристических пика металлической фазы в более низких частотах - J_1 (177 см⁻¹), относящийся к колебаниям зигзагообразной цепи S-Mo-S

относительно нижней плоскости, и J_3 (310 см^{-1}), показывающий растяжение зигзагообразной цепи S-Mo-S-Mo относительно колебаний атомов Mo-S (рисунок 2.3.1A,C) [447, 448]. Анализ спектров КР 1T MoS₂ (633 нм) также выявил характеристические пики металлической фазы на более низких частотах – J_1 (180 см^{-1}) и J_2 (226 см^{-1}), обусловленный сдвигами атомов S относительно Mo (рисунок 2.3.1B, C) [447, 448].

Электронная спектроскопия в УФ и видимой области использовалась для оценки ширины запрещенной зоны и, соответственно, электронной структуры материалов. Согласно кривым Тауца, полученным на основе спектров поглощения, 1T MoS₂ имеет металлический характер проводимости ($E_g \approx 0 \text{ эВ}$), тогда как для 2H MoS₂ наблюдался полупроводниковый характер проводимости с $E_g \approx 0.96 \text{ эВ}$, что согласуется с литературными данными (рисунок 2.3.1D) [449, 450].

Анализ дифрактограмм порошковой рентгеновской дифракции (РФА) выявил наличие характеристических рефлексов MoS₂ с плоскостями фаз (002), (100) и (102), что согласуется с литературными данными (рисунок 2.3.1E) [445, 451]. Стоит отметить наличие более уширенных пиков для 1T MoS₂, свидетельствующее о меньшей кристалличности 1T фазы по сравнению с 2H MoS₂ [445].

2.3.2 Арилирование поверхности MoS₂ через циклоприсоединение аринов

На следующем этапе мы исследовали принципиальную возможность арилирования поверхности MoS₂ аринами на примере фазы 1T MoS₂. Выбор 1T фазы в процессе арилирования аринами обусловлен более высокой реакционной способностью по сравнению с полупроводниковой 2H. По аналогии с поверхностью rGO, мы предположили, что простое смешивание порошка 1T MoS₂ и раствора МРВ-OTf в присутствии воды приведет к генерированию 2-фторбензина, способного вступать в реакцию с MoS₂. Так, порошок 1T MoS₂ смешивали с раствором МРВ-OTf в смеси дихлорметан/вода (9/1) при комнатной температуре в соотношении 1/1 моль/моль (продукт обозначен как 1T MoS₂-arF). Дополнительно, в качестве сравнения, мы также провели модификацию 1T MoS₂ с использованием ароматической соли диазония - 2-фторбензолдиазоний тозилата (ДС-F) (продукт был обозначен как 1T MoS₂-dF) (рисунок 2.3.2). Полученные материалы исследовались с использованием ряда физико-химических и микроскопических методов анализа.

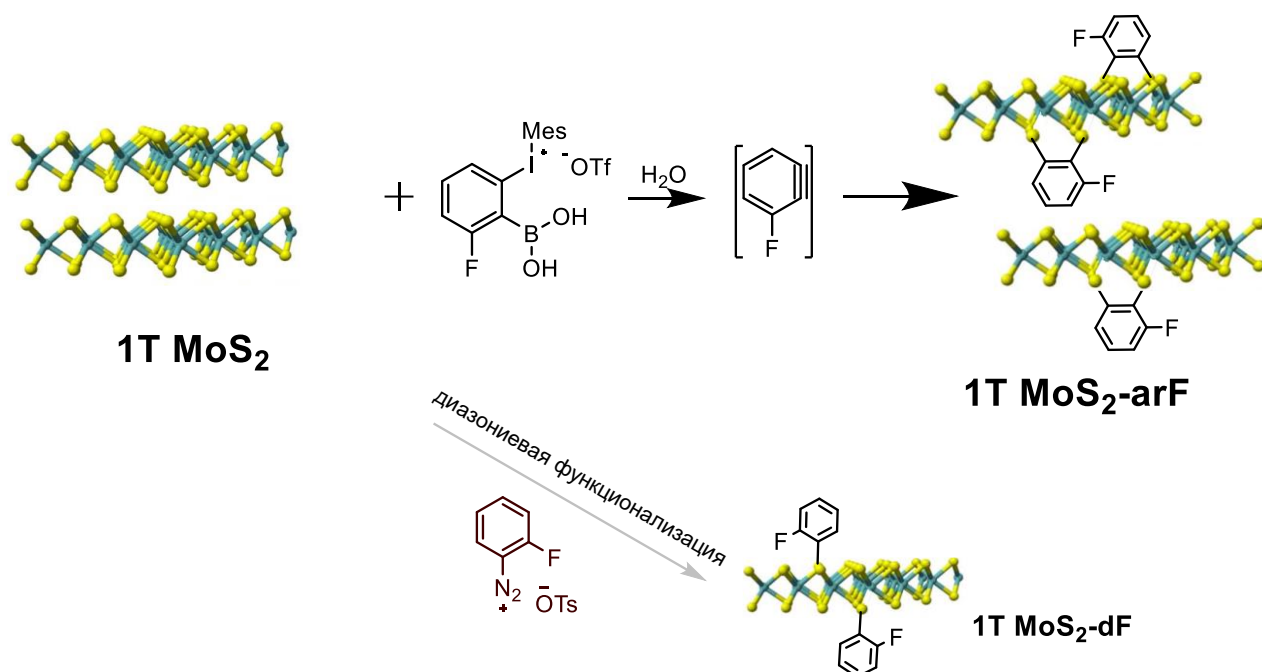


Рисунок 2.3.2 - Схема модификации 1T MoS₂ с использованием MPB-OTf и ДС-Ф

Анализ ИК спектров 1T MoS₂-arF и 1T MoS₂-dF выявил характеристические частоты колебаний связей C=C (960, 1450, 1590 см⁻¹), C-S (710, 1050 см⁻¹), C-H (780 см⁻¹) и C-F (1230 см⁻¹), относящихся к структуре прививаемых фрагментов (рисунок 2.3.3А,В) [417, 452]. Дополнительно стоит отметить отсутствие полосы поглощения N≡N⁺ вблизи 2300-2230 см⁻¹, свидетельствующее о полной конверсии соли диазония и отсутствии хемосорбированных соединений (рисунок 2.3.3В). Кроме того, относительная интенсивность характеристичных полос колебаний в случае 1T MoS₂-arF была значительно ниже, что позволило выдвинуть гипотезу о меньшем количестве присоединенных фторфениленовых групп после функционализации аринами.

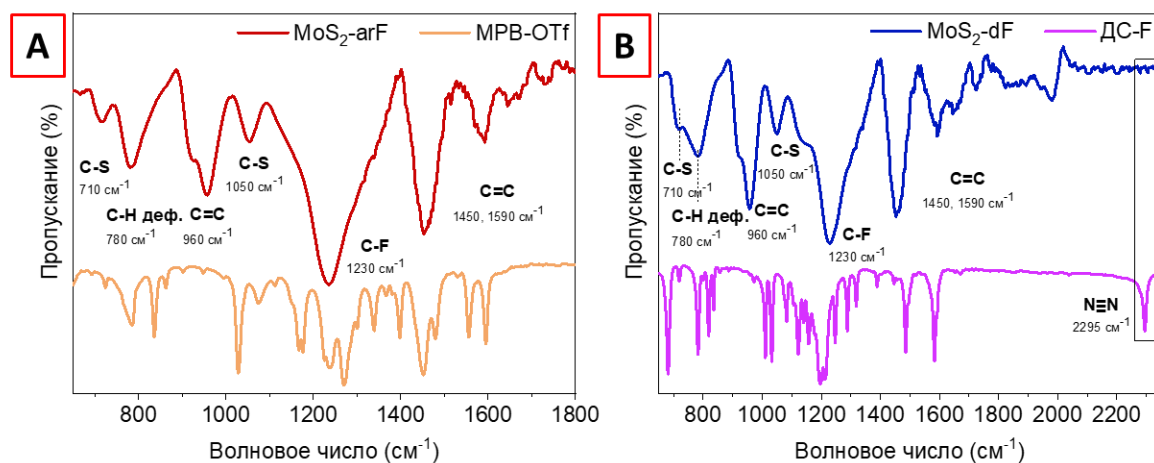


Рисунок 2.3.3 - ИК спектры (А) 1T MoS₂-arF и соответствующей соли МТВ-ОТф; (В) 1T MoS₂-dF и ДС-Ф (данные получены вычитанием спектров модифицированного и исходного образцов)

Анализ обзорных спектров РФЭС 1T-MoS₂-aF и 1T MoS₂-dF позволяет идентифицировать пик F_{1s} на ≈ 686.9 эВ, что подтверждает наличие 4-фторфениленовых групп на поверхности MoS₂ (рисунок 2.3.4). Дополнительно стоит отметить отсутствие пиков на 622.9 и 634.4 эВ, соответствующих I_{3d} компонентам для 1T-MoS₂-arF, а также пика 405.7 эВ, соответствующий компоненте -N $\equiv$ N⁺ на спектре N_{1s}, для 1T-MoS₂-dF, что исключает сорбцию солей на поверхности (рисунок 2.3.1).

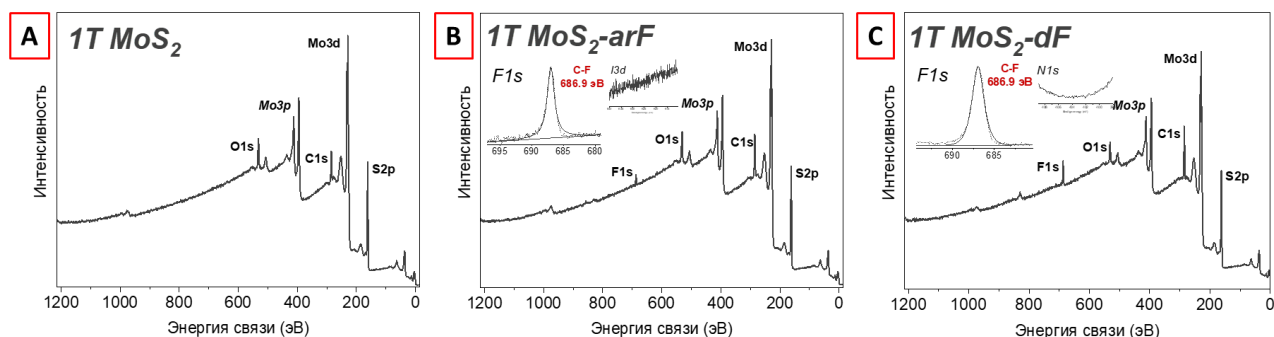


Рисунок 2.3.4 - Обзорные спектры РФЭС (А) исходного 1T MoS₂, (В) 1T MoS₂-arF, (С) 1T MoS₂-dF. Вставки- спектры высокого разрешения регионов F_{1s}, I_{3d} (для 1T MoS₂-arF) и N_{1s} (для 1T MoS₂-dF)

Анализ спектров S_{2p} исходного 1T MoS₂ выявил наличие двух характерных для металлической фазы MoS₂ дублетов S_{2p_{3/2}} и S_{2p_{1/2}} на 161.1 эВ и 162.6 эВ, соответственно (рисунок 2.3.5A-C). Появление дополнительного плеча при 162.6 эВ после функционализации для образцов 1T MoS₂-arF и 1T MoS₂-dF, соответствующего компоненте S-C, подтверждает присутствие 4-фторфениленовых групп на поверхности, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [163, 353]. Площадь данной компоненты может быть использована для расчета относительной степени функционализации поверхности [353] путем деления площади пика, связанного с компонентой S-C, на общую площадь пика S_{2p_{3/2}}. Согласно схеме функционализации (рисунок 2.3.2), прививка фторфениленовых групп после реакции с аринами активирует два атома S с образованием двух связей C-S на одну функциональную группу, тогда как при модификации ДС-Ф задействована только одна связь C-S. Таким образом, учитывая механизм связывания групп с поверхностью, было установлено, что относительная степень ковалентной функционализации составляет 9.98 % для 1T MoS₂-arF и 20.2 % для 1T MoS₂-dF.

Анализ спектров Mo_{3d} позволяет выделить две пары дублетов на 228.36 эВ и 231.5 эВ, соответствующих пикам Mo_{3d_{3/2}} и Mo_{3d_{5/2}} 1T MoS₂ фазы, и 229.4 эВ и 232.7 эВ, соответствующие 2H MoS₂ фазе [353]. Появление оксидов (232.2 эВ и 235.3 эВ) после арилирования поверхностей связано с частичным окислением (рисунок 2.3.5D-F). Однако, в то же время, нами не фиксировались продукты окисления серы, что дополнительно подтверждает участие атомов S в

ковалентном связывании с арильными группами. Кроме этого, анализ спектров Mo_{3d} позволяет оценить процентное изменение доли структуры 1T фазы до и после функционализации. Так, содержание 1T фазы составило 58% для исходного 1T- MoS_2 , в то время как после арилирования величина достигла 59.3 % для 1T MoS_2 -arF и 61.9 % для 1T MoS_2 -dF. Большее содержание 1T фазы в арилированных материалах MoS_2 предполагает, что арилирование поверхности стабилизирует 1T фазу, что согласуется с ранее опубликованными данными [353].

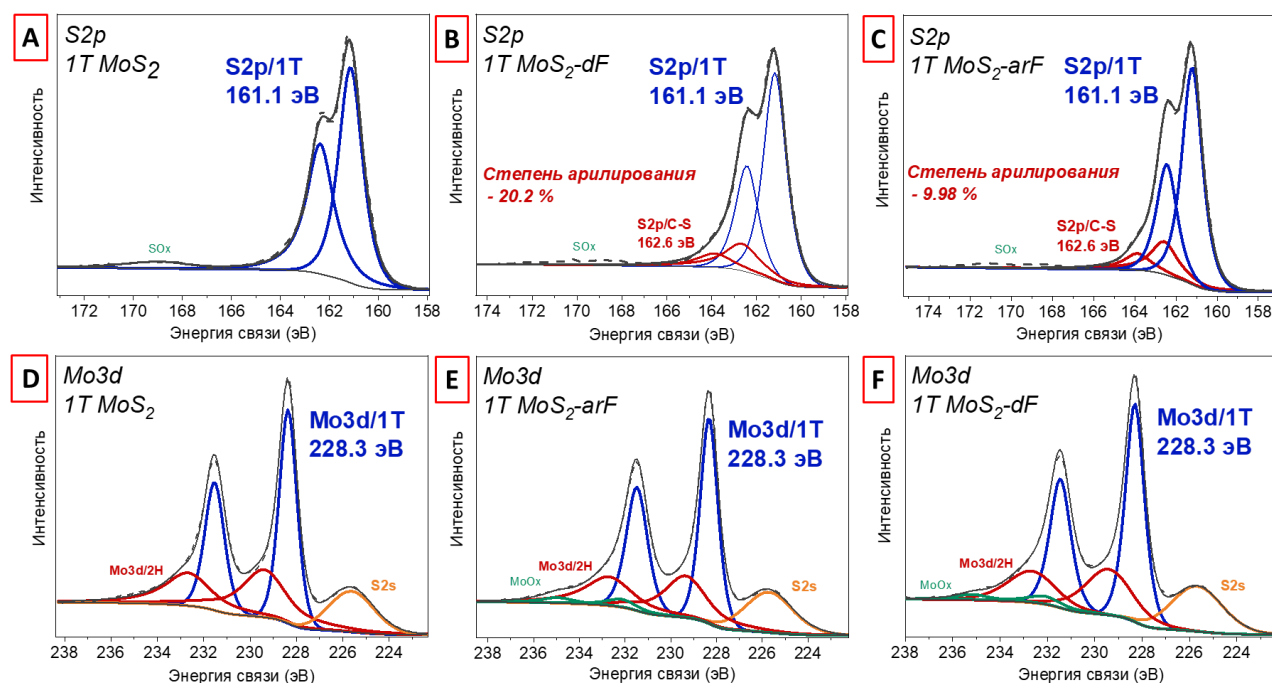


Рисунок 2.3.5 - РФЭС спектры высокого разрешения регионов (A-C) S_{2p} и (D-F) Mo_{3d} 1T MoS_2 , 1T MoS_2 -arF и 1T MoS_2 -dF

Кроме того, дополнительным доказательством прививки групп является увеличение относительного содержания углерода от 1T MoS_2 (28.4 ат. %) до 1T MoS_2 -arF (31.5 ат. %) и 1T MoS_2 -dF (36 ат. %) (рисунок 2.3.7, таблица 2.3.1). Анализ спектров C_{1s} выявил более высокое содержание компоненты $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ для 1T MoS_2 -dF по сравнению с 1T MoS_2 -arF, что подтверждает большее количество арильных групп, а также возможное образование полифениленовых структур после диазониевой модификации (таблица 2.3.1). Кроме того, на спектрах C_{1s} для арилированных поверхностей 1T MoS_2 наблюдается уширенный пик в области 288.6 эВ, соответствующий связям $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{F}$ [419].

Наличие маркерного элемента F в составе привитых групп позволяет сравнить количество привитых фторфениленовых фрагментов на арилированных поверхностях (таблица 2.3.1). Так, двукратная разница в содержании F - 2.7 ат. % для 1T MoS_2 -arF и 5.5 ат. % для 1T MoS_2 -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.

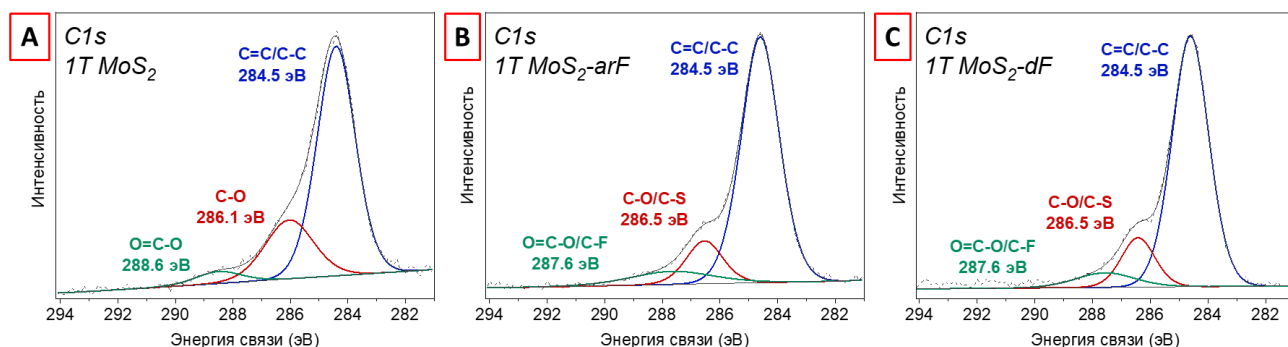


Рисунок 2.3.7 - Спектры РФЭС высокого разрешения региона C_{1s} (A) 1T MoS₂, (B) 1T MoS₂-arF и (C) 1T MoS₂-dF

Таблица 2.3.1 - Атомное содержание элементов для образцов 1T MoS₂, 1T MoS₂-arF и 1T MoS₂-dF

	Атомное содержание, %		
	1T MoS ₂	1T MoS ₂ -arF	1T MoS ₂ -dF
Mo_{3d}	22.22	18.05	16.94
Mo-S/1T (228.36 эВ)	12.9	10.7	10.5
Mo-S/2H (229.2-4 эВ)	9.32	6.41	5.5
Mo _{оx.} (232.2 эВ)	-	0.94	0.94
S_{2p}	34.9	34.4	32.71
S-Mo/1T+2H (161.13 эВ)	34.9	27.5	26.1
C-S (162.6 эВ)	-	6.9	6.61
C_{1s}	28.43	31.5	36
C=C/C-C (284.5 эВ)	20.51	24.6	27.8
C-O/ C-S (286.5 эВ)	6.65	4.1	5.1
O=C-OH/ C-F (288.6/287.6 эВ)	1.27	2.8	3.1
O_{1s}	14.44	13.4	8.9
F_{1s} (686.9 эВ)	0.00	2.7	5.5

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 исходных и арилированных поверхностей 1T MoS₂ методом спектроскопии КР осуществлялся при двух длинах волн возбуждения ($\lambda = 532$ нм и 633 нм) (рисунок 2.3.8). Анализ спектров КР после арирования выявил сохранение мод J₁ (177 см⁻¹), J₃ (310 см⁻¹) ($\lambda = 532$ нм) и J₁ (180 см⁻¹), J₂ (226 см⁻¹) ($\lambda = 633$ нм) с незначительными изменениями интенсивностей и ширины пиков, что позволяет предположить сохранение фазы 1T после функционализации.

Кроме того, спектроскопия КР является крайне важным инструментом для оценки структурных особенностей поверхности MoS₂ (наличие дефектов/вакансий) и открывает широкие возможности для оценки состояния поверхности до и после трансформаций [453]. Из-за того, что ранее при анализе спектров КР арилированных поверхностей f-rGO наблюдалось сохранение структуры поверхности с малой концентрацией новых дефектов, мы решили оценить изменение структуры поверхности MoS₂ после арирования именно с точки зрения концентрации дефектов.

В свою очередь, ранее было показано, что при изменении количества дефектов на поверхности MoS₂ меняется поведения фоновых пиков (2LA(M) или J₂ (LA(M))) [453]. На основе данной зависимости был предложен метод оценки степени арирования поверхностей MoS₂ через анализ соотношения интенсивности фоновых пика (2LA(M) или J₂ (LA(M))) к интенсивности одной из мод первого порядка (E¹_{2g} или A_{1g}) как при нерезонансном возбуждении (532 нм) [354], так и при резонансном (633 нм) [454–456].

Так, для оценки степени арирования поверхности (532 нм) мы оценивали изменение соотношения интенсивности пика 2LA(M) (462 см⁻¹) к пику A_{1g} (406 см⁻¹) (рисунок 2.3.8А) [354]. Увеличение соотношения интенсивностей пиков 2LA(M) к A_{1g} - I₄₆₂/I₄₀₆ - с 0.46 до 0.55 в случае 1T MoS₂-dF свидетельствует о появлении новых локальных дефектов, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [354]. Стоит отметить, что в литературе при оценке степени арирования ДС поверхности MoS₂ при резонансном возбуждении (633 нм) наблюдалось уменьшение I₄₆₂/I₄₀₆ [165, 324, 456], что скорее связано с различным поведением фононов 2LA(M) при разных длинах волн возбуждения (532 нм и 633 нм) и требует дополнительных исследований.

В случае же функционализации аринами наблюдалось нетипичное уменьшение I₄₅₀/I₄₀₆ с 0.46 до 0.4, что предположительно указывает на сохранение структуры поверхности без образования новых дефектов.

При резонансном возбуждении (633 нм) оценивалось изменение интенсивности моды J₂ (226 см⁻¹) к интенсивностям пиков E¹_{2g} (387 см⁻¹) и A_{1g} (406 см⁻¹) - I₂₂₆/I₃₈₇ и I₂₂₆/I₄₀₆, соответственно [353]. Увеличение коэффициентов интенсивностей I₂₂₆/I₃₈₇ и I₂₂₆/I₄₀₆ после

функционализации ДС-F (1T MoS₂-dF) является ожидаемым [353, 362] и свидетельствует о появлении новых локальных дефектов (рисунок 2.3.8В).

Сохранение соотношений интенсивностей пиков I_{226}/I_{387} и I_{226}/I_{406} после функционализации аринами (1T MoS₂-arF) является нетипичным, что подтверждает сохранение целостности структуры без образования новых дефектов в результате присоединения 4-фторбензина.

Таким образом, анализ спектров КР арилированных 1T MoS₂ выявил преимущественное сохранение структуры в результате арилирования аринами с меньшим количеством новых дефектов по сравнению с диазониевой 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.

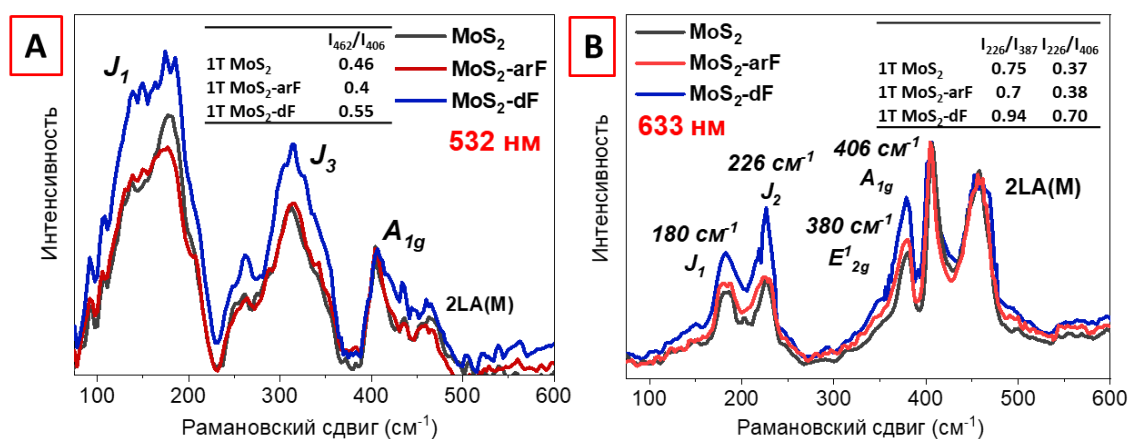


Рисунок 2.3.8 - Спектры КР исходных и арилированных 1T-MoS₂ ((A) 532 нм и (B) 633 нм)

Прививка фторфениленовых групп на поверхности MoS₂ должна приводить к незначительному изменению электронных свойств, характерных для проводимости р-типа из-за слабого электроноакцепторного характера фтора в арильном заместителе [457]. Для оценки электронных свойств материалов была рассчитана ширина запрещенной зоны по методу Тауца на основе полученных спектров поглощения материалов 1T MoS₂, 1T MoS₂-arF и 1T MoS₂-dF. В результате, мы наблюдали сохранение ширины запрещенной зоны для 1T MoS₂-dF. Напротив, после арилирования поверхности с использованием аринов наблюдалось незначительное, однако, нетипичное уменьшение ширины запрещенной зоны (поведение n-типа) (рисунок 2.3.10).

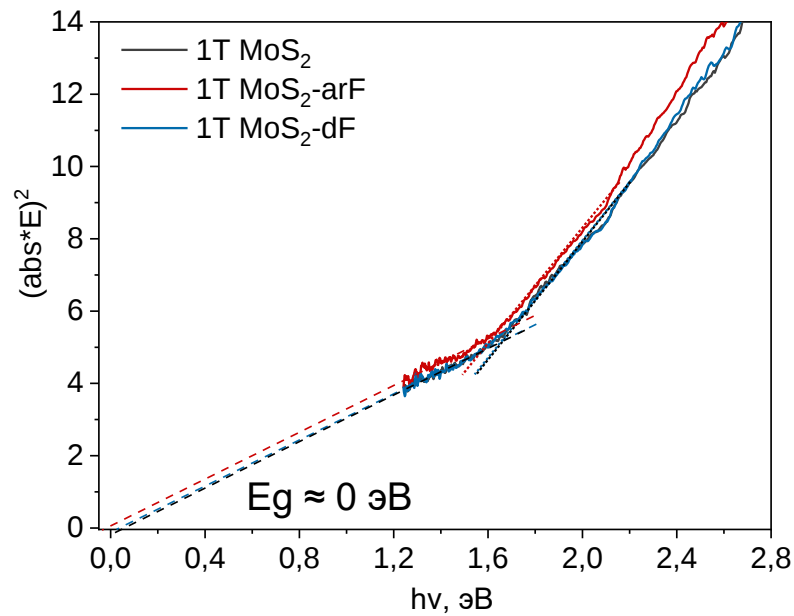


Рисунок 2.3.10 - Кривые Тауца для исходного 1T MoS₂ и арилированных порошков 1T MoS₂

Согласно изображениям ПЭМ, исходные и арилированные порошки 1T MoS₂ представляют собой листовидные чешуйки размером около 200 нм (рисунки 2.3.11А-С) [445]. Анализ изображений электронной дифракции (SAED) выявил высокую кристалличность исходного порошка MoS₂ с плоскостями фаз (002), (100), (102) и (110), которые согласуются с данными рентгеновских дифрактограмм (рисунок 2.3.1Е, 2.3.11G) [458]. После арилирования наблюдается уменьшение резкости и увеличение ширины дифракционных колец, особенно для 1T MoS₂-dF, что указывает на аморфизацию структуры при функционализации (2.3.11G-I) [459]. Более того, анализ изображений ПЭМ высокого разрешения выявил значительную аморфизацию краевых участков (внешних слоев) для 1T MoS₂-dF по сравнению с исходной и 1T MoS₂-arF поверхностями (рисунок 2.3.11D-F). Аналогичный эффект наблюдался при арилировании поверхности MoS₂ ДС [353]. Стоит отметить, что наблюдаемое сохранение структуры и кристалличности в случае присоединения аринов является заметным преимуществом данного метода, а также является дополнительным подтверждением участия преимущественно краевых участков при функционализации аринами.

Кроме того, анализ изображений ПЭМ высокого разрешения позволил оценить среднее межслойное расстояние до и после арилирования: как и в случае с f-rGO мы наблюдаем увеличение расстояния от 0.63 ± 0.043 нм для исходного 1T MoS₂ до 0.67 ± 0.069 и 0.65 ± 0.041 нм для 1T MoS₂-arF и 1T MoS₂-dF, соответственно.

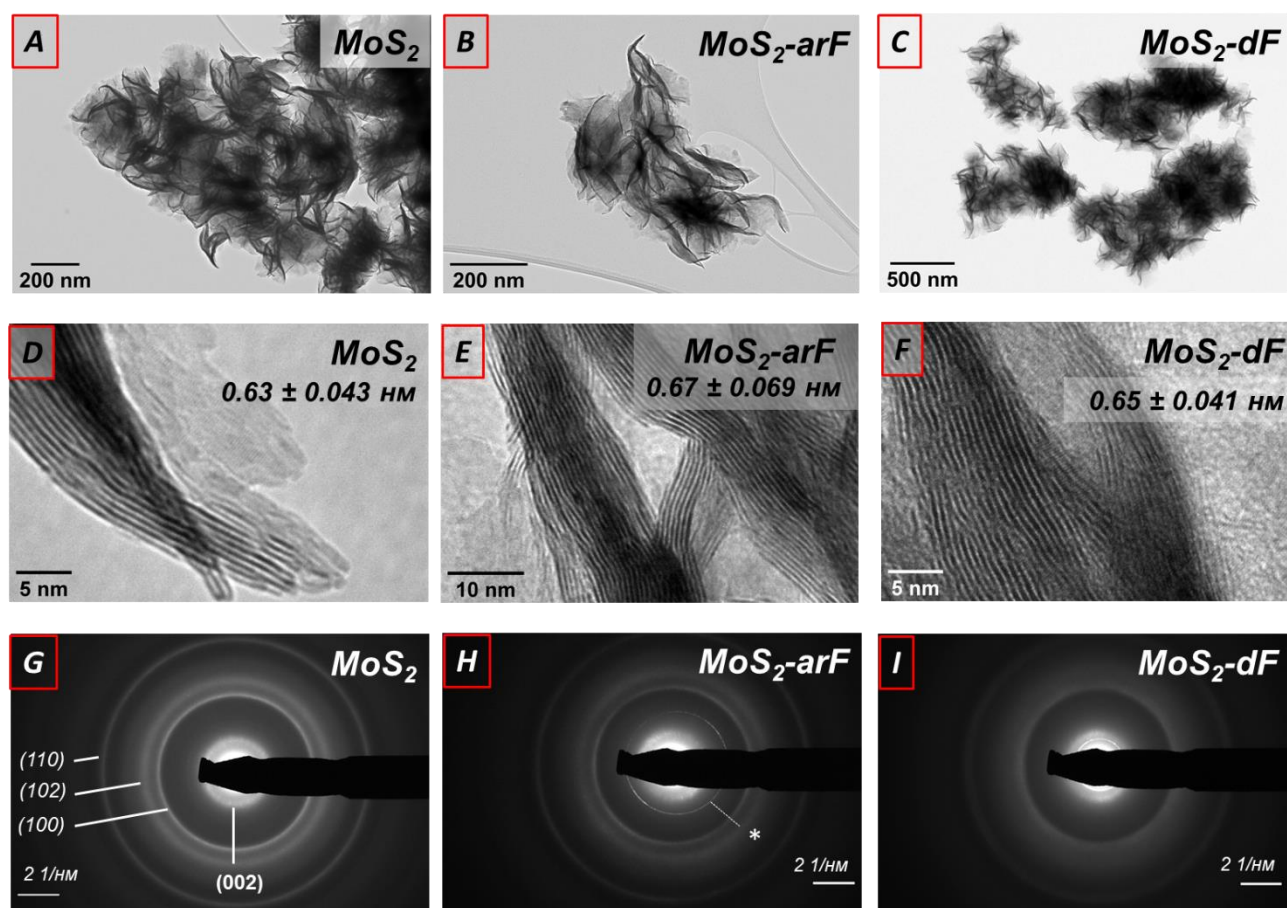


Рисунок 2.3.11 - (A-C) ПЭМ изображения, (D-F) изображения высокого разрешения и (G-I) соответствующие им изображения электронной дифракции 1T MoS₂, 1T MoS₂-arF и 1T MoS₂-dF (отметка * на изображении H соответствует сигналам от углеродной подложки, используемой для измерений ПЭМ)

2.3.3 Исследование электрохимических характеристик 1T MoS₂ материалов

Вдохновленные данными по улучшению емкостных характеристик арилированных rGO, мы решили оценить электрохимические свойства исходных и арилированных поверхностей 1T MoS₂. Электрокаталитическая активность исходных и арилированных порошков 1T MoS₂ оценивалась в реакции выделения водорода в 3-х электродной ячейке в растворе 0.5 М H₂SO₄ (рисунок 2.3.12A). Полученные значения перенапряжения для арилированных материалов 1T MoS₂-arF и 1T MoS₂-dF оказались выше, чем для исходного материала, однако разница значений является незначительной по сравнению с ранее представленными значениями перенапряжений арилированных 1T MoS₂ [362]. Дополнительно, образцы исследовались методом импедансной спектроскопии для анализа сопротивления материала переносу заряда на границе раздела в низкочастотной области при потенциале близком к значениям перенапряжения (графики Найквиста - рисунок 2.3.12B). Несмотря на схожее влияние присоединённых арильных групп на

величину перенапряжения, большее сопротивление передаче заряда (большой полукруг) наблюдается для 1T MoS₂-arF по сравнению с 1T MoS₂-dF.

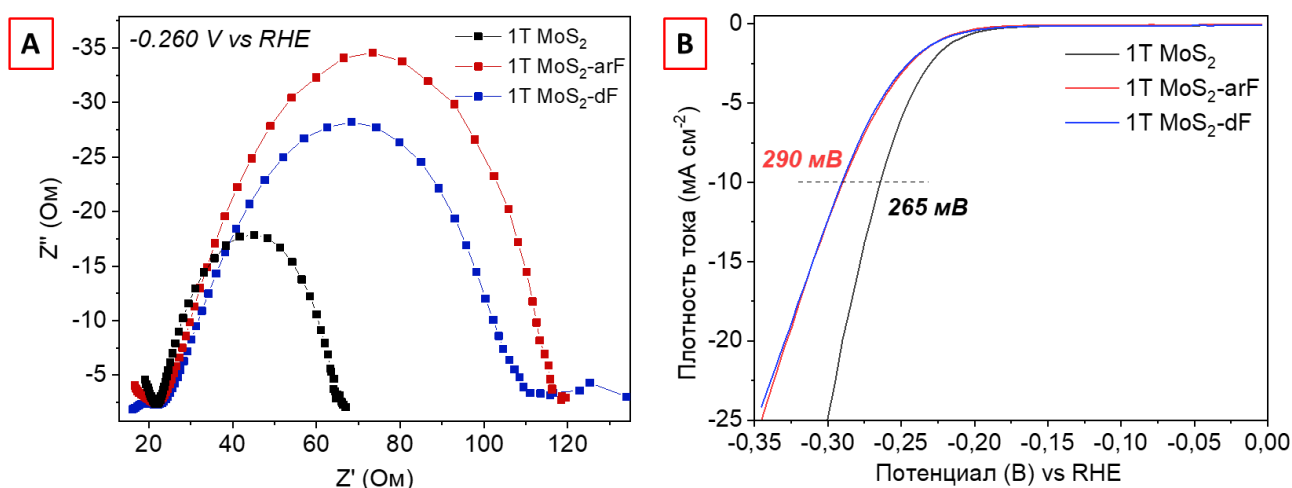


Рисунок 2.3.12 - (A) Вольтамперограммы линейной развертки (LSV) и (B) соответствующие кривые электрохимического импеданса при -0.260 В (vs RHE) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 100 кГц. Кривые LSVs были получены при измерении порошков исходного и арилированных 1T MoS₂, нанесенных на стеклоуглерод при скорости развертки 5 мВ/с, в системе 0.5 М H₂SO₄ с Hg/Hg₂Cl₂ электродом сравнения и Pt в качестве противоиэлектрода

Изучение процессов арилирования поверхности MoS₂ аринами выявило преимущественное сохранение структуры в результате модификации, а также снижение количества дефектов, что заметно отличает представленный метод функционализации 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.

2.4. Арирование MoTe_2 с использованием симметричных иодониевых солей

Успехи в арировании 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, например, высоким отношением токов во включенном и выключенном состояниях при использовании в полевых транзисторах, сильным спин-орбитальным взаимодействием и высоким коэффициентом Зеебека [460, 461]. Кроме того, для 2H MoTe_2 характерна наименьшая ширина запрещенной зоны среди других 2H ДПМ [460, 461]. Данные свойства обуславливают их применение в (опто)электронных устройствах (фотодиоды, солнечные элементы и устройства памяти) [462–465], сенсорных [466–468] и каталитических системах [469, 470], а также для хранения энергии [471–473].

Несмотря на широту потенциальных применений, сведения о модификации поверхности MoTe_2 крайне ограничены (см. глава 1, раздел 1.3). По этой причине, открытие новых методов и подходов к арированию поверхности MoTe_2 и дальнейшее изучение свойств материалов представляется актуальным.

Стоит отметить, что MoTe_2 имеет ряд структурных особенностей схожих с более распространенным MoS_2 , например, схожее строение кристаллической решетки, а также наличие полиморфизма структуры. Однако, существенным отличием является крайне низкая стабильность в окислительных условиях, что значительно ограничивает возможности модификации поверхности и дальнейшего использования таких материалов [474, 475].

2.4.1 Синтез и исследование структуры пленок MoTe_2

На первой стадии исследования нами совместно с коллективом Ганина (Университет Глазго) были получены тонкие пленки 1T' (моноклинная решетка) и 2H (гексагональная решетка) MoTe_2 методом газовой фазы осаждения согласно ранее разработанному методу [476]. Полученные пленки исследовались с использованием следующих методов: спектроскопия КР, РФЭС и АСМ.

Анализ спектров КР выявил наличие характерных пиков чистых фаз 1T'- MoTe_2 (532 нм: E_{1g} (106 см^{-1}), A_{1g} (126 см^{-1}), E_{2g} (162 см^{-1}); 633 нм: E_{2g} (161 см^{-1})) и 2H- MoTe_2 (532 нм: E_{2g} (233 см^{-1}); 633 нм: A_{1g} (167 см^{-1}), E_{2g} (230 см^{-1})) (рисунок 2.4.1).

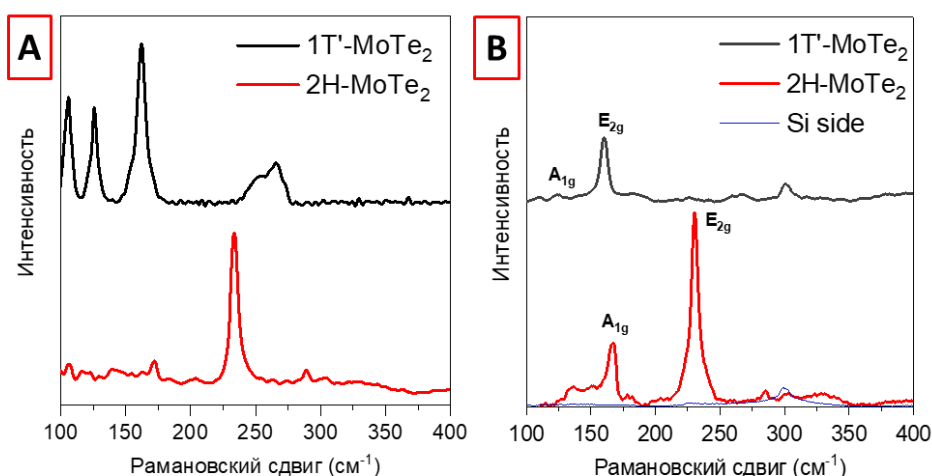


Рисунок 2.4.1 - Спектры КР исходных тонких пленок 1Т'-MoTe₂ и 2H-MoTe₂ (подложка 300 нм SiO₂/Si): (А) 532 нм и (В) 633 нм

АСМ использовалась для определения толщины, а также количества слоев, формирующих пленки MoTe₂. Согласно полученным данным, толщина полученных пленок составила 8.2 ± 0.5 нм (соответствует 10 слоям) для 1Т'-MoTe₂ и 9.4 ± 0.5 нм (12 слоев) для 2H-MoTe₂ (рисунок 2.4.2).

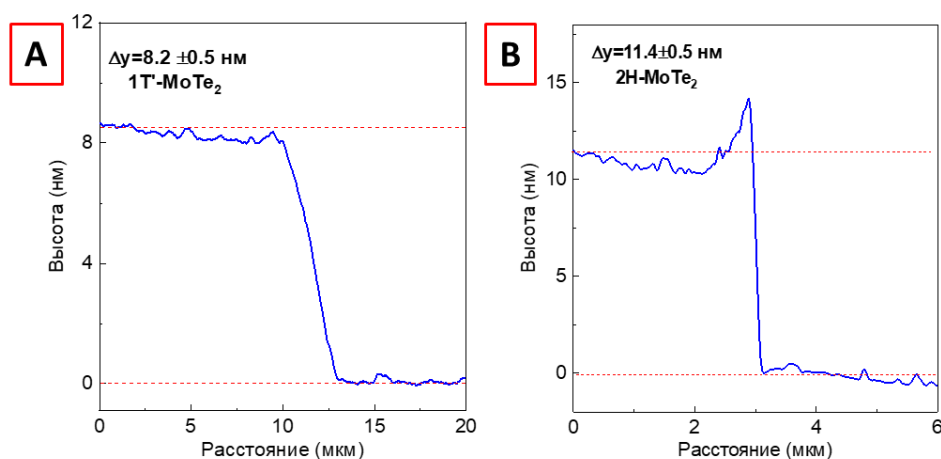


Рисунок 2.4.2 - Профили толщины исходных тонких пленок (А) 1Т'-MoTe₂ и (В) 2H-MoTe₂, полученные методами АСМ (подложка 300 нм SiO₂/Si)

Анализ спектров РФЭС исходных пленок выявил характеристические пики MoTe₂, а также присутствие оксидов Mo и Te. Так, на спектрах РФЭС выявлялись характерные компоненты оксидов в районе Mo_{3d} (Mo-O, 232.4 эВ и 235.4 эВ) и Te_{3d} (Te-O, 576.3 эВ и 586.3 эВ) (рисунки 2.4.3-4). Наличие оксидов является типичным для тонких пленок MoTe₂, подвергшихся воздействию окружающей среды [477].

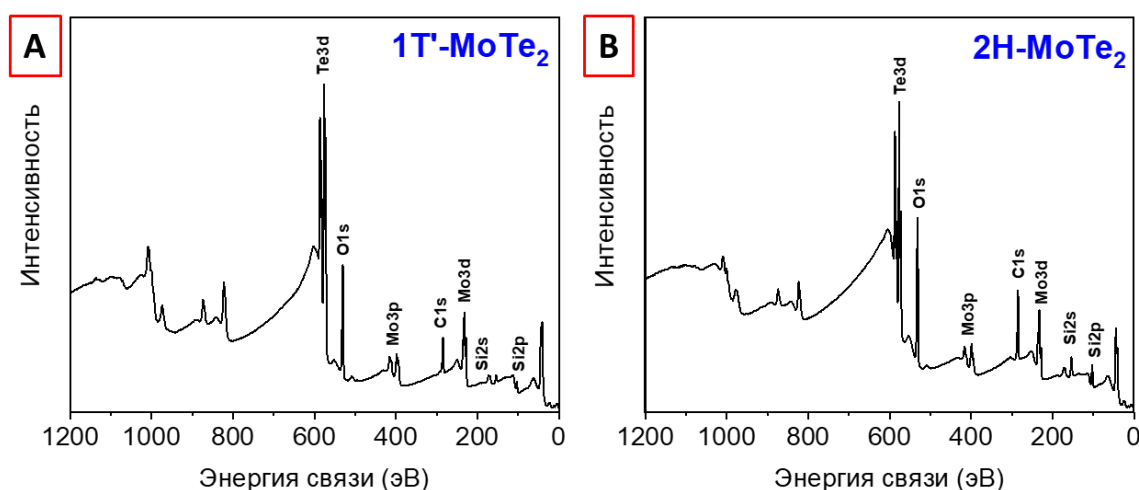


Рисунок 2.4.3 - Обзорные спектры РФЭС исходных тонких пленок (А) 1Т'-MoTe₂ и (В) 2H-MoTe₂

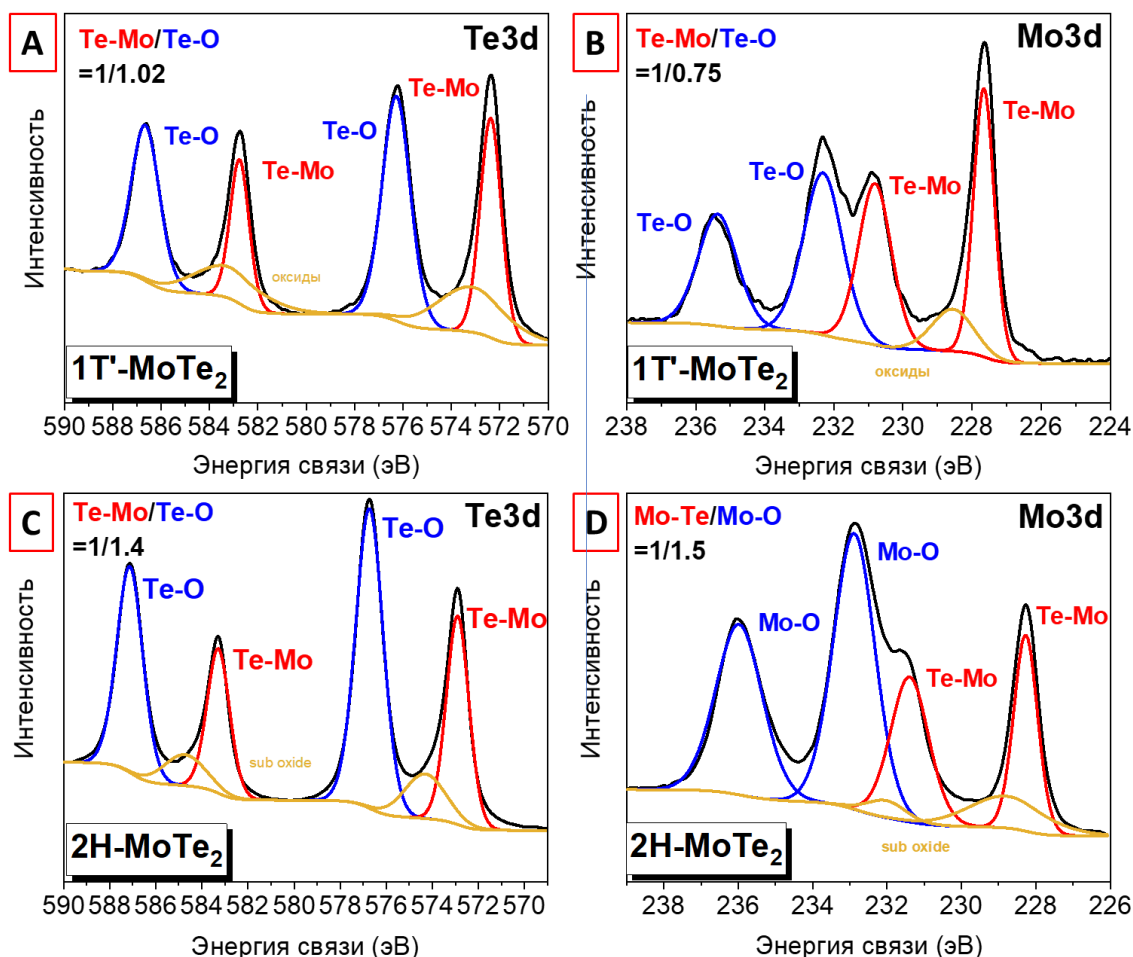


Рисунок 2.4.4 - Спектры РФЭС высокого разрешения Te_{3d} и Mo_{3d} исходных пленок (А, В) 1Т'-MoTe₂ и (С, D) 2H-MoTe₂

2.4.2 Стабильность пленок MoTe₂ в реакционной среде

Для разработки метода арилирования поверхности MoTe₂ на первом этапе мы оценили стабильность пленок в реакционной среде – MeOH : MeCN (50 : 50 об. %). Как оказалось,

использование даже свежеперегнанных растворителей приводило к существенному, визуально видимому окислению поверхности материала. По этой причине нами проведена предварительная дегазация системы растворителей методом вымораживания с последующим оттаиванием и заполнением аргоном.

Стабильность MoTe_2 в дегазированной смеси растворителей $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ оценивалась с использованием спектроскопии КР и РФЭС. С использованием данных методов мы не фиксировали какие-либо существенные изменения в структуре или химическом составе поверхности до и после погружения пленок в смесь растворителей в течение 1 часа (рисунок 2.4.5, 2.4.6).

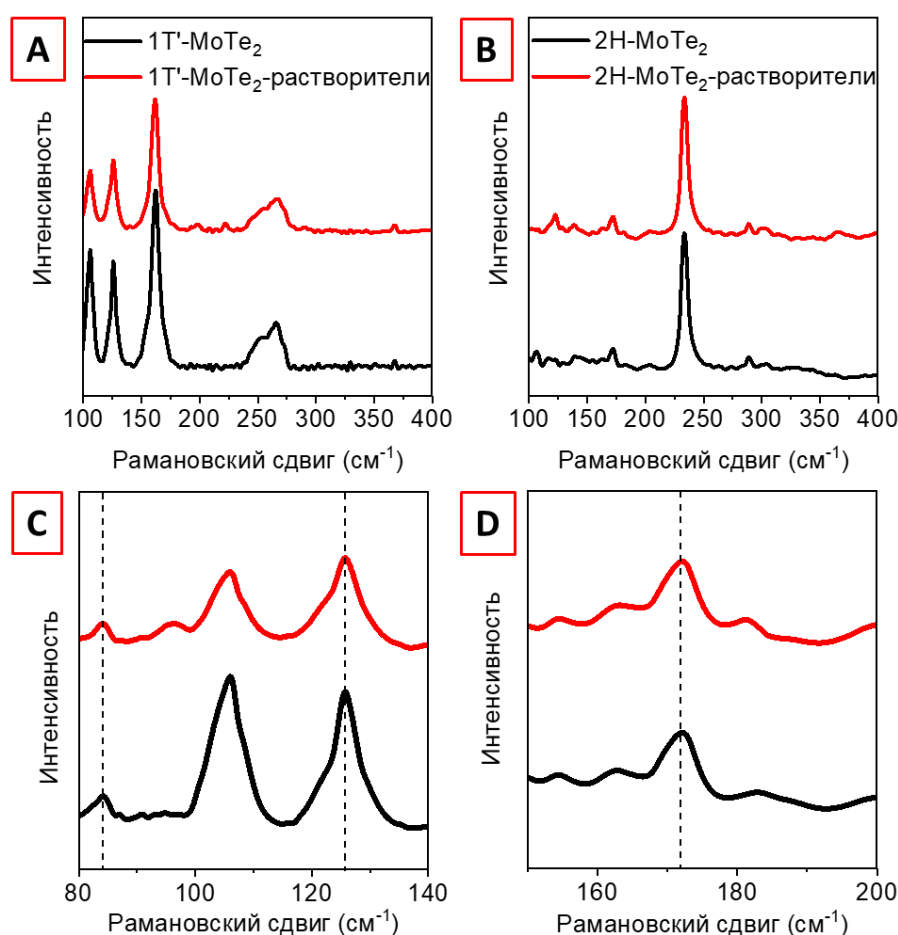


Рисунок 2.4.5 - Спектры КР (532 нм) тонких пленок (А) $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ и (В) 2H-MoTe_2 до (черная линия) и после (красная) погружения пленок в смесь дегазированных растворителей (50 % MeOH : 50 % CH_3CN) в течение 1 часа. Детальные спектры наиболее интенсивных пиков показаны на (С) и (D)

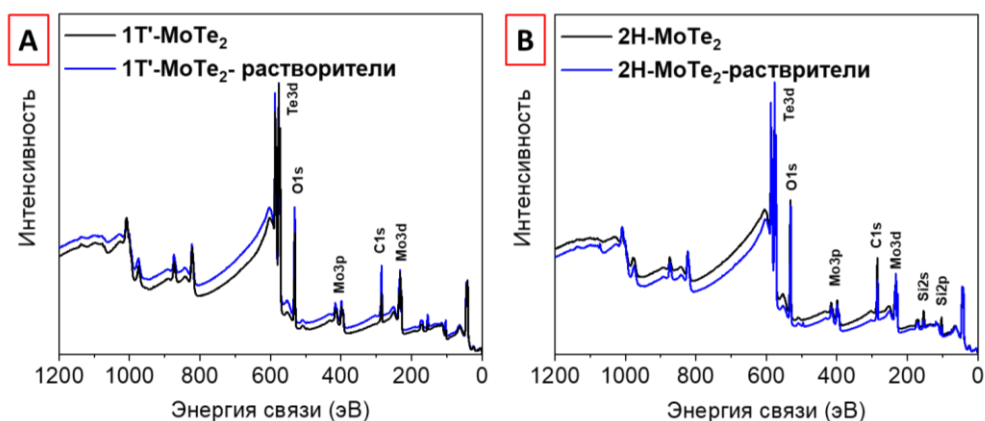


Рисунок 2.4.6 - Обзорный спектр РФЭС тонких пленок (А) 1Т'-МоТе₂ и (В) 2Н-МоТе₂ до (черная линия) и после (синяя линия) погружения пленок в смесь растворителей (50 % MeOH: 50 % CH₃CN) в течение 1 часа

2.4.3. Арилирование поверхности с использованием 3,5-бис(трифторметил)бензолдiazоний тозилатов (ДС-СF₃)

После проверки стабильности пленок при взаимодействии с растворителями, исследование процессов арилирования поверхности было начато на примере фазы 1Т'-МоТе₂. В качестве модифицирующего агента нами была выбрана диазониевая соль 3,5-бис(трифторметил)бензолдiazоний тозилат (ДС-СF₃) ввиду наличия маркерных групп СF₃, легко детектируемых методом РФЭС (рисунок 2.4.7).

Однако, при анализе спектров КР и РФЭС пленок 1Т'-МоТе₂ после погружения в раствор ДС не были обнаружены какие-либо сигналы, связанные с МоТе₂ (пики Мо_{3d} и Те_{3d} на спектрах РФЭС и пики МоТе₂ на спектрах КР) (рисунок 2.4.7). Причина такого поведения может заключаться в высокой реакционной способности ДС-СF₃, что приводит к отслоению пленки от подложки (рисунок 2.4.7D,E). Таким образом, ДС являются неподходящими агентами для трансформации поверхности тонких пленок МоТе₂, несмотря на то, что ранее сообщалось об использовании ДС в качестве модифицирующего агента для трансформации поверхности эксфолиированных МоТе₂ [359]. Данный факт, скорее всего, является причиной отсутствия литературных данных о ковалентной функционализации тонких пленок МоТе₂, несмотря на популярность солей диазония в качестве высокоэффективных агентов трансформации поверхности других халькогенидов [358].

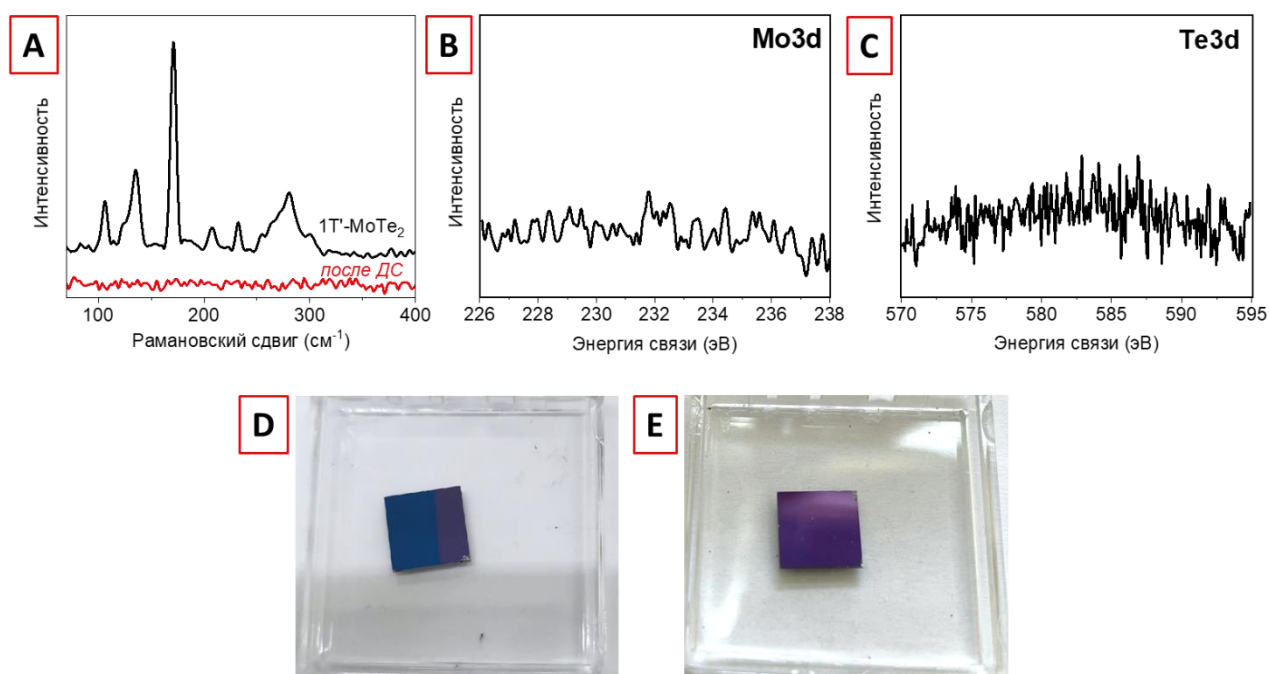


Рисунок 2.4.7 - (А) Спектры КР тонких пленок 1T'-MoTe₂ до и после реакции с использованием ДС-CF₃ (лазер 532 нм) и соответствующие спектры РФЭС высокого разрешения регионов (В) Mo3d и (С) Te3d; фотография 1T'-MoTe₂ (D) до и (E) после реакции с ДС-CF₃

Полученные данные вдохновили нас на изучение альтернативных методов арилирования пленок 1T'-MoTe₂ с использованием ИС в качестве доноров арильных радикалов.

2.4.4. Арилирование 1T'-MoTe₂ с использованием 3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний трифлатов (ИС-CF₃)

В качестве модифицирующего агента нами была выбрана 3,5-бис(трифторметил)фенил)иодоний трифлат (ИС-CF₃), наиболее близкая по структуре к ДС-CF₃. Очевидно, что наиболее важным вопросом в разработке методов модификации является выявление необходимых стимулов для проведения процесса. Исходя из литературных источников [119], ИС имеют достаточно высокий потенциал восстановления, и, например, даже для модификации пленок металлов требуются внешние стимулы [118, 478].

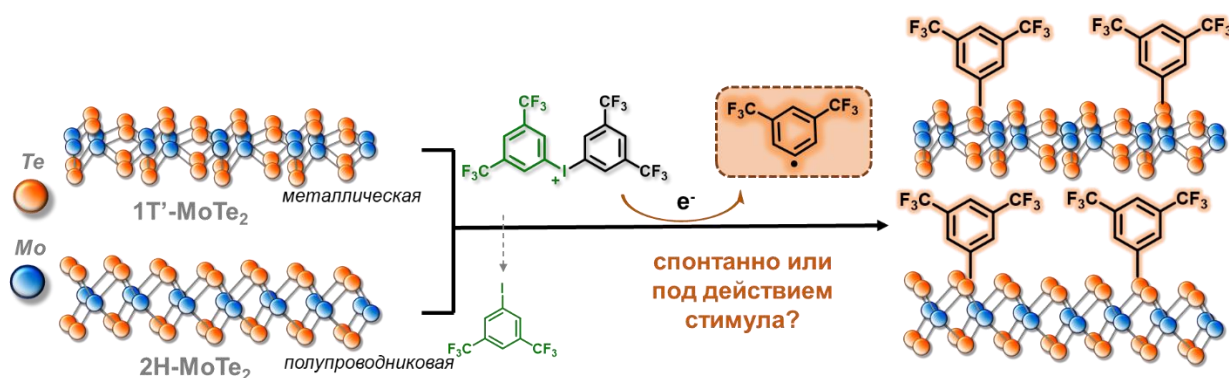


Рисунок 2.4.8 - Схема трансформации поверхности 1T' - и 2H-MoTe₂ с использованием ИС-CF₃

Тем не менее, в качестве контроля, мы провели эксперименты по спонтанной модификации поверхности 1T'-MoTe₂, для чего погружали пленки в 1 мМ раствор ИС-CF₃ (MeOH:CH₃CN) на 1 час, промывали смесью дегазированных растворителей и высушивали в токе аргона (рисунок 2.4.8).

Удивительно, но, как показали данные физико-химических исследований, реакция арилирования с использованием ИС прошла и в спонтанном режиме. Так, анализ спектров КР исходных и модифицированных пленок (обозначенных как 1T'-MoTe₂-CF₃) показал гипсохромный сдвиг положения пика A_{1g} на 3±1 см⁻¹, что является косвенным доказательством прививки арильных радикалов (рисунок 2.4.9, таблица 2.4.1). Похожий сдвиг пика A_{1g}, отвечающий за внеплоскостные колебания, также наблюдался для других халькогенидов (например, при введении электроноакцепторных функциональных групп [479, 480]), и объясняется изменением прочности связи Ch-C и Ch-Mo (Ch-халькоген = S, Se, Te) после присоединения арильных фрагментов [481]. С другой стороны, мы не наблюдали изменений положения или интенсивности пика E¹_{2g}, отвечающего за плоскостные колебания (таблица 2.4.1). Ввиду высокой чувствительности данного пика к межслойным взаимодействиям, можно сделать вывод, что арильные группы взаимодействуют только с верхними слоями пленки MoTe₂ не затрагивая объемную структуру [481].

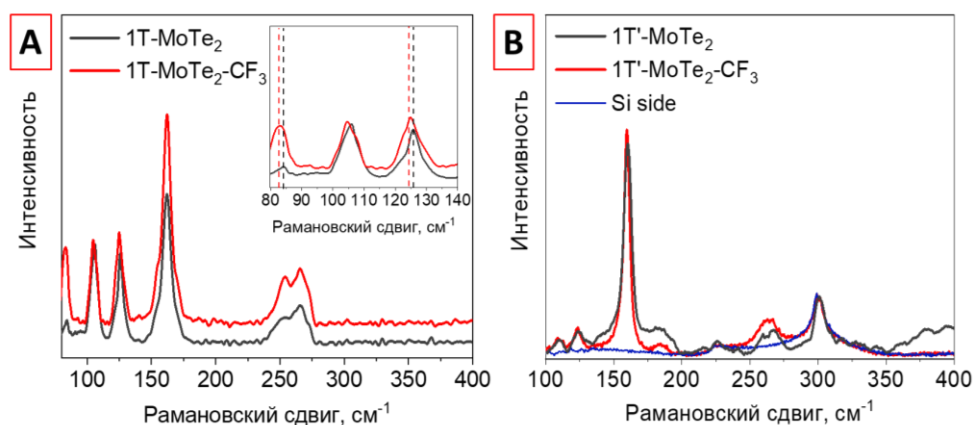


Рисунок 2.4.9 - Спектры КР тонких пленок 1T'-MoTe₂ до и после обработки ИС-CF₃: (А) 532 нм и (В) 633 нм

Таблица 2.4.1 - Положение характеристичных пиков КР 1T'-MoTe₂ до и после присоединения арильных радикалов в результате взаимодействия с ИС-CF₃ (лазеры: 532 нм и 633 нм)

	E _{1g} см ⁻¹		A _{1g} см ⁻¹	
	633 нм	532 нм	633 нм	532 нм
1T-MoTe₂	110±1	105.8±1	126.2±1	125.7±1
1T'- MoTe₂-CF₃	108±1	104.7±1	123±1	124.8±1

Химический состав поверхности исходных и модифицированных тонких пленок исследовался методом РФЭС. Данный метод позволяет детектировать даже следовые количества фтора [482], а его обнаружение будет свидетельствовать о наличии арильных групп, содержащих CF₃ заместители. Так, анализ общего спектра РФЭС 1T'-MoTe₂-CF₃ позволил четко идентифицировать пик F_{1s} на ≈690 эВ, который не перекрывается пиками Мо и Те или подложки Si/SiO₂ (рисунок 2.4.10А). Деконволюция пика F_{1s} позволила выявить лишь одну компоненту CF₃ (688.7 эВ) (атомное содержание 1.7 % ат.), что подтверждает наличие арильных фрагментов на поверхности MoTe₂ (рисунок 2.4.10В). Дополнительно стоит отметить отсутствие пиков на 622.9 и 634.4 эВ, соответствующих I_{3d}, что исключает сорбцию соли на поверхности и свидетельствует о разложении соли с последующим ковалентным связыванием арильных радикалов с поверхностью (рисунок 2.4.10С). Кроме того, деконволюция спектров C_{1s} также позволила идентифицировать новую компоненту C-F₃ (292.6 эВ) (рисунок 2.4.10D). Наконец, РФЭС-картирование, полученное путем сканирования 121 точки на площади 1.5 × 1.6 мм² (по пику 688.7 эВ), выявило однородное распределение фтора по поверхности с незначительными отклонениями (<4 %) от среднего сигнала (рисунок 2.4.10Е). Таким образом, полученные данные РФЭС подтверждают арилирование поверхности 1T'-MoTe₂ 3,5-(трифторметил)фенильными группами (далее для краткости обозначаемыми как Ar-(CF₃)₂).

Кроме того, анализ спектров высокого разрешения Mo_{3d} и Te_{3d} до и после реакции выявил значительные изменения химической структуры. Во-первых, наблюдается существенное снижение интенсивности пиков, связанных с оксидами $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{Te}-\text{O}$, что более наглядно заметно при анализе относительных интенсивностей пиков Te-Mo/Te-O – с 1/1.02 до 1/0.06 и Mo-Te/Mo-O – с 1/0.75 до 1/0.10 до и после связывания арильных групп, соответственно (рисунок 2.4.10F, G). Во-вторых, наблюдается уменьшение разницы значений вершин пиков Te_{3d} (Te-Mo/Te-O) и Mo_{3d} (Mo-Te/Mo-O) на 0.4 эВ и 0.15 эВ, соответственно (таблица 2.4.2). В-третьих, наблюдается увеличение полуширины (FWHM) пиков $\text{Te}_{3d5/2}$ и $\text{Mo}_{3d5/2}$ с 1.07 до 1.3 (рисунок 2.4.10F) и от 0.72 до 0.91 соответственно (рисунок 2.4.10G). Аналогичные сдвиги пиков и уширение наблюдались в спектрах РФЭС Mo_{3d} порошков 1T- MoS_2 после прививки арильных групп в результате взаимодействия порошков с ИС и ДС [163, 165, 353, 362].

Одним из главных вопросов является механизм связывания арильных радикалов с поверхностью, который может быть осуществлен через образование связи O-C (оксидные составляющие Mo-O и Te-O), Te-C или Mo-C . Значительное снижение интенсивности пиков Mo-O и Te-O , вероятно, исключает образование связей O-C ; в противном случае, трансформация поверхности осуществлялась бы без удаления оксидного слоя. В свою очередь, более существенный сдвиг пиков Te-Mo на спектре Te_{3d} (0.40 эВ) по сравнению с пиками Mo-Te на спектре Mo_{3d} (0.15 эВ) после реакции с ИС- CF_3 указывает на то, что именно Te является более вероятным сайтом связывания арильных радикалов. Кроме того, по аналогии с трансформациями поверхности MoS_2 , где ковалентная связь образуется между халькогеном и углеродом (а не молибденом и углеродом), в случае MoTe_2 реакция проходит с раскрытием связей Mo-Te [353, 362]. Основываясь на данном выводе, при деконволюции пика Te_{3d} 1T'- $\text{MoTe}_2\text{-CF}_3$ была выделена компонента Te-C ($3d_{5/2}$: 573.37 ± 0.05 и $3d_{3/2}$: 583.53 ± 0.05 эВ) (рисунок 2.4.10F), интенсивность которой использовалась для расчета относительной степени функционализации поверхности по аналогии с MoS_2 [353] делением площади пика, связанного с компонентой Te-C , на общую площадь пика $\text{Te}_{3d5/2}$. В результате расчётов было установлено, что степень ковалентной трансформации поверхности составляет 7.3 %.

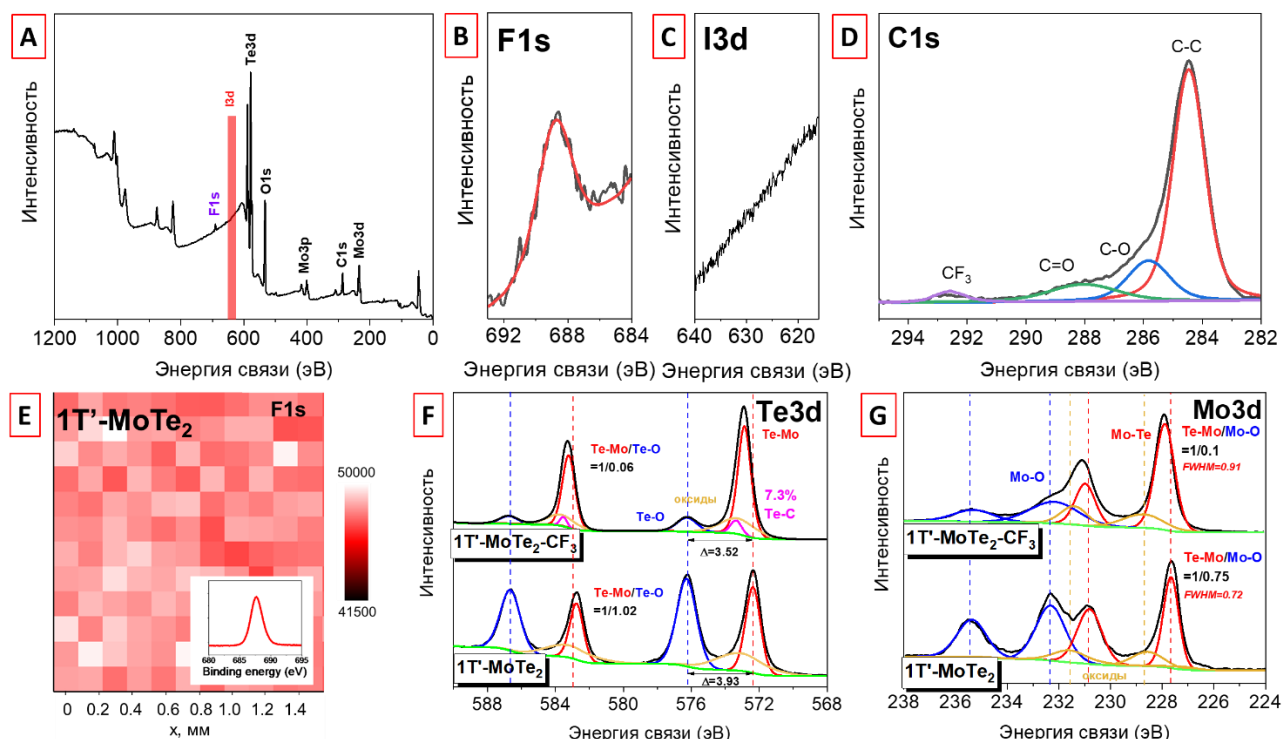


Рисунок 2.4.10 - (А) Обзорный спектр РФЭС и спектры высокого разрешения (В) F_{1s} , (С) I_{3d} , (D) C_{1s} , (F) Te_{3d} и (G) Mo_{3d} $1T'-MoTe_2-CF_3$. (Е) РФЭС картирование по F_{1s} на площади $1.5 \times 1.6 \text{ мм}^2$. Вставка показывает распределение интенсивностей пиков

Таблица 2.4.2 - Позиции пиков Mo_{3d} и Te_{3d} согласно спектрам высокого разрешения РФЭС тонких пленок $1T'-MoTe_2$ до и после трансформации с использованием ИС- CF_3

Пики	$1T'-MoTe_2$ (эВ)	$1T'-MoTe_2-CF_3$ (эВ)	$2H-MoTe_2$ (эВ)	$2H-MoTe_2-CF_3$ (эВ)
$Mo_{3d5/2}$	227.68	227.83	228.25	228.37
$Mo-O_{3d5/2}$	232.35	232.34	232.9	233.0
$Mo_{3d3/2}$	230.09	230.96	231.4	231.56
$Mo-O_{3d3/2}$	235.41	235.41	235.97	236.0
$Te_{3d5/2}$	572.48	572.88	572.8	573.04
$Te-C_{3d5/2}$	-	573.37	-	573.78
$Te-O_{3d5/2}$	573.21	573.26	576.82	574.94
$Te_{3d3/2}$	582.85	583.28	583.3	583.48
$Te-C_{3d3/2}$	-	583.53	-	584.2
$Te-O_{3d3/2}$	583.46	583.24	587.23	587.1

Кроме того, на основе методики Mangeney и соавторов [483], можно рассчитать толщину органического слоя на поверхности по изменению интенсивности пика Te_{3d} до и после связывания с арильными радикалами (методика расчета – см. гл. 3). Так, рассчитанная плотность

групп $\text{Ar}-(\text{CF}_3)_2$ составила 4.8×10^{14} молекул см^{-2} , в то время как толщина слоя - 1.3 ± 0.8 нм, что соответствует псевдомонослойному покрытию (учитывая размер групп $\text{Ar}-(\text{CF}_3)_2$ - 0.6 ± 0.2 нм) [478]. Рассчитанный порядок величин может быть соотнесен со значениями, полученными при арилировании поверхности графена с использованием ИС под действием электрохимического стимула [484], а также, например, для арилированных ДС тонких пленок золота [485].

Для подтверждения расчетных данных, нами проводился анализ шероховатости поверхности $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ и эксперимент по определению толщины слоя до и после функционализации с использованием АСМ на площади 3×3 мкм² (рисунок 2.4.11). Результаты показали незначительное увеличение шероховатости поверхности (R_a) с 0.73 ± 0.1 до 0.93 ± 0.1 нм, а также толщины пленки с 8.2 ± 0.5 до 8.5 ± 0.5 нм, что подтверждает образование тонкого органического монослоя арильных групп $\text{Ar}-(\text{CF}_3)_2$ на поверхности тонкой пленки MoTe_2 (рисунок 2.4.11).

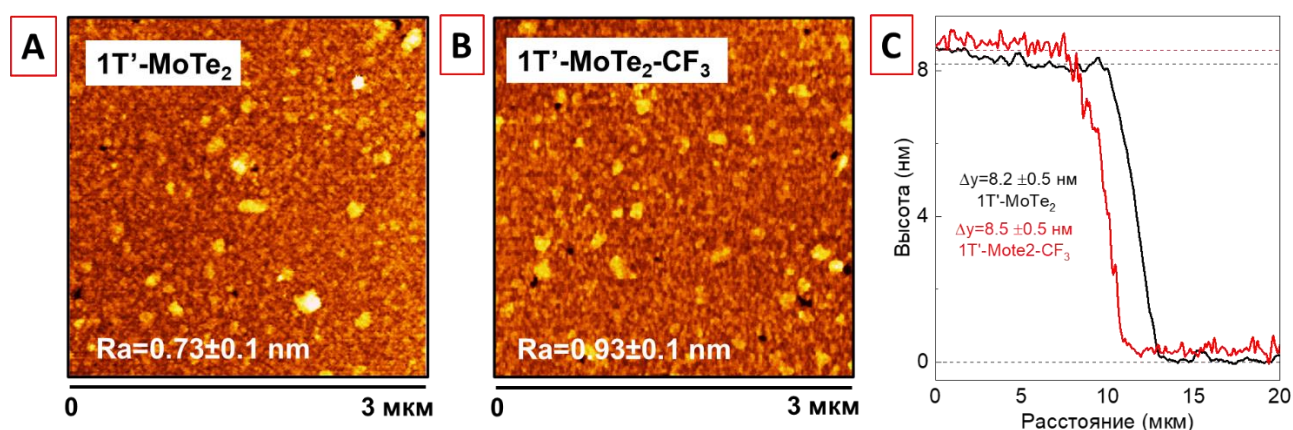


Рисунок 2.4.11 - АСМ изображения (А) $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ и (В) $1\text{T}'\text{-MoTe}_2\text{-CF}_3$ и (С) соответствующие профили толщины пленок

Угол смачивания воды (а также других жидкостей) является крайне чувствительным к изменению химического состава поверхностей. Изменение химического состава поверхности в процессе трансформаций оказывает непосредственное влияние на поверхностную энергию, что неизбежно отражается на изменении угла смачивания. В силу простоты и дешевизны данного подхода, метод определения угла смачивания позволяет в кратчайшие сроки доказать присутствие функциональных групп на поверхности. Из-за наличия групп CF_3 в структуре арильных групп $\text{Ar}-(\text{CF}_3)_2$, прививка данных групп на поверхность должна приводить к повышению гидрофобности материала [118]. Как и следовало ожидать, мы наблюдали увеличение краевого угла смачивания воды с $76 \pm 2.1^\circ$ для исходной пленки (значение согласуется с ранее опубликованными результатами [466]) до $90 \pm 2.5^\circ$ после реакции, что является дополнительным доказательством связывания арильных групп с поверхностью $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ (рисунок 2.4.12А).

Трансформация поверхности 2D материалов также оказывает влияние на электронные свойства материалов, поскольку электронные переходы зависят от электроотрицательности органических функциональных групп на поверхности [163, 481]. Прививка арильных фрагментов $\text{Ar}-(\text{CF}_3)_2$ должна приводить к появлению свойств, характерных для проводимости р-типа из-за электроноакцепторного характера групп CF_3 . Изменение ширины запрещенной зоны было рассчитано по методу Тауца на основе полученных спектров поглощения пленок $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ до и после введения арильных групп. В результате, мы наблюдали изменение характера проводимости с металлического ($E_g \approx 0.08$ эВ) до полупроводникового ($E_g \approx 0.3$ эВ) после связывания поверхности с арильными электроноакцепторными группами (рисунок 2.4.12В).

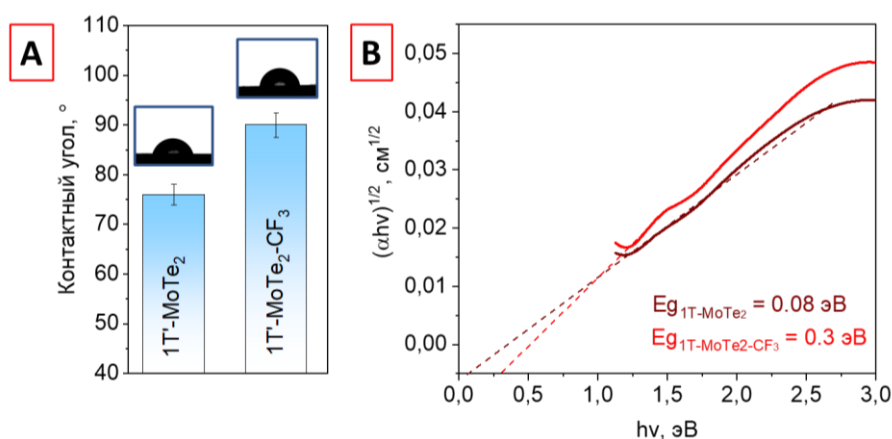


Рисунок 2.4.12 - (А) Величина контактного угла с водой и (В) кривые Тауца образцов $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ и $1\text{T}'\text{-MoTe}_2\text{-CF}_3$

2.4.5. Арилирование 2H-MoTe_2 с использованием ИС- CF_3

Логичным шагом в изучении возможностей трансформаций поверхности MoTe_2 является апробация подхода для полупроводниковой фазы 2H-MoTe_2 . Как и ранее, тонкую пленку 2H-MoTe_2 погружали в 1 мМ раствор ИС- CF_3 ($\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$) на 1 час с последующей промывкой дегазированной смесью растворителей ($\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$) и сушкой в токе аргона. Однако, анализ спектров РФЭС после реакции показал наличие 0.3 ат. % иода наряду с 0.9 ат. % фтора (рисунок 2.4.13), что доказывает сорбцию соли на поверхности 2H-MoTe_2 вместо ковалентного связывания арильных групп. Кроме того, анализ спектра высокого разрешения I_{3d} выявил наличие двух компонент I_{3d} , тогда как на спектре I_{3d} исходной соли наблюдается всего одна компонента (рисунок 2.4.13С), что может быть объяснено образованием поверхностного комплекса из-за электростатического взаимодействия с поверхностью [466]. Дополнительное исследование методом измерения краевого угла смачивания воды не показало существенного изменения в свойствах поверхности (в пределах экспериментальной погрешности 2-3°) (рисунок 2.4.13D).

Таким образом, можно сделать вывод, что в результате спонтанной реакции поверхности 2H-MoTe₂ с ИС-CF₃ наблюдается лишь адсорбция молекулы на поверхности.

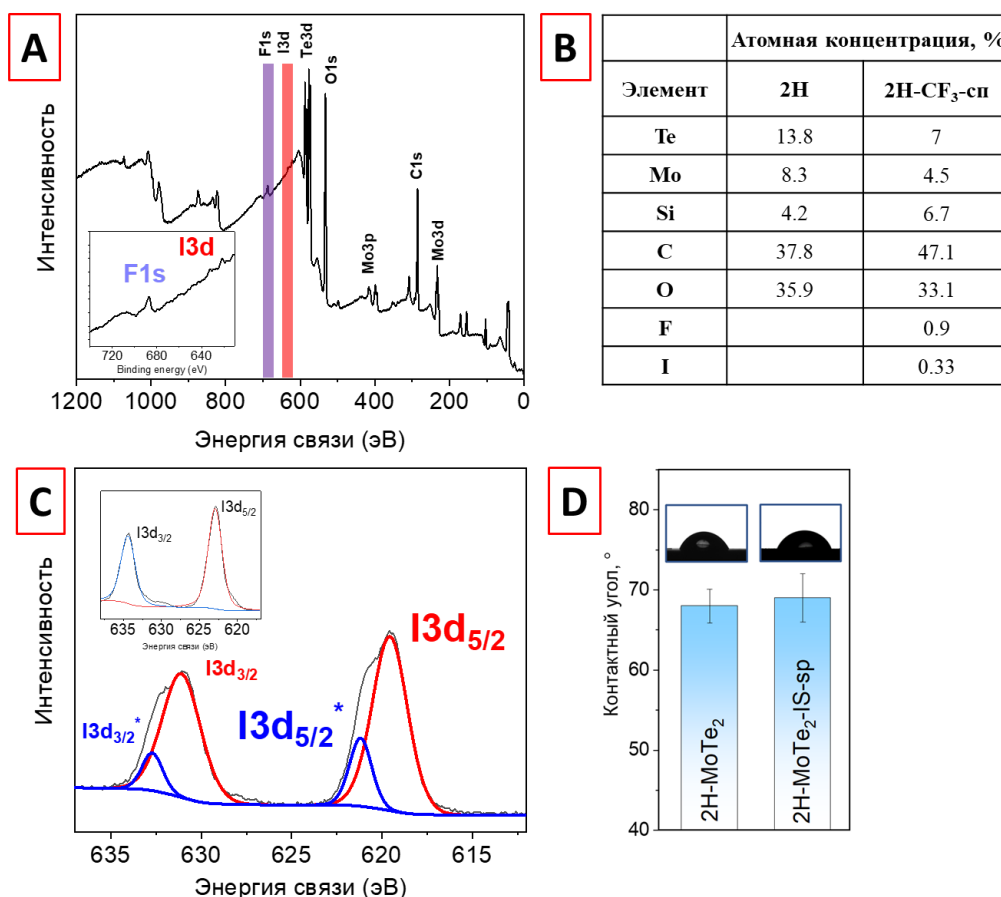


Рисунок 2.4.13 - (A) Обзорный РФЭС спектр 2H-MoTe₂ после обработки солью ИС-CF₃ (вставка – увеличенная область F_{1s} и I_{3d} регионов); (B) Элементный состав поверхности 2H-MoTe₂ до и после реакции; (C) РФЭС спектр высокого разрешения I_{3d} 2H-MoTe₂ после реакции с солью ИС-CF₃. Вставка – спектр I_{3d} исходной соли I_{3d}; (D) Угол смачивания поверхности 2H-MoTe₂ до и после реакции с солью ИС-CF₃

Наблюдаемая низкая реакционная способность ИС-CF₃ по отношению к 2H-MoTe₂ является ожидаемой, так как активация ИС проходит через расщепление связи С-И (рисунок 2.4.8), которая требует наличия дополнительного стимула (например, потенциала или облучения светом) для образования активного арильного радикала [253, 478, 482, 486, 487]. Использование света в качестве стимула можно отнести к мягким методам активации, в связи с чем данный подход получил широкое распространение для трансформаций 2D поверхностей [118, 488]. Мы предположили, что при воздействии света с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны 2H-MoTe₂ ($E_g \approx 1.1$ эВ), будет происходить генерация высокоэнергетических электрон-дырочных пар, способных инициировать разрыв связи С-И (рисунок 2.4.14) [482, 489].

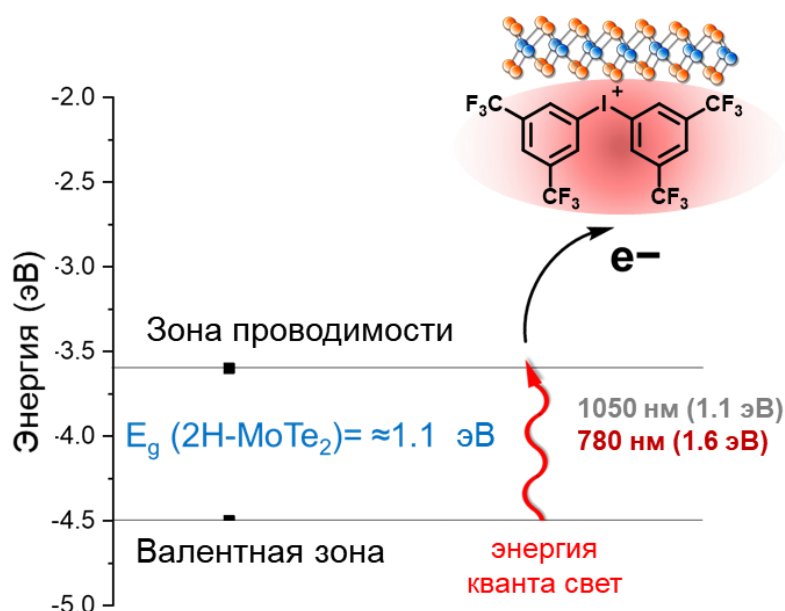


Рисунок 2.4.14 - Схема фотоиндуцированного электронного возбуждения на поверхности 2H-MoTe₂

Для проверки данной гипотезы на первом этапе нами была проведена реакция 2H-MoTe₂ с солью ИС-CF₃ при облучении светодиодом с длиной волны 1050 нм, что соответствует энергии кванта света ≈ 1.1 эВ и эквивалентно ширине запрещенной зоны 2H-MoTe₂. Анализ полученных пленок с использованием метода РФЭС показал наличие физически адсорбированного комплекса ИС-CF₃ (наличие двух составляющих на спектре I_{3d}, отсутствие компоненты CF₃ на спектре F_{1s}), как и в случае спонтанной реакции. В связи с чем, мы пришли к выводу, что энергия кванта света ≈ 1.1 эВ является недостаточной для генерации электрон-дырочных пар в высокоэнергетическом состоянии, которые бы инициировали расщепление связи С-И в ИС. Данный результат можно назвать ожидаемым учитывая многослойную структуру тонкой пленки, для которой характерна сложная зависимость энергии запрещенной зоны от количества слоев (рисунок 2.4.15) [490].

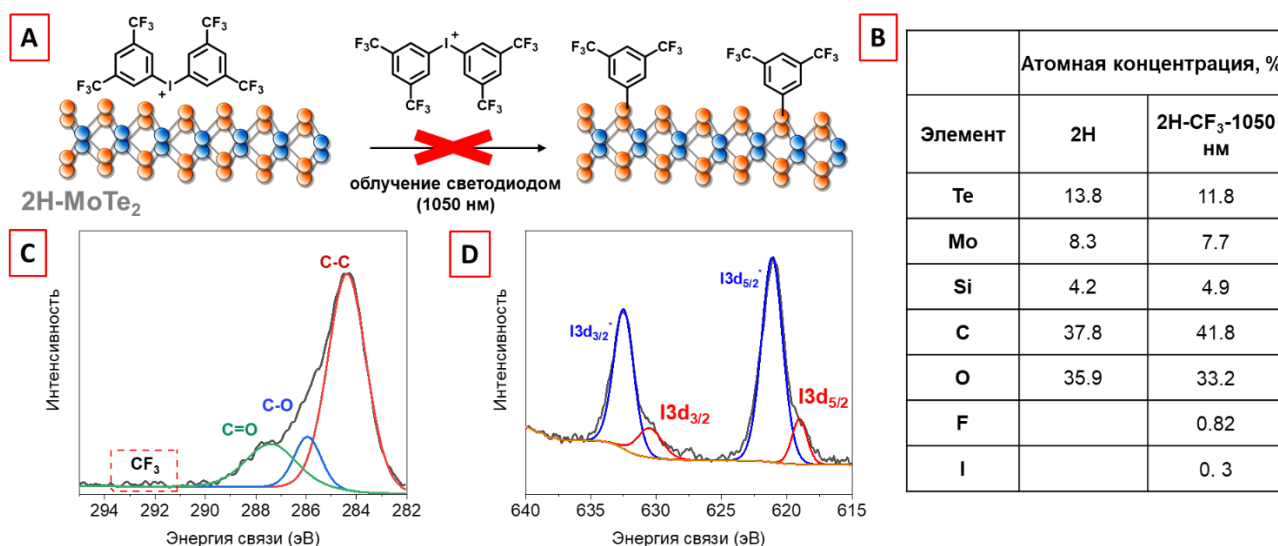


Рисунок 2.4.15 - (А) Схема взаимодействия 2H-MoTe₂ с ИС-CF₃ при облучении светодиодом 1050 нм; (В) Элементный состав поверхности 2H-MoTe₂ до и после взаимодействия с солью ИС-CF₃ при облучении светодиодом 1050 нм, рассчитанный по спектрам РФЭС; РФЭС спектры высокого разрешения (С) C_{1s} и (D) I_{3d} образца после взаимодействия с ИС-CF₃

Следующим шагом для проверки гипотезы являлось проведение реакции при облучении светодиодом с большей энергией кванта - 1.6 эВ, что соответствует длине волны 780 нм. Анализ спектров РФЭС 2H-MoTe₂-CF₃-780 нм (далее обозначенной как 2H-MoTe₂-CF₃) выявил отсутствие пиков I_{3d} и одновременно, наличие F_{1s} компоненты на ≈690 эВ с атомным содержанием 2.1 % (рисунок 2.4.16А, В, С). Кроме того, деконволюция спектров C_{1s} позволила идентифицировать компоненту C-F₃ (292.6 эВ) (рисунок 2.4.16D). Таким образом, можно сделать вывод, что энергия кванта 1.6 эВ (780 нм) является достаточной для возбуждения электронов в полупроводнике 2H-MoTe₂ для разложения соли ИС-CF₃.

Дополнительно, анализ спектров высокого разрешения Mo_{3d} и Te_{3d} до и после реакции выявил большой сдвиг пика Te-Mo (0.4 эВ) на спектре Te_{3d} по сравнению с Mo-Te (0.15 эВ) на спектре Mo_{3d}, наряду с уширением данных пиков по сравнению с исходным образцом (рисунок 2.4.16Е, F) по аналогии с 1T'-MoTe₂-CF₃. В связи с чем мы также можем предположить, что именно Te является наиболее вероятным сайтом связывания арильных радикалов с образованием новой связи Te-C, как и в случае 1T'-MoTe₂ (рисунок 2.4.16Е). Относительная степень функционализации поверхности, рассчитанная как соотношение площадей пиков A(Te-C)/A(Te_{3d}), оказалась выше, чем для 1T'-MoTe₂-CF₃ – 11.8 % против 7.3 %, соответственно.

Также, как и в случае 1T'-MoTe₂-CF₃ наблюдается снижение интенсивностей пиков, связанных с оксидами (Te-O/Mo-O), однако в случае 2H-MoTe₂-CF₃ наблюдаются повышенное содержание оксидных фаз нежели для 1T'-MoTe₂-CF₃. Данный факт может быть объяснен менее однородным распределением арильных групп на поверхности тонкой пленки 2H-MoTe₂,

зафиксированного с помощью картирования F_{1s} сигнала (688.7 эВ) на площади $1.5 \times 1.6 \text{ мм}^2$ с отклонением по сигналу $<6.6 \%$ (рисунок 2.4.16G). Таким образом, мы предположили, что трансформация поверхности 2H-MoTe_2 арильными радикалами при облучении светодиодом имеет такой же механизм, как и в случае спонтанной трансформации 1T-MoTe_2 , заключающийся в селективном расщеплении связи C-I с последующим ковалентным связыванием арильных радикалов и атомов Te.

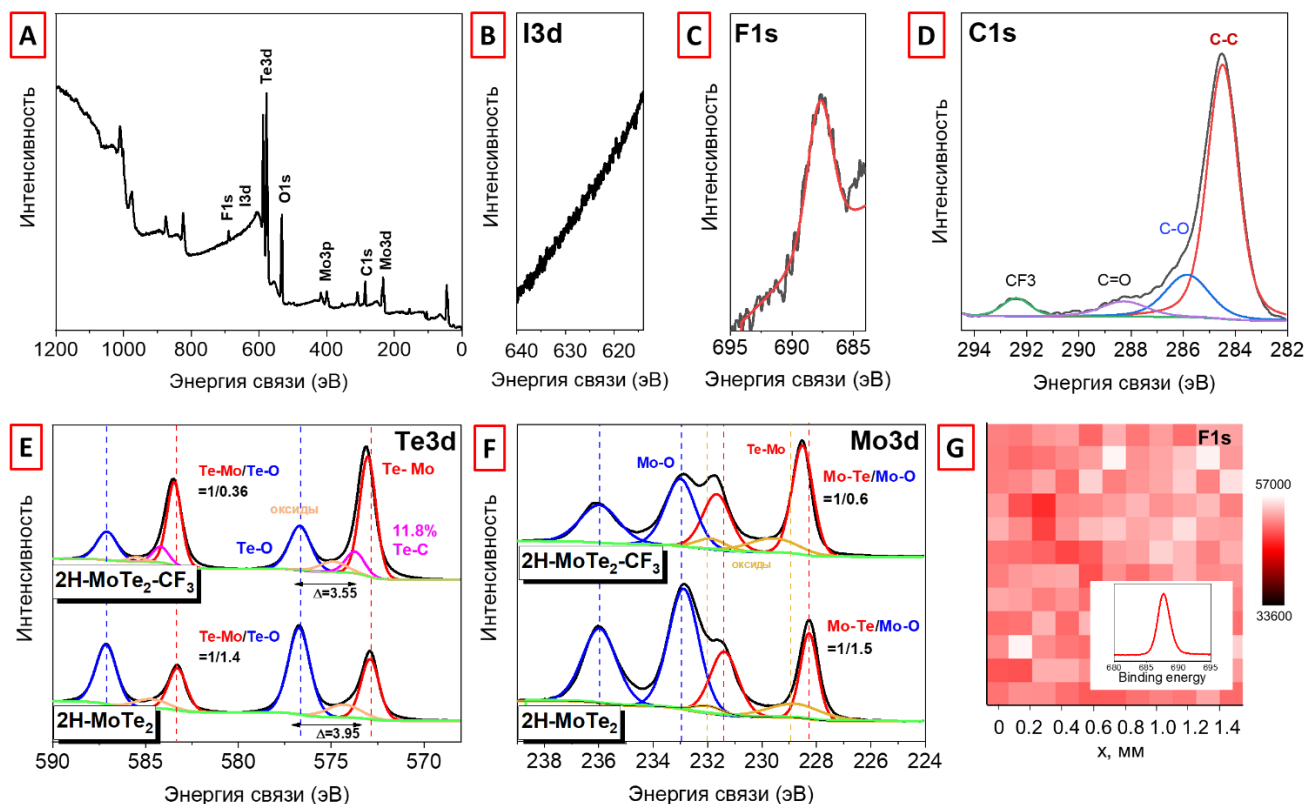


Рисунок 2.4.16 - (A) Обзорный РФЭС спектр и спектры высокого разрешения (B) I_{3d} , (C) F_{1s} , (D) C_{1s} , (E) Te_{3d} и (F) Mo_{3d} 2H-MoTe_2 после реакции с ИС- CF_3 под при облучении светодиодом 780 нм; (G) РФЭС картирование по региону F_{1s} на площади $1.5 \times 1.6 \text{ мм}^2$. Вставка показывает распределение интенсивностей пиков по региону F_{1s}

Анализ спектров КР исходных и модифицированных пленок показал гипсохромный сдвиг положения пика A_{1g} на $3 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ аналогично $1\text{T-MoTe}_2\text{-CF}_3$ (рисунок 2.4.17, таблица 2.4.3) [481]. В то же время, изменений положения или интенсивности пика E_{2g}^1 , отвечающего за плоскостные колебания, обнаружено не было (таблица 2.4.3).

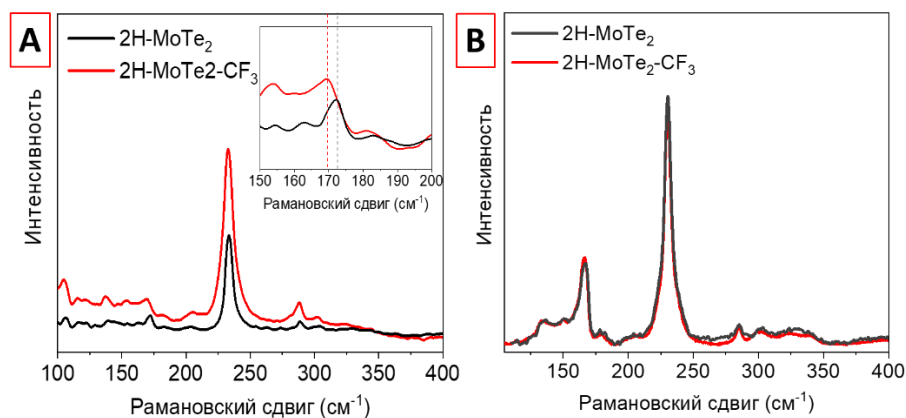


Рисунок 2.4.17 - Спектры КР тонких пленок 2H-MoTe₂ до и после реакции с ИС-CF₃ при облучении светодионом 780 нм (лазеры: (А) 532 нм и (В) 633 нм)

Таблица 2.4.3 - Положение характерных пиков КР 2H-MoTe₂ до и после реакции с ИС-CF₃ при облучении светодионом 780 нм (лазеры: 532 нм и 633 нм)

	E _{1g} , см ⁻¹		A _{1g} , см ⁻¹	
	633 нм	532 нм	633 нм	532 нм
исходный 2H-MoTe ₂	114±1	106	167.3±1	172±1
2H-MoTe ₂ -CF ₃	113±1	104.5	165.5±1	169±1

Исследования методом АСМ исходных и арилированных пленок 2H-MoTe₂ показали значительное увеличение шероховатости поверхности с 0.69±0.1 нм до 1.2±0.1 нм, что свидетельствует о неравномерном распределении групп на поверхности (рисунок 2.4.18А, В). Кроме того, изменение толщины пленки (1.6±0.5 нм по данным АСМ и 2.1±0.8 нм согласно расчетам РФЭС (рисунок 2.4.18С)) после прививки арильных фрагментов также свидетельствует о неоднородности органического привитого слоя. Наблюдаемые изменения для арилированной поверхности 2H-MoTe₂ являются более значительными по сравнению с 1T'-MoTe₂, что указывает на более толстый (или, возможно, более неоднородный) органический слой на пленках 2H-MoTe₂ по сравнению с 1T'-MoTe₂.

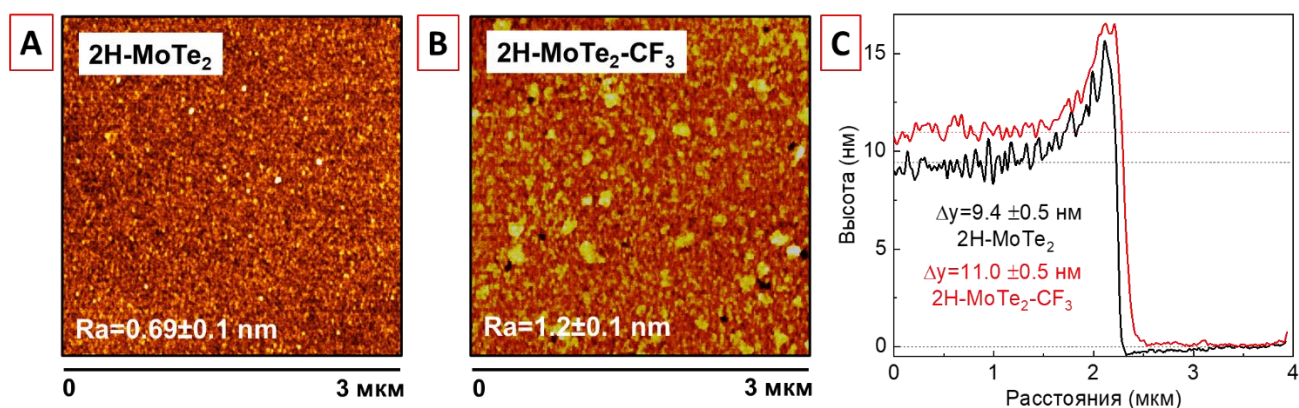


Рисунок 2.4.18 - АСМ изображения (А) 2Н-МоТе₂ и (В) 2Н-МоТе₂-CF₃-780 нм, (С) соответствующие профили толщины пленок

Результаты измерения краевого угла смачивания воды показали гидрофобный характер поверхности 2Н-МоТе₂-CF₃ после арилирования - угол смачиваемости увеличивался с 70° до 95°, что является косвенным методом подтверждения трансформации поверхности (рисунок 2.4.19А). Изменение ширины запрещенной зоны пленок 2Н-МоТе₂, рассчитанное по методу Тауца на основе полученных спектров поглощения, после реакции является незначительным (с 1.12 эВ до 1.13 эВ) (рисунок 2.4.19В). Таким образом, полупроводниковые свойства пленок сохранялись после модификации [491, 492].

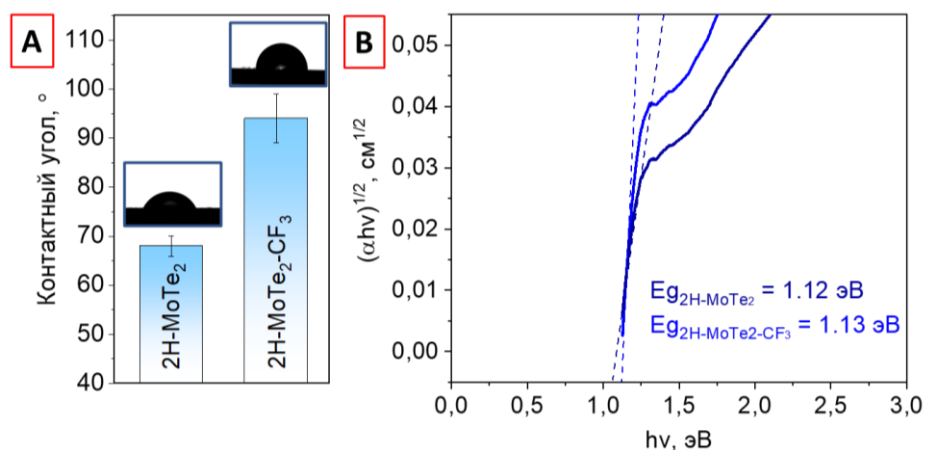


Рисунок 2.4.19 - (А) Величина контактного угла воды и (В) кривые Тауца для образцов 2Н-МоТе₂ и 2Н-МоТе₂-CF₃-780 нм

2.4.6. Стабильность арилированных пленок MoTe₂

Арилирование поверхности пленок 1Т' и 2Н-МоТе₂ группами Ar-(CF₃)₂ является одним из методов для увеличения химической стабильности пленок MoTe₂ и других 2D материалов [493, 494]. Так, на сегодняшний день известен ряд стратегий, основанный на использовании защитных покрытий, например, нитридом бора [495], графеном [496], или Al₂O₃ [497]. Простота метода

ковалентной трансформации поверхности делает данный подход особенно многообещающим. Более того, процессы модификации приводят к удалению оксидного слоя и, следовательно, они могут быть использованы для пленок, ранее подвергшихся воздействию окружающей среды.

Устойчивость к окислению исследовалась на исходных и арилированных пленках в течение 336 часов во влажном воздухе и под действием прямых солнечных лучей. Как было отмечено ранее, из-за обработки исходных пленок 1Т'- и 2Н-МоТе₂ после химического осаждения в атмосфере воздуха поверхность содержит оксиды (рисунок 2.4.4). Однако, анализ спектров высокого разрешения Мо_{3d} и Те_{3d} исходных пленок до и после 336 часов обработки выявил дальнейшую деградацию 1Т' и 2Н-МоТе₂, выражающуюся в значительном увеличении интенсивности компонент оксидов на спектрах Мо_{3d} (изменение соотношения Мо-Те/Мо-О с 1/1.5 до 1/5.3) и Те_{3d} (изменение соотношения Те-Мо/Те-О с 1/1.5 до 1/8.3) (рисунок 2.4.20А, В), что хорошо согласуется с опубликованными данными [494]. Кроме того, сообщалось, что рост оксидного слоя (Те-О, Мо-О), по-видимому, продолжается практически до полного разрушения пленки, что весьма сильно ограничивает технологическое применение моно- или двухслойных тонких пленок МоТе₂ [494].

Анализ спектров арилированных пленок 1Т'- и 2Н-МоТе₂ до и после 336 часов свидетельствует о сохранении соотношения пиков Мо-Те/ Мо-О на спектре Мо_{3d} и Те-Мо/Те-О на спектре Те_{3d} (рисунок 2.4.20А, В), что 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 МоТе₂ в различных условиях.

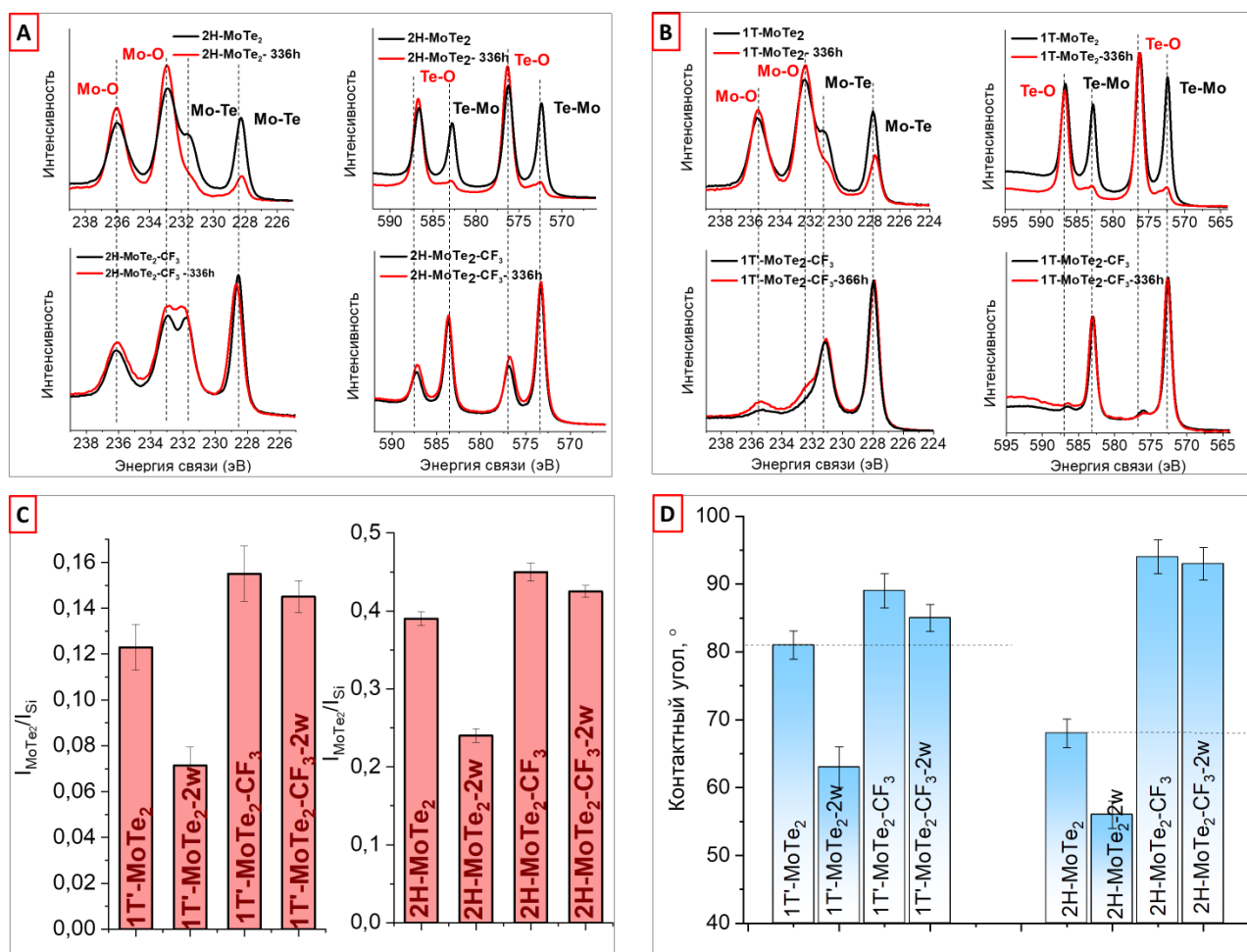


Рисунок 2.4.20 - (А, В) Анализ стабильности тонких пленок: РФЭС спектры высокого разрешения Mo_{3d} и Te_{3d} ; (С) относительная интенсивность пиков $I_{\text{MoTe}_2}/I_{\text{Si}}$ КР; (D) данные по контактному углу смачивания 2Н/1Т'- MoTe_2 и 2Н/1Т'- MoTe_2 - CF_3 до и после 336 часов на воздухе

Примечательно, что анализ спектров КР исходных пленок 1Т'- и 2Н- MoTe_2 после 336 часов на воздухе выявил наличие характеристических пиков соответствующих фаз несмотря на данные РФЭС (рисунок 2.4.20С). Данное наблюдение подтверждает низкую чувствительность КР по отношению к поверхностным оксидам. Однако, анализ деградации пленок методом КР может быть осуществлен через изменение интенсивности характерных пиков (A_{1g} (125.7 см^{-1}) для 1Т'- MoTe_2 и E_{2g} (230.1 см^{-1}) для 2Н- MoTe_2) относительно пика кремниевой подложки (520.1 см^{-1}) (рисунок 2.4.21). Согласно полученным спектрам, мы можем наблюдать кратное снижение интенсивностей характерных пиков с течением времени для исходных пленок, тогда как для арилированных пленок изменений не наблюдаются (рисунок 2.4.20С).

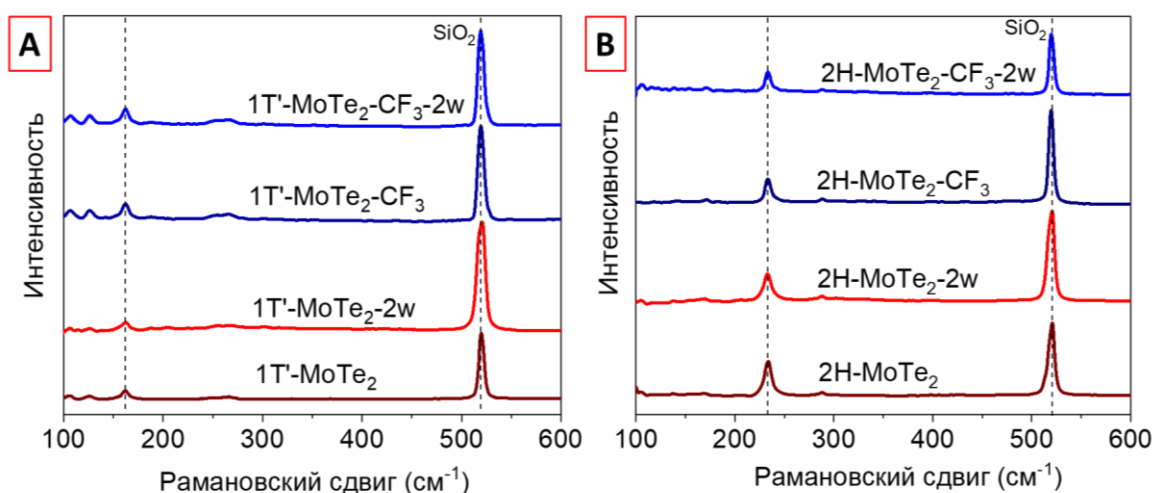


Рисунок 2.4.21 - Спектры КР исходных и арилированных пленок (А) 1Т' и (В) 2Н- МоТе₂ (лазер 532 нм)

Наконец, нами фиксировалось уменьшение контактного угла смачивания после выдерживания образцов в течение 336 часов на воздухе для исходных тонких пленок 1Т' - и 2Н-МоТе₂, тогда как для арилированных пленок значения остались неизменными (рисунок 2.4.20D). Интересно, что деградация пленок под действием влаги фиксируется визуально по внешнему виду пленок 2Н-МоТе₂ после измерения контактного угла смачивания: на поверхности исходных пленок хорошо видны следы капель воды светлого цвета (рисунок 2.4.22С). Анализ данных областей методом РФЭС показал повышенное содержание оксидных составляющих (рисунок 2.4.22А,В), тогда как для арилированной поверхности тонких пленок 2Н-МоТе₂ изменений не наблюдается.

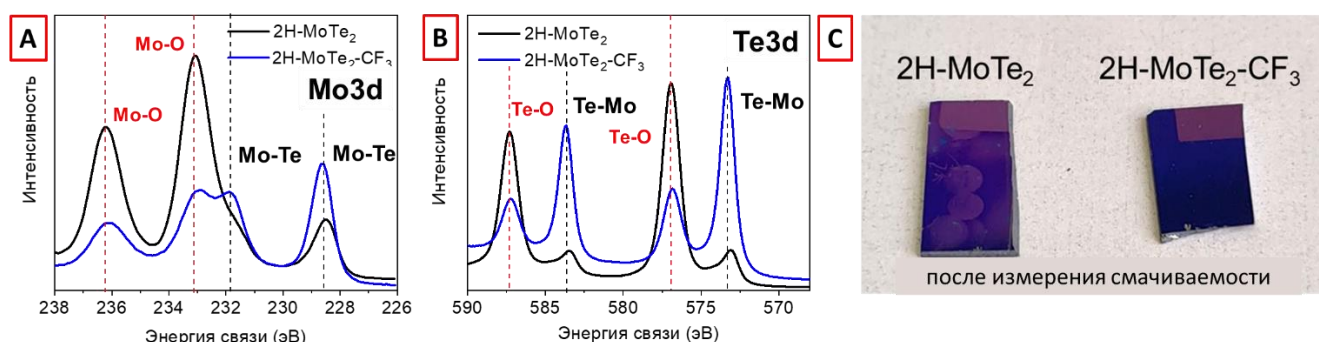


Рисунок 2.4.22 - Спектры РФЭС высокого разрешения (А) Mo_{3d} и (В) Te_{3d} образцов 2Н-МоТе₂ и 2Н-МоТе₂-CF₃ с участков нанесения капель воды; (С) Фото 2Н-МоТе₂ и 2Н-МоТе₂-CF₃ после экспериментов по смачиваемости

2.4.7. Исследование механизма арилирования поверхности тонких пленок МоТе₂

Согласно литературным данным, процесс арилирования поверхности с использованием ИС проходит в две стадии [478, 486, 487, 498]. На первом этапе происходит расщепление связи С-I

при взаимодействии ИС с поверхностью, часто под действием дополнительных стимулов (потенциал, свет, плазмон), что приводит к образованию арильного радикала и иодбензола (рисунок 2.4.23). На втором этапе, арильный радикал атакует поверхность с образованием новой связи, в то время как иодоарен удаляется растворителем.

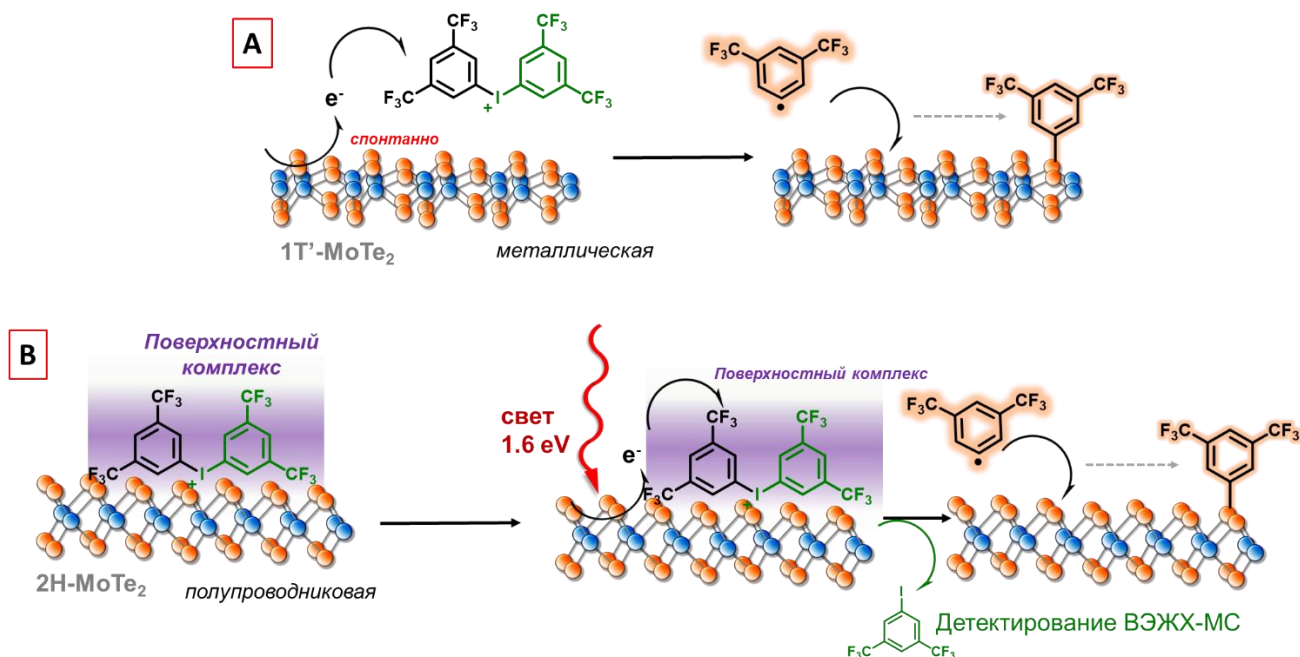


Рисунок 2.4.23 - Предполагаемый механизм арилирования поверхности тонкой пленки (А) 1Т'- и (В) 2Н-MoTe₂ с использованием ИС-CF₃

Анализ арилированных пленок различными методами физико-химического анализа (РФЭС, спектроскопия КР, АСМ, измерения контактного угла) позволил предположить, что основным фактором для разложения соли и образования арильного радикала являлся перенос электронов с поверхности MoTe₂. Данная гипотеза хорошо согласуется с описанным в литературе механизмом арилирования поверхности полупроводникового оксида индия-олова, легированного фтором [499]. Для проверки данной гипотезы мы фиксировали образование 3,5-(трифторметил)иодбензол в качестве побочного продукта реакции методом ВЭЖХ-МС. Анализ реакционной смеси после модификации методом ВЭЖХ-МС подтвердил наличие 3,5-(трифторметил)иодбензола, что является прямым доказательством радикального разложения ИС-CF₃ (рисунок 2.4.24).

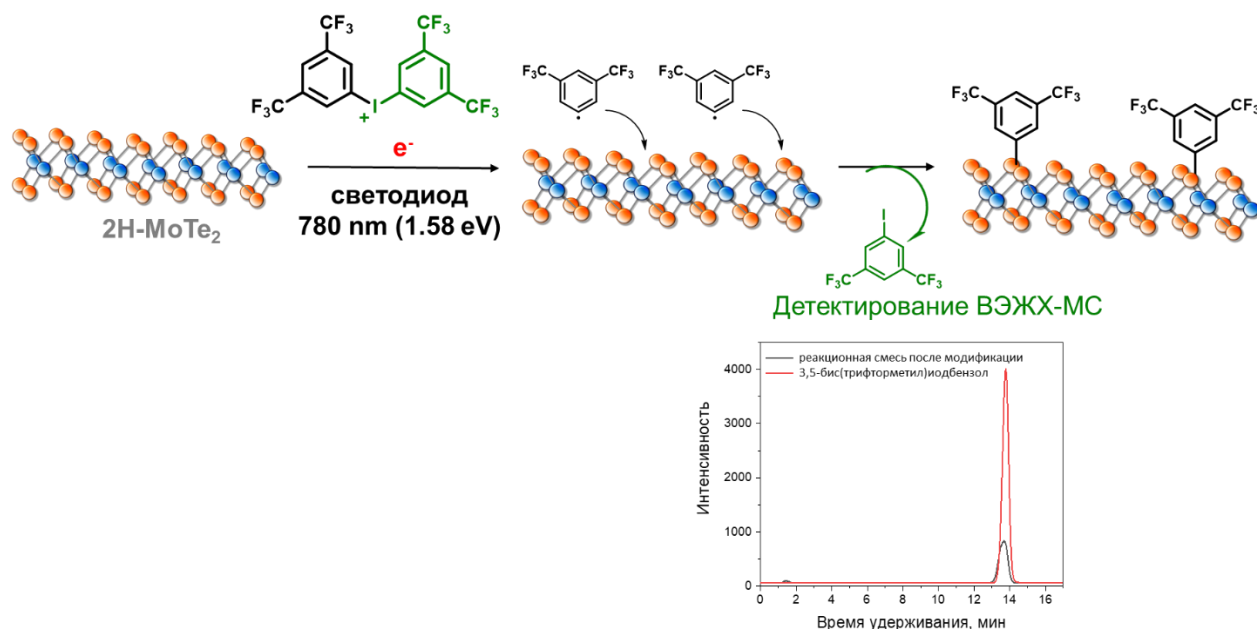


Рисунок 2.4.24 - Схема взаимодействия 2H-MoTe₂ с ИС-CF₃ под облучением светодиодом 780 нм и хроматограмма ВЭЖХ-МС

Далее, с использованием спиновой ловушки ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO)) мы провели эксперименты по терминированию реакции модификации. Если реакция протекает с образованием радикалов, то присутствие TEMPO предотвратит арилирование поверхности через захват арильных радикалов (рисунок 2.4.25). Для этого в ходе реакции в раствор ИС-CF₃ был добавлен TEMPO в эквимольном соотношении. Анализ спектров РФЭС полученных пленок показал отсутствие пика F_{1s} и компоненты CF₃ на спектре C_{1s} (рисунок 2.4.25B, C), что подтверждает выдвинутую гипотезу: в ходе реакции с участием TEMPO арильные радикалы подвергались необратимому захвату и дезактивации. Таким образом, мы подтвердили радикальный характер арилирования поверхности MoTe₂.

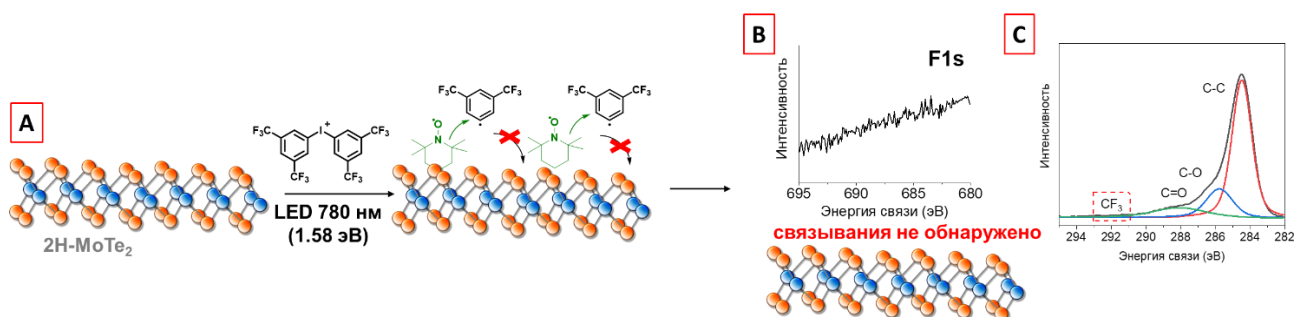


Рисунок 2.4.25 - (A) Реакция арилирования поверхности 2H-MoTe₂ в присутствии TEMPO. РФЭС спектры высокого разрешения регионов (B) F_{1s} и (C) C_{1s} 2H-MoTe₂ после реакции с ИС-CF₃

Изучение процессов арилирования поверхностей металлического 1T'-MoTe₂ и полупроводникового 2H-MoTe₂ выявило различную реакционную способность полиморфов, что

можно объяснить различием в электронной структуре. С электронной точки зрения, $1T'$ - MoTe_2 является металлом со значительным количеством делокализованных электронов [500]. Следовательно, нулевая запрещённая зона делает возможным перенос электронов к молекуле IS-CF_3 для расщепления связи C-I с последующим образованием радикалов и их спонтанному связыванию с поверхностью (рисунке 2.4.23). Однако в случае полупроводникового $2H$ - MoTe_2 , спонтанный перенос электронов невозможен из-за наличия запрещенной зоны, в связи с чем необходимо воздействие внешнего стимула (в нашем случае света). Следовательно, при взаимодействии IS-CF_3 с поверхностью $2H$ - MoTe_2 происходит образование и последующее расщепление поверхностного комплекса, которое осуществляется за счет переноса возбужденных электронов от поверхности с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны $2H$ - MoTe_2 [489]. Похожая реакционная способность выявлялась и при арилировании с использованием ДС в качестве доноров радикалов в реакциях с MoS_2 [355] и одностенными углеродными нанотрубками [501].

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Материалы

Все растворители и реагенты фирмы Sigma Aldrich использовались без предварительной очистки.

Дегазация смеси MeCN/MeOH (соотношение 1/1) осуществлялась методом замораживания-оттаивания (3 цикла) с продувкой смеси Ar в течение не менее 30 мин в каждом цикле.

Синтез 1-Ацетокси-4-фтор-1H-1λ³-бензо[d][1,2,3] - йодоксобо-рол-3-ола

1-Ацетокси-4-фтор-1H-1λ³-бензо[d][1,2,3] - йодоксобо-рол-3-ол был синтезирован согласно ранее опубликованной методике [502].

Синтез мезителен-2-флоро-1-фенилбороновая кислота-6 иод трифлат (MPB-OTf)

Мезителен-2-флоро-1-фенилбороновая кислота-6 иод трифлат был синтезирован согласно ранее опубликованной методике [415].

Синтез 2-фторбензолдiazоний тозилат (ADT-F) и 3,5-бис (трифторметил)бензолдiazоний тозилат (ДС-CF₃)

2-фторбензолдiazоний тозилат и 3,5-бис (трифторметил)бензолдiazоний тозилат были получены в соответствии с опубликованной ранее процедурой [503].

Характеризация полученных материалов

ИК спектроскопия

ИК–Фурье спектры rGO, f-RGO, MoS₂, MoS₂-arF и MoS₂-dF были записаны с использованием прибора ThermoScientific FTIR (Nicolet 8700) в интервале длин волн от 650 до 4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹ с приставкой НПВО.

ИК-Фурье спектры CDs-C2...C12 были записаны с использованием прибора ThermoScientific FTIR (Nicolet 8700) в интервале длин волн от 650 до 4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹ в режиме пропускания с использованием метода прессования таблеток. Для получения таблеток 1 мг лиофилизированных CDs-C2...C12 смешивали с 200 мг порошка KBr в агаровой ступке, смесь прессовали под нагрузкой ~7 тонн в течение 2-4 мин. В качестве фонового сигнала использовали таблетку чистого KBr.

РФЭС

Исследование рентгеновских фотоэлектронных спектров проводилось с использованием спектрометра Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA с монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K Alpha, работающим при 1486.6 эВ. Обзорные спектры регистрировались с энергией 200 эВ и разрешением 1 эВ. Для спектров высокого разрешения

энергия составляла 50 эВ, а энергетическое разрешение – 0.1 эВ. Анализируемая площадь составляла 200-400 мкм².

УФ/Вид спектроскопия

Электронные спектры углеродных квантовых точек, rGO и f-rGO регистрировались с использованием SAFAS UVmc2 двухлучевого спектрофотометра (Safas S.A., Монако) с разрешением 1 нм. Электронные спектры были записаны с использованием кварцевой кюветы (1 см) в интервале длин волн от 200 до 600 нм.

Электронные спектры диффузного отражения порошков MoS₂ и тонких пленок MoTe₂ регистрировались с использованием спектрометра Analytik Jena SPECORD250+, оборудованного интегрирующей сферой, с использованием политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве эталона. Спектры регистрировались на чистых твёрдых телах.

Флуоресцентная спектроскопия

Флуоресцентные спектры излучения были записаны в интервале волн между 220 и 800 нм с использованием спектрофотометра Xenius XC (Safas S.A., Монако) (параметры проведения измерений - CDs (30 мкг мл⁻¹, водный раствор), длина волны возбуждения - 358 нм, длина волны испускания – 448 нм, шаг - 1 нм, напряжение - 270 В, режим сканирования).

Спектроскопия КР

Спектры КР пленок MoTe₂ регистрировались с помощью рамановского микроскопа Thermo Scientific iXR (с мощностью лазера 1 мВт и длиной волны возбуждения 532 нм). Спектры были измерены 1 раз с временем накопления 40 с для каждого измерения. Спектры КР MoS₂ и пленок MoTe₂, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм (для MoS₂) и 633 нм, регистрировались с использованием конфокального рамановского микроскопа (NT-MDT Spectral Instruments, Россия) с фокусировкой с помощью 100-кратного объектива. Спектры были измерены 30 раз с временем накопления 1 с для каждого измерения.

Спектры КР порошков rGO и f-rGO регистрировались с помощью системы Horiba Jobin Yvon LabRam HR Micro-Raman при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм с фокусировкой с помощью 100-кратного объектива. Спектры были измерены 1 раз с временем накопления 10 с для каждого измерения.

Анализ размера и зарядовых характеристик методом динамического рассеяния света

Измерения размера и дзета-потенциала были осуществлены с использованием прибора Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Inc. Worcestershire, UK) с использованием раствора углеродных квантовых точек в воде с концентрацией 10 мкг мл^{-1} при pH 7.0.

АСМ

Исследования методом атомно силовой микроскопии (NT-MDT Solver Pro-M type apparatus) проводились при стандартных условиях, в полуконтактном режиме с использованием стандартного кремниевого-нитридного зонда радиусом 10 нм (NT-MDT NGS01/Au). Образец был подготовлен методом нанесения капли водного раствора квантовых точек на поверхность слюды и высушивания при 37°C .

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения осуществлялась с использованием прибора FEI TECNAI G2-20 при ускоряющем напряжении 200 кВт с разрешением $1.9 \text{ \AA}$.

Измерения контактного угла смачивания

Угол контакта с водой оценивали с помощью анализатора формы капли DSA25 (Kruss, Германия) в 10 измерениях (объем капли – 2 мкл) при комнатной температуре. Снимки были обработаны с использованием программного пакета ADVANCE (Kruss, Германия).

Определение продуктов распада ИС методом ВЭЖХ-МС

Анализ смеси проводили на ВЭЖХ Agilent 1290 Infinity II, оснащенным колонкой Zorbax Eclipse Plus C18 ($50 \text{ мм} \times 2.1 \text{ мм}$, 1.8 мкм , Agilent, США) при температуре 40°C со скоростью потока 0.3 мл мин^{-1} в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы использовался ацетонитрил (А) и 0.1% трифторуксусной кислоты в воде (В) в соотношении 1:1. Объем пробы 10 мкл.

Для тандемного масс-спектрометрического анализа (МС/МС) использовался трехквадрупольный LC/MS-спектрометр Agilent 6470 (QQQ) (Agilent Technologies, США), оснащенный электрораспылительным источником ионизации (ESI), работающий в режиме регистрации положительных ионов. Рабочие параметры были следующими: осушающий газ (азот), температура 350°C при расходе 8 л/мин^{-1} , азот для распыления давлением 40 пси, напряжение на капилляре 3500 В. Детектор MS/MS работал в режиме мониторинга множественных реакций (MRM). Оптимальными параметрами MRM-анализа были массовые переходы $341 \rightarrow 75$, напряжение фрагментатора 135 В и энергия столкновения (CE) 35 эВ.

Измерение квантового выхода

Флуоресцентный квантовый выход (QY) исходных и модифицированных CDs была определен с использованием метода наклонных кривых [504] путем сравнения интегральной интенсивности фотолуминесценции и поглощения каждого образца с эталонным. Раствор сульфат хинина (растворитель – водный раствор 0.1 М H₂SO₄; QY = 0.54) был выбран в качестве эталона. Квантовый выход был рассчитан с использованием следующего уравнения:

$$\phi_x = \phi_{st} (K_x/K_{st}) (\eta_x/\eta_{st})^2,$$

где ϕ - квантовый выход, K – наклон кривой, η - показатель преломления растворителя. Индекс “st” относится к стандарту с известным квантовым выходом (сульфат хинин), а “x” - к образцу. Чтобы свести к минимуму эффекты повторного поглощения, были использованы значения поглощения ниже 0.10 при длине волны возбуждения (350 нм). Для этих водных растворов $\eta_x/\eta_{st} = 1$. Была измерена серия концентраций эталона и образцов для получения наклонов кривых.

Расчет толщины привитых групп проводили по изменению химического состава поверхности и интенсивности сигналов, показанным в соответствующих таблицах. После арилирования поверхности наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала Те-Мо на спектрах Те_{3d} (572.48 эВ для 1Т'- и 572.8 эВ для 2Н-МоТе₂) из-за эффекта экранирования тонкими органическими слоями. Толщина органического слоя рассчитывалась по следующему уравнению:

$$I/I_0 = \exp(-d/\lambda \cdot \sin\theta) \quad (3.1),$$

где: d - толщина слоя; λ - длина свободного пробега специфического для подложки фотоэлектрона в органическом слое; θ - угол пролета пучка при анализе относительно поверхности (в нашем случае 90°), а I/I₀ - соотношение интенсивностей РФЭС пиков Те_{3d5/2} до и после арилирования.

Значение λ было выведено из эмпирической формулы, полученной Seah и Dench [505]:

$$\lambda_k = A_n/E_k^2 + B_n E_k^{1/2} \quad (3.2),$$

где E_k - кинетическая энергия фотоэлектронов в эВ, а λ_k - мг · м⁻².

Для подложки, покрытой органическими слоями, мы используем A_n = 49 и B_n = 0.11. Для источника Al K α E_k = 1486.6 эВ- ЭС, где ЭС – энергия связи Те-Мо (binding energy) на спектре Те_{3d} (что соответствует 572.48 эВ для 1Т'-МоТе₂ и 572.8эВдля 2Н-МоТе₂). Для преобразования λ_k в нм, необходимо разделить λ в мг·м⁻² на плотность органического слоя (плотность 1,3-бис(трифторметил)арил составляет 1.3 г см⁻³).

Преобразовав уравнение (3.1) в (3.2) и подставив рассчитанные значения в:

$$d = -\lambda \cdot \sin\theta \cdot \ln(I/I_0) \quad (3.3),$$

толщина органической пленки на поверхности тонких пленок составила:

$$d = 1.3 \pm 0.8 \text{ нм для } \mathbf{1T'-MoTe_2}$$

$$d = 2.1 \pm 0.9 \text{ нм для } \mathbf{2H-MoTe_2}$$

Расчет плотности привитых групп Ar-(CF₃)₂

Плотность групп Ar-(CF₃)₂ (Г, в молекулы на см⁻²) для 1T'-MoTe₂-CF₃ была рассчитана по следующей формуле:

$$\Gamma (\text{Ar}(\text{CF}_3)_2) = [(N_A \times r \times d) / M] = [(6.02 \cdot 10^{23} \text{ молекул моль}^{-1} \times 1.3 \text{ г см}^{-3} \times 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ см}) / 2.13 \cdot 10^2 \text{ г моль}^{-1}] = 4.77 \cdot 10^{14} \text{ молекул см}^{-2},$$

где N_A – число Авогадро, ρ – плотность органического слоя, d – толщина органического слоя, M – молярная масса органического слоя.

Для 2H-MoTe₂-CF₃:

$$\Gamma (\text{Ar}(\text{CF}_3)_2) = [(N_A \times r \times d) / M] = [(6.02 \cdot 10^{23} \text{ молекул моль}^{-1} \times 1.3 \text{ г см}^{-3} \times 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ см}) / 2.13 \cdot 10^2 \text{ г моль}^{-1}] = 7.71 \cdot 10^{14} \text{ молекул см}^{-2}$$

3.1 Синтез и модификация углеродных квантовых точек

Синтез углеродных квантовых точек CDs

CDs были синтезированы по опубликованной ранее методике [377]. Лимонная кислота (2.1 г) и этилендиамин (670 мкл) растворялись в Milli-Q воде (20 мл). Полученная смесь перемещалась в реакционный сосуд (30 мл) микроволнового реактора (Monowave 450, Anton-Paar). Нагрев реакционного сосуда до 200°C под действием микроволнового излучения осуществлялся в течение 2 минут, и далее температура поддерживалась на заданном уровне (200°C) в течение 5 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры (20-22°C). Полученный продукт подвергался диализу в течение 24 часов с использованием диализной мембраны (Biotech CE N°131093, размер пор 500–1000 Da).

Арилирование поверхности углеродных точек с использованием диазониевых солей (CDs-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12)

Ковалентная модификация CDs проводилась путем смешения водного раствора CDs (1 мл, 2 мг мл⁻¹) и раствора ADT-N⁺(Alk)₃ (1 мл, растворитель метанол, 12 мг мл⁻¹); раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию в течение 1 часа с последующим перемешиванием в течение 3 часов при комнатной температуре (T=20-22°C). Затем полученные продукты (CDs-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12) очищались диализом в Milli-Q воде в течение 24 часов с использованием мембраны с размером пор 3.5 кДа [94]. CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12

дополнительно очищались от нерастворимых в воде остатков соли с использованием центрифуги (8000 об/мин, 20 мин).

3.2 Модификация rGO солями MPB-OTf

Арилирование rGO солями MPB-OTf в качестве источника аринов проводилось путем смешивания rGO и MPB-OTf в смеси метилен хлористый/вода (9/1) в различных соотношениях rGO/MPB-OTf (мас./мас.): 1/0.5 (f1-rGO), 1/0.833 (f2-rGO), 1/1 (f3-rGO). Реакционная смесь подвергалась ультразвуковой обработке в течение 3 часов и, затем, перемешивалась в течение 12 асов. Полученный материал промывался с использованием центрифуги хлористым метиленом (3×), этанолом (3×), и ацетоном (3×), и высушивался при температуре 60°C.

3.3 Синтез и модификация 1T MoS₂

Синтез 1T MoS₂

Порошок 1T MoS₂ был синтезирован сольвотермальным методом по опубликованной ранее методике [445]. 1 ммоль (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O и 15 ммоль тиомочевина {n(Mo): n(S) = 7:15} растворялись в 35 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Полученный раствор перемещался в автоклав объемом 45 мл. Нагрев реакционного сосуда осуществлялся в течение 24 часов при температуре 200°C, после чего охлаждался естественным образом. Полученный продукт черного цвета промывался абсолютным этанолом и высушивался при температуре 60°C в вакууме.

Арилирование 1T/ MoS₂ с использованием MPB-OTf

Арилирование 1T MoS₂ солями MPB-OTf проводилось путем смешивания 1T MoS₂ и MPB-OTf в смеси метилен хлористый/вода (9/1 об/об) в соотношение 1/1 (моль/моль) (обозначен как 1T MoS₂-arF). Реакционная смесь подвергалась ультразвуковой обработке в течение 30 минут, затем, перемешивалась в течение 6 часов. Полученный материал промывался с использованием центрифуги хлористым метиленом (3×), этанолом (3×), и ацетоном (3×), и высушивался при температуре 60° в течение 24 часов.

Арилирование 1T MoS₂ с использованием ADT-F

Арилирование 1T MoS₂ солями ADT-F в качестве источника арильных радикалов проводилось путем смешивания 1T MoS₂ и ADT-F в смеси дегазированных MeOH/CH₃CN (1/1 об/об) в соотношение 1/1 (моль/моль) (обозначен как 1T MoS₂-dF). Реакционная смесь подвергалась ультразвуковой обработке в течение 30 минут, затем, перемешивалась в течение 3

часов. Полученный материал промывался с использованием центрифуги смеси MeOH/CH₃CN (3×), метанолом (3×), и высушивался при температуре 60° в течение 24 часов.

3.4 Синтез и модификация тонких пленок 1T' и 2H-MoTe₂

Синтез тонких пленок 1T' и 2H-MoTe₂

Подложки 300 нм SiO₂/Si (100) (Inseto) (10×10 мм²) очищались с использованием ультразвука в течение 10 мин в ацетоне, затем в изопропиловом спирте в течение еще 10 мин с последующей сушкой в токе азота. Молибден (99.95%) наносился на очищенные 300 нм подложки SiO₂/Si методом газофазного осаждения электронным пучком с использованием Plassys MEB550s (в случае синтеза 2H-MoTe₂). Осаждение происходило при вакууме 1×10⁻⁶ мбар со скоростью 0.07 нм/с при токе электронно-лучевой пушки 220 мА. Триоксид молибдена осаждали на очищенные 300 нм подложки SiO₂/Si путем термического испарения гранул MoO₃ (99,99%, Pi-Kem) в Plassys MEB400 при вакууме 2×10⁻⁶ мбар со скоростью 0.2 нм/с. Подготовленные пленки затем были преобразованы в 2H- и 1T'-MoTe₂ методом химического осаждения из газовой фазы, причем природа слоя-прекурсора была определяющей при синтезе фазы MoTe₂, согласно опубликованным ранее данным [476]. Далее подготовленные подложки прекурсоров (Mo и MoO₃) были помещены в горячую зону горизонтальной трубчатой печи Лейтона с источником FeTe₂ (30 мг), расположенным на 7 см дальше по потоку. Температура источника и подложки была установлена на уровне 630°C и 650°C, соответственно, скорость нагрева составила 5 °C/мин, время нахождения в реакторе - 4 часа перед естественным охлаждением до комнатной температуры. На протяжении всего процесса осаждения газ-носитель с содержанием 5% H₂/Ar циркулировал через камеру со скоростью 300 см³/мин. Перед началом процесса осаждения камеру вакуумировали до давления 1×10⁻² мбар и затем снова заполняли газом-носителем в течение трех циклов.

Синтез 3,5-бис(трифторметил)фенил)иодония трифторметансульфонат (ИС-CF₃)

Синтез ИС-CF₃ был осуществлен согласно опубликованной ранее процедуре [506]. NaIO₄ (3 ммоль, 0.642 г) добавляли к смеси трифторметансульфоновой кислоты (10 мл) и йода (2 ммоль, 0.508 г) в среде аргона и перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Затем реакционную смесь охлаждали на ледяной бане и по каплям добавляли 1,3-бис(трифторметил)бензол (18.2 ммоль, 2.8 мл), далее полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем к реакционной смеси добавляли лед и экстрагировали продукт этилацетатом (3×20 мл). Объединенные органические фазы высушивали над Na₂SO₄ и удаляли растворитель на ротационном испарителе. К остатку добавляли смесь гексана (10 мл) и диэтилового эфира (2 мл). Продукт отфильтровывали и промывали гексаном (3 × 10

мл). Далее продукт был высушивался в эксикаторе, выход продукта составил 62% (3.06 г). Продукт представляет собой бесцветное кристаллическое твердое вещество.

Арилирование поверхности тонких пленок 1T' и 2H-MoTe₂ с использованием ИС

Арилирование пленок 1T/2H MoTe₂ солями ИС-CF₃ проводилось путем погружения пленок в свежеприготовленный 1 mM раствор соли 3,5-бис(трифторметил)фенил)иодония (ИС-CF₃) или 3,5-бис (трифторметил)бензолдiazоний тозилат (ДС-CF₃) в течение 1 часа без перемешивания (растворители – дегазированная смесь MeOH/CH₃CN (1/1 об/об), объем - 5 мл). Далее, пленки промывались метанолом 3 раза и высушивались в атмосфере аргона.

Для эксперимента при светодиодном облучении пленки MoTe₂ погружались в свежеприготовленный 1 mM раствор соли 3,5-бис(трифторметил)фенил)иодония (ИС-CF₃) и 3,5-бис (трифторметил)бензолдiazоний тозилат (ДС-CF₃) в чашке Петри (растворители- смесь MeOH/CH₃CN (1/1 об/об), объем -5 мл). После чего чашки Петри накрывались прозрачной стеклянной крышкой. Облучение осуществлялось с использованием светодиодных источников (1050 нм, 50 МВт, Thorlab M1050L4 или 780 нм, 800 МВт, Thorlab M780LP1) на расстоянии 1 см от крышки в течение 1 часа. Далее, пленки промывались метанолом 3 раза и высушивались в атмосфере аргона.

3.5 Оценка цитотоксичности и антибактериальной активности

Анализ цитотоксичности

In vitro цитосовместимость исходных и модифицированных квантовых точек был оценена на клеточной линии фибробластов эмбрионов мышей 3T3-L1 (ATCC CL-173™ NIH/3T3) по методике стандартного протокола [507]. Анализ цитотоксичности был проведён согласно стандартному протоколу EN ISO 10993-5 с некоторыми изменениями. Dulbecco's Modified Eagle's среда (Gibco, USA), содержащая 10% телячьей сыворотки (One Shot™, Thermo Fisher Scientific, Brazil), дополненная добавкой глутамина (GlutaMAX, Gibco, USA), и пенициллин/стрептомицин с концентрацией 100 U/мл (Paneko, Russia) был использован в качестве культуральной среды. CDs были разбавлены до рабочих концентраций от 0-64 мкг мл⁻¹ (для 24 ч) и до 512 мкг мл⁻¹ (для 2 и 6 ч) в культуральной среде. Клетки были предварительно культивированы на протяжении 24 ч, и культуральную среду впоследствии заменили разведениями образцов. В качестве эталона проводили культивирование в чистой среде без образцов квантовых точек.

Для оценки цитотоксического эффекта, был использован МТТ-тест (Invitrogen Corporation) после 2, 6 и 24 ч культивирования клеток в присутствии образцов. Все тесты проводились в четырех повторениях. Величина поглощения формазана был измерена при длине волны 570 нм на приборе Multiskan™ FC Microplate Photometer – (Thermo Fisher Scientific). Dixon's Q тест был

применен для удаления внешних значений. Жизнеспособность клеток отображается как процент живых клеток, присутствующих в соответствующем образце с CDs, относительно клеток, культивируемых в чистой среде в отсутствие CDs (100% жизнеспособность).

Клеточные линии HeLa [ATCC® CCL-2™, ECACC, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France] и U-87 MG [ATCC® HTB-14™, ECACC, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France] были культивированы и поддерживались в культуральной среде Dulbecco's Modified Eagle's (DMEM, Gibco®), которая содержит 10% телячьей сыворотки (GlutaMAX, Gibco, USA) и 1% пенициллин/стрептомицин (Gibco®) в увлажненном инкубаторе при 37°C и 5% CO₂. Клетки были посеяны при плотности 10⁴ клеток/лунку в 96-луночном планшете и оставлены для роста на 24 часа перед анализом. Питательную среду была заменена свежей средой, содержащей квантовые точки. Финальные концентрации CDs, CDs-C2, CDs-C4, CDs-C9 и CDs-C12 в лунке - 12.5, 25, 50 мкг мл⁻¹. После 24 часов старая среда была удалена и клетки были трижды промыты буферным раствором. Жизнеспособность клеток была оценена методом Uptibluе (Interchim). Кратко, 100 мкл раствора резазурина (11 мкг мл⁻¹) в DMEM с 10% FBS был добавлен в каждую лунку и планшет был помещен в инкубатор на 4 часа. Величина флуоресцентной эмиссии для каждой лунки была измерена на длине 590 нм с использованием микропланшетного ридера (PHERAstar FS, BMG LABTECH GmbH, Germany). Тесты были повторены в 5ти повторях, и среднее значение поглощения «чистых» клеток принимали за 100% жизнеспособность клеток.

Оценка антибактериальной активности исходных и модифицированных CDs

Приготовление бактериальных культур

Для исследования антибактериальной активности были использованы следующие культуры – штаммы грамположительных бактерий *S. aureus* ATCC® 43300™ (Золотистый стафилококк) и грамотрицательных бактерий *E. coli* K12 MG1655 (Кишечная палочка). Одиночная колония *E. coli* или *S. aureus* с агаровой чашки LB/VNI был инокулирован на 12 часов в среде МНВ при 37°C при умеренном перемешивании. Предварительная культура был разбавлена 50-кратно и оставлена для дальнейшего роста на 3-4 часа до достижения величины оптической плотности при 600 нм (OD₆₀₀) значений 0.6-1.

Определение минимальной ингибирующей концентрации (МИК)

Предварительная культура *S. aureus* ATCC® 43300™ и *E. coli* K12 MG1655 (10⁸ КОЕ мл⁻¹) была разбавлена в соотношении 1:100 в среде МНВ (10⁶ КОЕ мл⁻¹). 50 мкл полученной суспензии (10⁶ КОЕ мл⁻¹) было добавлено в лунки планшета, содержащие раствор квантовых точек, и в контрольные лунки (рабочая концентрация суспензии бактерий - 5 × 10⁵ КОЕ мл⁻¹). Для определения МИК, различные концентрации (0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 мкг мл⁻¹) исходных и модифицированных CDs были получены серией разбавления в 96-луночном планшете.

Подготовленные бактериальные суспензии с растворами квантовых точек сразу смешения были при 37°C без перемешивания в течение 18-24 часов. МИК была определена на основе измеренной величины OD₆₀₀ с использованием микропланшетного ридера.

Наименьшая концентрация (наибольшее разведение), необходимая для остановки роста бактерий, рассматривалась как значение МИК. Все значения концентрации были проанализированы не менее трех раз, и относительное стандартное отклонение составило менее 1% [508].

Определение МИС под действием облучения светом было определено путем облучения суспензии бактерий (10⁶ КОЕ мл⁻¹) в присутствии квантовых точек с различными концентрациями в течение 20 минут облучения (удельная мощность 0.41 Вт см⁻²).

Анализ активности по отношению к биопленкам

Рост и количественное определение биопленок

Штаммы бактерий *S. aureus* и *E. coli* были культивированы в среде TSB при 37°C в течение 3-4 часов для достижения середины логарифмического роста бактерий (OD₆₀₀ 0.5-0.6). Клетки были осаждены центрифугированием (5000 g, 5 мин, 20°C) и далее дважды промыты с использованием калий-фосфатного буфера (PPB; 100 mM, pH 7). Концентрация бактериальной суспензии была доведена до 10⁸ КОЕ мл⁻¹ в PPB (OD 600 нм = 0.1) или 10⁹ КОЕ мл⁻¹ в PPB (OD 600 нм = 1). Рост биопленок был осуществлен в 24-луночной планшете (NuncloTM) (поверхность - полистирол (PS)): 1 мл культуральной суспензии (10⁷ КОЕ мл⁻¹) был помещен в лунку и инкубирован при 20°C в течение 2 часов (*S. aureus*) и 3 часов (*E. coli*) для адгезии бактерий на поверхность. После этого лунки промывали раствором PPB, чтобы удалить слабо прикрепленные клетки. Каждая лунка была покрыта 2 мл среды TSB и инкубирована при 37°C в течение 72 часов (*S. aureus*) и 120 часов (*E. coli*) (среда менялась каждые 24 часа). Выращенные биопленки осторожно промывали (3-4 раза) раствором PPB для удаления любых слабо адгезированных бактерий для последующих экспериментов [408, 509].

Рост и образование биопленок были оценены с использованием следующих методов: (1) окрашивание клеток красителем кристаллический фиолетовый; (2) получение снимков биопленок с использованием светлопольного микроскопа; (3) окрашивание набором live/dead.

(1) Эксперименты по окрашиванию красителем кристаллическим фиолетовым: биопленки фиксировали 200 мкл метанола в течение 15 мин, окрашивали 200 мкл раствора CV (0,1 мас.%) в течение 10 мин и промывали раствором PBS (3×) для удаления несвязанного красителя и сушили в течение 15 мин. Затем окрашенные биопленки растворяли 200 мкл л этанола в течение 15 мин, и биомассу биопленки каждого образца определяли количественно путем измерения поглощения при 570 нм с использованием микропланшетного ридера (CYT5MV, Biotek). Каждый

образец был протестирован в трех повторях, и были проведены три независимых эксперимента. Была проведена та же процедура для 3 контрольных лунок без бактерий. Масса биопленки рассчитана по следующей формуле:

$$\text{Масса биопленки} = \frac{OD_{570nm} (\text{образец})}{OD_{570nm} (\text{контроль})} \times 100 \% \quad (3.4)$$

(2) получение снимков биопленок с использованием светлопольного микроскопа;

(3) окрашивание набором live/dead: для исследования состояния бактерий в биопленках был проведен анализ окрашивания живых/мертвых бактерий с использованием набора LIVE/DEAD BacLight viability, содержащего зеленый флуоресцентный краситель SYTO 9 (волна возбуждения = 488 нм) и красный-флуоресцентный краситель нуклеиновых кислот йодид пропидия (propidium iodide) - PI (волна возбуждения = 552 нм). Культивированная среда была заменена раствором PBS, содержащий красители SYTO 9 и PI и (1 мкл+ 1 мкл на 1 мл PBS), которые способны окрашивать живые бактерии в зеленый и мертвые бактерии в красный цвет, соответственно. Эксперименты по окрашиванию живых/мертвых клеток проводились в соответствии с инструкциями производителя. После окрашивания, были получены флуоресцентные изображения биопленок с использованием микроскопа (Multi-mode reader, CYT5MV, Biotek) с 20-кратным увеличением объектива и соответствующими фильтрами возбуждения и эмиссии (469-35/525-39 нм для SYTOTM 9 и 586-15/647-57 нм для PI).

Анализ и оценка разрушения (травления) биопленок

Полученные биопленки штаммов бактерий *S. aureus* и *E. Coli* были инкубированы в растворе CDs-C9 (1 мл, PBS среда, концентрации - 0, 16, 32, 48, 64, 128, 256 мкг мл⁻¹) в течение 2/6 часов в последующим промыванием раствором PPB (3-4×) для удаления разрушившихся биопленок.

Количественная и качественная оценка обработанных биопленок:

(1) Для качественной оценки разрушения биопленок, обработанные и необработанные биопленки были покрыты раствором TSB примерно на 6-8 ч для роста бактерий при 37 ° C (контроль OD₆₀₀ ~0.3-0.4). Рост бактерий в каждой биопленке измеряли с помощью считывателя микропланшетов при поглощении 600 нм [510].

(2) Для исследования состояния бактерий в обработанных/необработанных биопленках был проведен анализ окрашивания live/dead (метод описан ранее).

(3) Для оценки биомассы обработанных/необработанных биопленок было проведено CV окрашивание (метод описан ранее).

(4) Метод подсчета колоний: после промывки PPB биопленка была тщательно перемещена для образования суспензии бактерий, которые через несколько шагов разбавления

были распределены на агаровые чаши (агар ВНИ для *S. aureus* и агар LB для *E. coli*). После инкубации при 37°C в течение 18 ч колонии (колониобразующие единицы (CFU)), образовавшиеся на чашах, были подсчитаны.

Исследования механизма активности

Образование активных форм кислорода квантовыми точками

Для изучения процесса образования внутриклеточных активных форм кислорода (АФК) при взаимодействии CDs с бактериями был использован 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина диацетат (DCFH-DA) [511]. Одна колония с агаровой чаши была перемещена в среду TSB (3 мл) с последующим инкубированием суспензии при 35°C, 200 об/мин (Labnet 211DS) до достижения фазы экспоненциального роста ($OD_{600}=0.5-1.0$; GeneQuant pro, Amersham Biosciences). Суспензия бактерий была окрашена 10 мкМ DCFH-DA (DMCO) в течение 30 минут и далее промыта с использованием раствора PBS (pH 7.4; Gibco®) (центрифугированием - 3500 g for 5 мин; Eppendorf 5804). После этого, бактерии были подвергнуты воздействию CDs (PBS, 64 мкг мл⁻¹) в течение 30 минут. Клетки, окрашенные DCFH-DA, использовались в качестве отрицательного контроля, а 1% H₂O₂ - положительным контролем. Интенсивность флуоресценции была измерена в 96-луночной планшете с использованием Cytation™ 5 Cell Imaging Multi-Mode Reader (BioTek Instruments SAS, France) при длинах волн возбуждения/эмиссии - 485-20/528-57 нм.

Исследование взаимодействия CDs с бактериями

Бактериальная суспензия *E. coli* или *S. aureus* ($\approx 10^9$ КОЕ мл⁻¹, 1.0 мл) была отцентрифугирована (RCF 3000 g, 10 мин, 25°C) и промыта дважды с использованием натрий - фосфатного буфера (PBS, pH 7.4). Аликвоты *S. aureus* и *E. coli* (10^7 КОЕ мл⁻¹) были подвергнуты воздействию CDs (128 мкг мл⁻¹) в течение 15 минут с последующей промывкой (PBS, pH = 7.4). Далее были получены флуоресцентные изображения бактерий после взаимодействия с CDs на микроскопе (Multi-mode reader, CYT5MV, Biotek) с 20-кратным увеличением объектива и соответствующими фильтрами возбуждения и эмиссии (469-35/525-39 нм).

Окрашивание системы бактерий набором live/dead после взаимодействия с квантовыми точками

Бактериальная суспензия *E. coli* или *S. aureus* ($\approx 10^9$ КОЕ мл⁻¹, 1.0 мл) была отцентрифугирована (RCF 3000 g, 10 мин, 25°C) и промыта дважды с использованием натрий - фосфатного буфера (PBS, pH 7.4). Аликвоты *S. aureus* и *E. coli* (10^7 КОЕ мл⁻¹) были подвергнуты воздействию CDs (концентрации CDs, CDs-C2 и CDs-C4 - 256 мкг мл⁻¹ для двух штаммов; CDs-C9 - 16 мкг мл⁻¹ для *S. aureus* и 32 мкг мл⁻¹ для *E. coli*; CDs-C12 - 128 мкг мл⁻¹ для *S. aureus* и 256 мкг мл⁻¹ для *E. coli*) в течение 4 часов. После 4 часов бактериальные суспензии были окрашены

красителями SYTO 9 и PI в течение 15 минут с последующей промывкой (PBS, pH = 7.4) для удаления избытков красителей. После этого, состояние бактерий после взаимодействия с CDs было зафиксировано с помощью флуоресцентных изображений на микроскопе (Multi-mode reader, Cyt5MV, Biotek) с 20-кратным увеличением объектива и соответствующими фильтрами возбуждения и эмиссии (469-35/525-39 нм для SYTO 9 и 586-15/647-57 нм для PI).

Характеризация морфологии бактерий ПЭМ

Бактериальная суспензия *E. coli* или *S. aureus* ($\approx 10^9$ КОЕ мл⁻¹, 1.0 мл) была отцентрифугирована (RCF 3000 г, 10 мин, 25°C) и промыта дважды с использованием натрий-фосфатного буфера (PBS, pH 7.4). Аликвоты *S. aureus* и *E. coli* (10^7 КОЕ мл⁻¹) были смешаны с CDs и CDs-C9 (концентрации CDs - 256 мкг мл⁻¹ для двух штаммов; CDs-C9 - 16 мкг мл⁻¹ для *S. aureus* и 32 мкг мл⁻¹ для *E. coli* в PBS (pH 7.4)) в течение 4 часов с последующей промывкой. Образцы были тщательно нанесены на Cu сетки с углеродным покрытием с последующей фиксацией 2.5% раствором глутарового альдегида и промывкой PBS (pH 7.4). Затем образцы были высушены при комнатной температуре в течение 1 часа и проанализированы с помощью ПЭМ.

Статистический Анализ. Использовался односторонний ANOVA-тест множественных сравнений Даннетта с одной объединенной дисперсией с уровнем достоверности 95%. Данные были проанализированы с помощью GraphPad Prism (версия 9.3.0) путем сравнения между обработанными и необработанными группами. Значения P, равные 0.05, считались достоверно отличающимися от контрольных.

3.6 Исследование электрохимических свойств rGO, f-rGO

Электрохимические свойства образцов изучались в классической трехэлектродной ячейку в 2 М КОН с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА), режима гальваностатического заряда-разряда и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) с использованием электрохимической рабочей станции (Autolab, Methrom). В качестве противоэлектрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода сравнения - каломельный электрод. Рабочие электроды изготавливались нанесением рабочей массы rGO (f-rGO) и поливинилиденфторида (9/1 мас./мас.) на углеродную подложку (carbon paper).

Кривые циклической вольтамперометрии регистрировались в окне потенциала от -0.7 В до +0.3 В при различных скоростях развертки (от 10 до 100 мВ с⁻¹). Гальваностатические кривые заряда-разряда записывались при плотностях тока от 0.1 до 10 А г⁻¹. Электрохимическая импедансная спектроскопия была проведена в диапазоне частот от 100 кГц до 0.01 Гц.

Удельная емкость, полученная при измерениях гальваностатических кривых заряда-разряда, рассчитывается в соответствии с уравнением (3.5):

$$C = \frac{I}{m} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (3.5),$$

где C – удельная емкость материала (Ф г^{-1}), I – ток зарядки/разрядки (А г^{-1}) и Δt – время зарядки/разрядки в заданном окне потенциала (с).

Для изготовления симметричного суперконденсатора использовали два электрода f2-rGO и сепаратор, состоящий из фильтровальной бумаги, пропитанной 2 М КОН в течение 30 мин.

Плотность энергии (E , $\text{Вт} \cdot \text{ч кг}^{-1}$) рассчитывается в соответствии с уравнением (3.6):

$$E = \frac{0.5 \cdot C \cdot \Delta V}{3600} \quad (3.6),$$

где C – удельная емкость симметричного суперконденсатора (Ф г^{-1}) и ΔV – окно потенциала (В).

Плотность мощности (P , Вт кг^{-1}) рассчитывается в соответствии с уравнением (3.7):

$$P = \frac{E \cdot 3600}{\Delta t} \quad (3.7),$$

где E – плотность энергии ($\text{Вт} \cdot \text{ч кг}^{-1}$), Δt – время зарядки/разрядки в заданном окне потенциала (с).

3.7 Исследование электрохимических свойств 1Т MoS₂, 1Т MoS₂-arF и 1Т MoS₂-dF

Электрокаталитическая активность исходных и арилированных порошков 1Т MoS₂ оценивалась в реакции выделения водорода в 3-х электродной ячейке в растворе 0.5 М H₂SO₄ с помощью вольтамперометрии с линейной разверткой. В качестве противоэлектрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – каломельный (Hg/Hg₂Cl₂), в качестве рабочего электрод использовался стеклоуглерод с нанесенным материалом.

Кривые вольтамперометрии с линейной разверткой регистрировались в окне потенциала от 0 В до -0.4 В (vs RHE) при скорости развертки 5 мВ с⁻¹. Гальваностатические кривые заряда-разряда записывались при плотностях тока от 0.1 до 10 А г⁻¹. Электрохимическая импедансная спектроскопия была проведена в диапазоне частот от 100 кГц до 0.1 Гц при потенциале -0.260 В.

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 эксфолиированного 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.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ГПМ – графеноподобные материалы;
- ДПМ – дихалькогениды переходных металлов;
- ОФГ -органические функциональные группы;
- ДС – диазониевые соли;
- ИС – иодониевые соли;
- CDs – углеродные квантовые точки;
- ADT -арендиазоний тозилаты;
- ТАА – тетраалкиламмонийные группы;
- гGO – восстановленная форма оксида графена;
- МРВ-OTf - мезителен-2-флоро-1-фенилбороновая кислота-6 иод трифлат;
- ИС-CF₃ -3,5-бис(трифторметил)фенил)иодония;
- ДС-CF₃ - 3,5-бис (трифторметил)бензолдiazоний тозилат;
- ТЕМРО - 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил;
- NMP – N-метил-2-пирролидон;
- СА - лимонная кислота;
- РЕI – полиэтиленмин;
- DCFH-DA - 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина диацетата;
- РРВ - калий-фосфатный буфер;
- Ar-(CF₃)₂ - 3,5-(трифторметил)фенильные группы;
- CVD - метод химического осаждения из паровой фазы;
- ИК - инфракрасная спектроскопия;
- РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- УФ-Вид – ультрафиолетовая/видимая спектрофотометрия;
- ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА - рентгеновский фазовый анализ;
- ВЭЖХ-МС - Высокоэффективная жидкостная хроматография с масс детектором;
- АСМ - атомно-силовая микроскопия;
- QY - флуоресцентный квантовый выход;
- МИК - минимальная ингибирующая концентрация;
- МТТ-тест - колориметрический тест с использованием 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид;
- HeLa – клеточная линия раковых клеток, полученных из раковой опухоли шейки матки;
- U-87 MG – клеточная линия глиобластомы человека;
- Активные формы кислорода – АФК;

ЦВА - циклическая вольтамперометрия;

LSV - вольтамперометрия с линейной разверткой (соответствующие кривые – вольтамперограммы);

RHE – обратимый водородный электрод;

SD (CO) - стандартное отклонение;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wieszczycka K. Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials / K. Wieszczycka, K. Staszak, M. J. Woźniak-Budych, J. Litowczenko, B. M. Maciejewska, S. Jurga // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – Т. 436 – 213846с.
2. Nayak L. Surface Modification/Functionalization of Carbon Materials by Different Techniques: An Overview , 2019. – 65–98с.
3. Jawed A. Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review / A. Jawed, V. Saxena, L. M. Pandey // *J. Water Process Eng.* – 2020. – Т. 33 – 101009с.
4. Liu D. Tailoring the Structure of Carbon Nanomaterials toward High-End Energy Applications / D. Liu, K. Ni, J. Ye, J. Xie, Y. Zhu, L. Song // *Adv. Mater.* – 2018. – Т. 30 – № 48 – 1802104с.
5. Jiang X. Assembly and application advancement of organic-functionalized graphene-based materials: A review / X. Jiang, G. Ruan, Y. Huang, Z. Chen, H. Yuan, F. Du // *J. Sep. Sci.* – 2020. – Т. 43 – № 8 – 1544–1557с.
6. Georgakilas V. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures / V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril // *Chem. Rev.* – 2015. – Т. 115 – № 11 – 4744–4822с.
7. Yin X. Recent developments in 2D transition metal dichalcogenides: phase transition and applications of the (quasi-)metallic phases / X. Yin, C. S. Tang, Y. Zheng, J. Gao, J. Wu, H. Zhang, M. Chhowalla, W. Chen, A. T. S. Wee // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – Т. 50 – № 18 – 10087–10115с.
8. Zhu Y. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff // *Adv. Mater.* – 2010. – Т. 22 – № 35 – 3906–3924с.
9. Nasir S. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications / S. Nasir, M. Hussein, Z. Zainal, N. Yusof // *Materials* – 2018. – Т. 11 – № 2 – 295с.
10. Wu N. Review on the electromagnetic interference shielding properties of carbon based materials and their novel composites: Recent progress, challenges and prospects / N. Wu, Q. Hu, R. Wei, X. Mai, N. Naik, D. Pan, Z. Guo, Z. Shi // *Carbon* – 2021. – Т. 176 – 88–105с.
11. Huang H. The Chemistry and Promising Applications of Graphene and Porous Graphene Materials / H. Huang, H. Shi, P. Das, J. Qin, Y. Li, X. Wang, F. Su, P. Wen, S. Li, P. Lu, F. Liu, Y. Li, Y. Zhang, Y. Wang, Z. Wu, H. Cheng // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – Т. 30 – № 41 – 1909035с.
12. Gusain R. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification / R. Gusain, N. Kumar, S. S. Ray // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – Т. 405 – 213111с.
13. Bottari G. Chemical functionalization and characterization of graphene-based materials / G. Bottari, M. Á. Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodríguez-Pérez, D. M. Guldi, A. Hirsch, N. Martín, F. D'Souza, T. Torres // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Т. 46 – № 15 – 4464–4500с.

14. Shabbir M. Recent progress in graphenes: synthesis, covalent functionalization and environmental applications / M. Shabbir, Z. A. Raza, T. H. Shah, M. R. Tariq // *J. Nanostructure Chem.* – 2022. – T. 12 – № 6 – 1033–1051c.
15. Guo S. Controlling covalent chemistry on graphene oxide / S. Guo, S. Garaj, A. Bianco, C. Ménard-Moyon // *Nat. Rev. Phys.* – 2022. – T. 4 – № 4 – 247–262c.
16. Kumar R. Recent advances in the synthesis and modification of carbon-based 2D materials for application in energy conversion and storage / R. Kumar, E. Joanni, R. K. Singh, D. P. Singh, S. A. Moshkalev // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2018. – T. 67 – 115–157c.
17. Yang T. Graphene-Based Materials for Flexible Lithium–Sulfur Batteries / T. Yang, J. Xia, Z. Piao, L. Yang, S. Zhang, Y. Xing, G. Zhou // *ACS Nano* – 2021. – T. 15 – № 9 – 13901–13923c.
18. Gu J. Recent Progress in Superhydrophilic Carbon-Based Composite Membranes for Oil/Water Emulsion Separation / J. Gu, L. Ji, P. Xiao, C. Zhang, J. Li, L. Yan, T. Chen // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – T. 13 – № 31 – 36679–36696c.
19. Chhowalla M. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang // *Nat. Chem.* – 2013. – T. 5 – № 4 – 263–275c.
20. Wang H. Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures / H. Wang, C. Li, P. Fang, Z. Zhang, J. Z. Zhang // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – T. 47 – № 16 – 6101–6127c.
21. Liu H. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility / H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye // *ACS Nano* – 2014. – T. 8 – № 4 – 4033–4041c.
22. Kim K.K. Synthesis of hexagonal boron nitride heterostructures for 2D van der Waals electronics / K. K. Kim, H. S. Lee, Y. H. Lee // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – T. 47 – № 16 – 6342–6369c.
23. Lei J.-C. Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications / J.-C. Lei, X. Zhang, Z. Zhou // *Front. Phys.* – 2015. – T. 10 – № 3 – 276–286c.
24. Zhan X. MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications / X. Zhan, C. Si, J. Zhou, Z. Sun // *Nanoscale Horizons* – 2020. – T. 5 – № 2 – 235–258c.
25. Novoselov K.S. 2D materials and van der Waals heterostructures / K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto // *Science* – 2016. – T. 353 – № 6298.
26. Shi E. Two-dimensional halide perovskite nanomaterials and heterostructures / E. Shi, Y. Gao, B. P. Finkenauer, A. Akriti, A. H. Coffey, L. Dou // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – T. 47 – № 16 – 6046–6072c.
27. Zhao M. Two-dimensional metal–organic framework nanosheets: synthesis and applications / M. Zhao, Y. Huang, Y. Peng, Z. Huang, Q. Ma, H. Zhang // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – T. 47 – № 16 – 6267–6295c.
28. Duong D.L. van der Waals Layered Materials: Opportunities and Challenges / D. L. Duong, S. J.

Yun, Y. H. Lee // ACS Nano – 2017. – T. 11 – № 12 – 11803–11830c.

29. Majidi L. New Class of Electrocatalysts Based on 2D Transition Metal Dichalcogenides in Ionic Liquid / L. Majidi, P. Yasaei, R. E. Warburton, S. Fuladi, J. Cavin, X. Hu, Z. Hemmat, S. B. Cho, P. Abbasi, M. Vörös, L. Cheng, B. Sayahpour, I. L. Bolotin, P. Zapol, J. Greeley, R. F. Klie, R. Mishra, F. Khalili-Araghi, L. A. Curtiss, A. Salehi-Khojin // Adv. Mater. – 2019. – T. 31 – № 4 – 1804453c.

30. Lin L. Engineered 2D Transition Metal Dichalcogenides—A Vision of Viable Hydrogen Evolution Reaction Catalysis / L. Lin, P. Sherrell, Y. Liu, W. Lei, S. Zhang, H. Zhang, G. G. Wallace, J. Chen // Adv. Energy Mater. – 2020. – T. 10 – № 16 – 1903870c.

31. Kirubasankar B. Atomic and structural modifications of two-dimensional transition metal dichalcogenides for various advanced applications / B. Kirubasankar, Y. S. Won, L. A. Adofo, S. H. Choi, S. M. Kim, K. K. Kim // Chem. Sci. – 2022. – T. 13 – № 26 – 7707–7738c.

32. Huang Y.L. The organic–2D transition metal dichalcogenide heterointerface / Y. L. Huang, Y. J. Zheng, Z. Song, D. Chi, A. T. S. Wee, S. Y. Quek // Chem. Soc. Rev. – 2018. – T. 47 – № 9 – 3241–3264c.

33. Bertolazzi S. Molecular chemistry approaches for tuning the properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides / S. Bertolazzi, M. Gobbi, Y. Zhao, C. Backes, P. Samorì // Chem. Soc. Rev. – 2018. – T. 47 – № 17 – 6845–6888c.

34. Joshi D.J. Surface modifications and analytical applications of graphene oxide: A review / D. J. Joshi, J. R. Koduru, N. I. Malek, C. M. Hussain, S. K. Kailasa // TrAC Trends Anal. Chem. – 2021. – T. 144 – 116448c.

35. Kaur R. Antibacterial surface design – Contact kill / R. Kaur, S. Liu // Prog. Surf. Sci. – 2016. – T. 91 – № 3 – 136–153c.

36. Kenry Biocompatibility and Nanotoxicity of Layered Two-Dimensional Nanomaterials / Kenry, C. T. Lim // ChemNanoMat – 2017. – T. 3 – № 1 – 5–16c.

37. Chu Z. Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials / Z. Chu, Y. Feng, S. Seeger // Angew. Chemie Int. Ed. – 2015. – T. 54 – № 8 – 2328–2338c.

38. Lim J.Y. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review / J. Y. Lim, N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, S. Nizamuddin, M. Khalid, Inamuddin // J. Ind. Eng. Chem. – 2018. – T. 66 – 29–44c.

39. Ali S. Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination / S. Ali, S. A. U. Rehman, H.-Y. Luan, M. U. Farid, H. Huang // Sci. Total Environ. – 2019. – T. 646 – 1126–1139c.

40. Thirugnanasambandan T. Functionalization on Sensing Surfaces for Efficient Biomolecular Capturing Elsevier, 2019. – 51–94c.

41. Xu J. Nanocomposites of graphene and graphene oxides: Synthesis, molecular functionalization and

- application in electrochemical sensors and biosensors. A review / J. Xu, Y. Wang, S. Hu // *Microchim. Acta* – 2017. – T. 184 – № 1 – 1–44c.
42. Benzigar M.R. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications / M. R. Benzigar, S. N. Talapaneni, S. Joseph, K. Ramadass, G. Singh, J. Scaranto, U. Ravon, K. Al-Bahily, A. Vinu // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – T. 47 – № 8 – 2680–2721c.
43. Chen D. Surface chemical-functionalization of ultrathin two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis / D. Chen, Y. Zou, S. Wang // *Mater. Today Energy* – 2019. – T. 12 – 250–268c.
44. Sagadevan S. Functionalized graphene-based nanocomposites for smart optoelectronic applications / S. Sagadevan, M. M. Shahid, Z. Yiqiang, W.-C. Oh, T. Soga, J. Anita Lett, S. F. Alshahateet, I. Fatimah, A. Waqar, S. Paiman, M. R. Johan // *Nanotechnol. Rev.* – 2021. – T. 10 – № 1 – 605–635c.
45. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature* – 1991. – T. 354 – № 6348 – 56–58c.
46. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // *Nature* – 1993. – T. 363 – № 6430 – 603–605c.
47. Novoselov K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science* (80-.). – 2004. – T. 306 – № 5696 – 666–669c.
48. XIII. On the atomic weight of graphite / // *Philos. Trans. R. Soc. London* – 1859. – T. 149 – 249–259c.
49. Dreyer D.R. Harnessing the chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer, A. D. Todd, C. W. Bielawski // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – T. 43 – № 15 – 5288c.
50. Hummers W.S. Preparation of Graphitic Oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – T. 80 – № 6 – 1339–1339c.
51. Munuera J.M. Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes / J. M. Munuera, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, M. Ayán-Varela, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // *Nanoscale* – 2016. – T. 8 – № 5 – 2982–2998c.
52. Mazov I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova, A. I. Stadnichenko, A. V. Ishchenko, A. I. Romanenko, E. N. Tkachev, O. B. Anikeeva // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – T. 258 – № 17 – 6272–6280c.
53. Hu X. Effects of particle size and pH value on the hydrophilicity of graphene oxide / X. Hu, Y. Yu, W. Hou, J. Zhou, L. Song // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – T. 273 – 118–121c.
54. Kim J. Two Dimensional Soft Material: New Faces of Graphene Oxide / J. Kim, L. J. Cote, J. Huang // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – T. 45 – № 8 – 1356–1364c.
55. Ray S.C. Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Elsevier, 2015. – 39–55c.

56. Osorio A.G. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ —Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media / A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, C. P. Bergmann // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – T. 255 – № 5 – 2485–2489c.
57. Yu W. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review / W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie // *RSC Adv.* – 2020. – T. 10 – № 26 – 15328–15345c.
58. Chen D. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // *Chem. Rev.* – 2012. – T. 112 – № 11 – 6027–6053c.
59. Guo Z. Surface Functionalization of Graphene-Based Materials: Biological Behavior, Toxicology, and Safe-By-Design Aspects / Z. Guo, S. Chakraborty, F. A. Monikh, D. Varsou, A. J. Chetwynd, A. Afantitis, I. Lynch, P. Zhang // *Adv. Biol.* – 2021. – T. 5 – № 9 – 2100637c.
60. Farjadian F. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review / F. Farjadian, S. Abbaspour, M. A. A. Sadatlu, S. Mirkiani, A. Ghasemi, M. Hoseini-Ghahfarokhi, N. Mozaffari, M. Karimi, M. R. Hamblin // *ChemistrySelect* – 2020. – T. 5 – № 33 – 10200–10219c.
61. Boehm H.P. Thin carbon leaves / H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann // *Z Naturforsch* – 1962. – T. 17 – 150–153c.
62. Yan Y. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications / Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. Bin Yang, B. Liu, Y. Yang // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – T. 44 – № 10 – 3295–3346c.
63. Ferreira F.V. Functionalization of Carbon Nanotube and Applications, 2016. – 31–61c.
64. Balasubramanian K. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes / K. Balasubramanian, M. Burghard // *Small* – 2005. – T. 1 – № 2 – 180–192c.
65. Phua J.L. Functionalized carbon black in epoxy composites: effect of single- and dual-matrix systems / J. L. Phua, P. L. Teh, C. K. Yeoh, C. H. Voon // *Polym. Bull.* – 2022. – T. 79 – № 7 – 5437–5455c.
66. He H. Carbon black functionalized with hyperbranched polymers: synthesis, characterization, and application in reversible CO_2 capture / H. He, M. Zhong, D. Konkolewicz, K. Yacatto, T. Rappold, G. Sugar, N. E. David, K. Matyjaszewski // *J. Mater. Chem. A* – 2013. – T. 1 – № 23 – 6810c.
67. Arrigo R. Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination / R. Arrigo, M. Hävecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, E. P. J. Parrott, J. A. Zeitler, L. F. Gladden, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. S. Su // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – T. 132 – № 28 – 9616–9630c.
68. Yang S. Insights into the Oxidation Mechanism of sp^2 – sp^3 Hybrid Carbon Materials: Preparation of a Water-Soluble 2D Porous Conductive Network and Detectable Molecule Separation / S. Yang, Y. Yang, P. He, G. Wang, G. Ding, X. Xie // *Langmuir* – 2017. – T. 33 – № 4 – 913–919c.
69. Wang S. The role of sp^2 / sp^3 hybrid carbon regulation in the nonlinear optical properties of graphene

- oxide materials / S. Wang, Y. Dong, C. He, Y. Gao, N. Jia, Z. Chen, W. Song // RSC Adv. – 2017. – T. 7 – № 84 – 53643–53652c.
70. Galande C. Science and Engineering of Graphene Oxide / C. Galande, W. Gao, A. Mathkar, A. M. Dattelbaum, T. N. Narayanan, A. D. Mohite, P. M. Ajayan // Part. Part. Syst. Charact. – 2014. – T. 31 – № 6 – 619–638c.
71. Singh M. Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp^2/sp^3 fraction / M. Singh, A. Yadav, S. Kumar, P. Agarwal // Appl. Surf. Sci. – 2015. – T. 326 – 236–242c.
72. Delamar M. Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts / M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – T. 114 – № 14 – 5883–5884c.
73. Chehimi M.M. Aryl diazonium salts: new coupling agents in polymer and surface science / M. M. Chehimi – John Wiley & Sons, 2012.
74. Mahouche-Chergui S. Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces / S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. Chehimi // Chem. Soc. Rev. – 2011. – T. 40 – № 7 – 4143c.
75. Mohamed A.A. Functionalization of nanomaterials with aryl diazonium salts / A. A. Mohamed, Z. Salmi, S. A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier, M. M. Chehimi // Adv. Colloid Interface Sci. – 2015. – T. 225 – № July – 16–36c.
76. Pinson J. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts / J. Pinson, F. Podvorica // Chem. Soc. Rev. – 2005. – T. 34 – № 5 – 429c.
77. Aryl Diazonium Salts and Related Compounds // под ред. М.М. Chehimi, J. Pinson, F. Mousli. – Cham: Springer International Publishing, 2022.
78. Gautier C. A post-functionalization toolbox for diazonium (electro)-grafted surfaces: review of the coupling methods / C. Gautier, I. López, T. Breton // Mater. Adv. – 2021. – T. 2 – № 9 – 2773–2810c.
79. Masheter A.T. A facile method of modifying graphite powder with aminophenyl groups in bulk quantities / A. T. Masheter, G. G. Wildgoose, A. Crossley, J. H. Jones, R. G. Compton // J. Mater. Chem. – 2007. – T. 17 – № 29 – 3008c.
80. Liu G. The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer / G. Liu, J. Liu, T. Böcking, P. K. Eggers, J. J. Gooding // Chem. Phys. – 2005. – T. 319 – № 1–3 – 136–146c.
81. Huang P. Diazonium Functionalized Graphene: Microstructure, Electric, and Magnetic Properties / P. Huang, L. Jing, H. Zhu, X. Gao // Acc. Chem. Res. – 2013. – T. 46 – № 1 – 43–52c.
82. Toupin M. Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt / M. Toupin, D. Bélanger // J. Phys. Chem. C – 2007. – T. 111 – № 14 – 5394–5401c.

83. Lyskawa J. Chemical modifications of carbon powders with aminophenyl and cyanophenyl groups and a study of their reactivity / J. Lyskawa, A. Grondein, D. Bélanger // *Carbon* – 2010. – T. 48 – № 4 – 1271–1278c.
84. Luo P. Aryl-modified graphene quantum dots with enhanced photoluminescence and improved pH tolerance / P. Luo, Z. Ji, C. Li, G. Shi // *Nanoscale* – 2013. – T. 5 – № 16 – 7361c.
85. Hwang E. Chemically modulated graphene quantum dot for tuning the photoluminescence as novel sensory probe / E. Hwang, H. M. Hwang, Y. Shin, Y. Yoon, H. Lee, J. Yang, S. Bak, H. Lee // *Sci. Rep.* – 2016. – T. 6 – № 1 – 39448c.
86. Pagona G. Aryl diazonium functionalization of carbon nanohorns / G. Pagona, N. Karousis, N. Tagmatarchis // *Carbon* – 2008. – T. 46 – № 4 – 604–610c.
87. Peng X. Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces / X. Peng, S. S. Wong // *Adv. Mater.* – 2009. – T. 21 – № 6 – 625–642c.
88. Bensghaïer A. The Molecular and Macromolecular Level of Carbon Nanotube Modification Via Diazonium Chemistry: Emphasis on the 2010s Years / A. Bensghaïer, F. Mousli, A. Lamouri, P. S. Postnikov, M. M. Chehimi // *Chem. Africa* – 2020. – T. 3 – № 3 – 535–569c.
89. Andrieux C.P. The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple / C. P. Andrieux, J. Pinson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – T. 125 – № 48 – 14801–14806c.
90. Kariuki J.K. Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes / J. K. Kariuki, M. T. McDermott // *Langmuir* – 1999. – T. 15 – № 19 – 6534–6540c.
91. Kariuki J.K. Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts / J. K. Kariuki, M. T. McDermott // *Langmuir* – 2001. – T. 17 – № 19 – 5947–5951c.
92. Combellas C. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy Characterization of the Covalent Bonding between a Carbon Surface and Aryl Groups / C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica // *Langmuir* – 2005. – T. 21 – № 1 – 280–286c.
93. Tavakkoli Z. New insight into the electrochemical reduction of different aryldiazonium salts in aqueous solutions / Z. Tavakkoli, H. Goljani, H. Sepehrmansourie, D. Nematollahi, M. A. Zolfigol // *RSC Adv.* – 2021. – T. 11 – № 42 – 25811–25815c.
94. Guselnikova O. Surface modification of Au and Ag plasmonic thin films via diazonium chemistry: Evaluation of structure and properties / O. Guselnikova, P. Postnikov, R. Elashnikov, M. Trusova, Y. Kalachyova, M. Libansky, J. Barek, Z. Kolska, V. Švorčík, O. Lyutakov // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2017. – T. 516 – 274–285c.
95. Menanteau T. Electrografting *via* Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism / T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A. J. Downard, T. Breton // *J. Phys. Chem. C* – 2016. – T. 120 – № 8 – 4423–4429c.
96. Tahara K. Steric and Electronic Effects of Electrochemically Generated Aryl Radicals on Grafting

- of the Graphite Surface / K. Tahara, Y. Kubo, B. Lindner, S. Hashimoto, S. Hirose, A. Brown, B. Hirsch, L. Daukiya, S. De Feyter, Y. Tobe // *Langmuir* – 2019. – T. 35 – № 6 – 2089–2098c.
97. Do Y.-J. Manipulating Electron Transfer between Single-Walled Carbon Nanotubes and Diazonium Salts for High Purity Separation by Electronic Type / Y.-J. Do, J.-H. Lee, H. Choi, J.-H. Han, C.-H. Chung, M.-G. Jeong, M. S. Strano, W.-J. Kim // *Chem. Mater.* – 2012. – T. 24 – № 21 – 4146–4151c.
98. Schmidt G. Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences / G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J.-P. Bourgoin, P. Chenevier // *Chem. - A Eur. J.* – 2009. – T. 15 – № 9 – 2101–2110c.
99. Lehr J. Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups to Planar Glassy Carbon Substrates: Evidence for Two Mechanisms / J. Lehr, B. E. Williamson, A. J. Downard // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – T. 115 – № 14 – 6629–6634c.
100. Paulus G.L.C. Covalent Electron Transfer Chemistry of Graphene with Diazonium Salts / G. L. C. Paulus, Q. H. Wang, M. S. Strano // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – T. 46 – № 1 – 160–170c.
101. Osseonon B.D. Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite / B. D. Osseonon, D. Bélanger // *Carbon* – 2017. – T. 111 – 83–93c.
102. Pan Y. Fabrication, Characterization, and Optoelectronic Properties of Layer-by-Layer Films Based on Terpyridine-Modified MWCNTs and Ruthenium(III) Ions / Y. Pan, B. Tong, J. Shi, W. Zhao, J. Shen, J. Zhi, Y. Dong // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – T. 114 – № 17 – 8040–8047c.
103. Matrab T. Atom transfer radical polymerization (ATRP) initiated by aryl diazonium salts: a new route for surface modification of multiwalled carbon nanotubes by tethered polymer chains / T. Matrab, J. Chancelon, M. M. L'hermite, J.-N. Rouzaud, G. Deniau, J.-P. Boudou, M. M. Chehimi, M. Delamar // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2006. – T. 287 – № 1–3 – 217–221c.
104. Mammeri F. Carbon nanotube–poly(methyl methacrylate) hybrid films: Preparation using diazonium salt chemistry and mechanical properties / F. Mammeri, J. Teyssandier, C. Darche-Dugaret, S. Debacker, E. Le Bourhis, M. M. Chehimi // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – T. 433 – 115–122c.
105. Polsky R. Electrically addressable diazonium-functionalized antibodies for multianalyte electrochemical sensor applications / R. Polsky, J. C. Harper, D. R. Wheeler, S. M. Dirk, D. C. Arango, S. M. Brozik // *Biosens. Bioelectron.* – 2008. – T. 23 – № 6 – 757–764c.
106. Qi M. Decoration of Reduced Graphene Oxide Nanosheets with Aryldiazonium Salts and Gold Nanoparticles toward a Label-Free Amperometric Immunosensor for Detecting Cytokine Tumor Necrosis Factor- α in Live Cells / M. Qi, Y. Zhang, C. Cao, M. Zhang, S. Liu, G. Liu // *Anal. Chem.* – 2016. – T. 88 – № 19 – 9614–9621c.
107. Yáñez-Sedeño P. Integrated Affinity Biosensing Platforms on Screen-Printed Electrodes Electrografted with Diazonium Salts / P. Yáñez-Sedeño, S. Campuzano, J. M. Pingarrón // *Sensors* –

2018. – T. 18 – № 2 – 675c.

108. Li D. Surface functionalization of nanomaterials by aryl diazonium salts for biomedical sciences / D. Li, Y. Luo, D. Onidas, L. He, M. Jin, F. Gazeau, J. Pinson, C. Mangeney // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2021. – T. 294 – 102479c.

109. Hetemi D. Grafting of Diazonium Salts on Surfaces: Application to Biosensors / D. Hetemi, V. Noël, J. Pinson // *Biosensors* – 2020. – T. 10 – № 1 – 4c.

110. Martin C. Chemical Coupling of Carbon Nanotubes and Silicon Nanoparticles for Improved Negative Electrode Performance in Lithium-Ion Batteries / C. Martin, O. Crosnier, R. Retoux, D. Bélanger, D. M. Schleich, T. Brousse // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – T. 21 – № 18 – 3524–3530c.

111. Ramirez-Castro C. Electrochemical Performance of Carbon/MnO₂ Nanocomposites Prepared via Molecular Bridging as Supercapacitor Electrode Materials / C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, L. Athouël, R. Retoux, D. Bélanger, T. Brousse // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – T. 162 – № 5 – A5179–A5184c.

112. Bhakta A.K. Differently substituted aniline functionalized MWCNTs to anchor oxides of Bi and Ni nanoparticles / A. K. Bhakta, S. Kumari, S. Hussain, S. Detriche, J. Delhalle, Z. Mekhalif // *J. Nanostructure Chem.* – 2019. – T. 9 – № 4 – 299–314c.

113. Arias de Fuentes O. Highly-Ordered Covalent Anchoring of Carbon Nanotubes on Electrode Surfaces by Diazonium Salt Reactions / O. Arias de Fuentes, T. Ferri, M. Frascioni, V. Paolini, R. Santucci // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2011. – T. 50 – № 15 – 3457–3461c.

114. Dong X. The electrical properties of graphene modified by bromophenyl groups derived from a diazonium compound / X. Dong, Q. Long, A. Wei, W. Zhang, L.-J. Li, P. Chen, W. Huang // *Carbon* – 2012. – T. 50 – № 4 – 1517–1522c.

115. Vase K.H. Immobilization of Aryl and Alkynyl Groups onto Glassy Carbon Surfaces by Electrochemical Reduction of Iodonium Salts / K. H. Vase, A. H. Holm, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *Langmuir* – 2005. – T. 21 – № 18 – 8085–8089c.

116. Vase K.H. Covalent Grafting of Glassy Carbon Electrodes with Diaryliodonium Salts: New Aspects / K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *Langmuir* – 2007. – T. 23 – № 7 – 3786–3793c.

117. He M. Covalent Functionalization of Carbon Nanomaterials with Iodonium Salts / M. He, T. M. Swager // *Chem. Mater.* – 2016. – T. 28 – № 23 – 8542–8549c.

118. Guselnikova O. Chemical modification of gold surface via UV-generated aryl radicals derived 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyliodonium salt / O. Guselnikova, E. Miliutina, R. Elashnikov, V. Burtsev, M. M. Chehimi, V. Svorcik, M. Yusubov, O. Lyutakov, P. Postnikov // *Prog. Org. Coatings* – 2019. – T. 136 – 105211c.

119. Guselnikova O. Iodonium Salts as Reagents for Surface Modification: From Preparation to Reactivity in Surface-Assisted Transformations, 2022. – 79–96c.

120. Druenen M. van Covalent Functionalization of Few-Layer Black Phosphorus Using Iodonium Salts and Comparison to Diazonium Modified Black Phosphorus / M. van Druenen, F. Davitt, T. Collins, C. Glynn, C. O'Dwyer, J. D. Holmes, G. Collins // *Chem. Mater.* – 2018. – T. 30 – № 14 – 4667–4674c.
121. Koefoed L. On the Kinetic and Thermodynamic Properties of Aryl Radicals Using Electrochemical and Theoretical Approaches / L. Koefoed, K. H. Vase, J. H. Stenlid, T. Brinck, Y. Yoshimura, H. Lund, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *ChemElectroChem* – 2017. – T. 4 – № 12 – 3212–3221c.
122. Florini N. Electrochemically assisted grafting of asymmetric alkynyl(aryl)iodonium salts on glassy carbon with focus on the alkynyl/aryl grafting ratio / N. Florini, M. Michelazzi, F. Parenti, A. Mucci, M. Sola, C. Baratti, V. De Renzi, K. Daasbjerg, S. U. Pedersen, C. Fontanesi // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – T. 710 – 41–47c.
123. Chan C.K. Electrochemically Driven Covalent Functionalization of Graphene from Fluorinated Aryl Iodonium Salts / C. K. Chan, T. E. Beechem, T. Ohta, M. T. Brumbach, D. R. Wheeler, K. J. Stevenson // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – T. 117 – № 23 – 12038–12044c.
124. Gearba R.I. Atomically Resolved Elucidation of the Electrochemical Covalent Molecular Grafting Mechanism of Single Layer Graphene / R. I. Gearba, M. Kim, K. M. Mueller, P. A. Veneman, K. Lee, B. J. Holliday, C. K. Chan, J. R. Chelikowsky, E. Tutuc, K. J. Stevenson // *Adv. Mater. Interfaces* – 2016. – T. 3 – № 16 – 1600196c.
125. Weissmann M. Modification of Carbon Substrates by Aryl and Alkynyl Iodonium Salt Reduction / M. Weissmann, S. Baranton, C. Coutanceau // *Langmuir* – 2010. – T. 26 – № 18 – 15002–15009c.
126. Hof F. Novel λ 3 -Iodane-Based Functionalization of Synthetic Carbon Allotropes (SCAs)-Common Concepts and Quantification of the Degree of Addition / F. Hof, R. A. Schäfer, C. Weiss, F. Hauke, A. Hirsch // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – T. 20 – № 50 – 16644–16651c.
127. Malmos K. General Approach for Monolayer Formation of Covalently Attached Aryl Groups Through Electrografting of Arylhydrazines / K. Malmos, J. Iruthayaraj, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – T. 131 – № 39 – 13926–13927c.
128. Malmos K. Grafting of Thin Organic Films by Electrooxidation of Arylhydrazines / K. Malmos, J. Iruthayaraj, R. Ogaki, P. Kingshott, F. Besenbacher, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – T. 115 – № 27 – 13343–13352c.
129. Kongsfelt M. Combining Aryltriazenes and Electrogenerated Acids To Create Well-Defined Aryl-Tethered Films and Patterns on Surfaces / M. Kongsfelt, J. Vinther, K. Malmos, M. Ceccato, K. Torbensen, C. S. Knudsen, K. V. Gothelf, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – T. 133 – № 11 – 3788–3791c.
130. Vinther J. On Electrogenerated Acid-Facilitated Electrografting of Aryltriazenes to Create Well-Defined Aryl-Tethered Films / J. Vinther, J. Iruthayaraj, K. Gothelf, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *Langmuir* – 2013. – T. 29 – № 17 – 5181–5189c.

131. Vase K.H. Electrochemical Surface Derivatization of Glassy Carbon by the Reduction of Triaryl- and Alkyldiphenylsulfonium Salts / K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *Langmuir* – 2008. – T. 24 – № 1 – 182–188c.
132. Vanhorenbeke B. Radical Addition of Xanthates on Carbon Nanotubes as an Efficient Covalent Functionalization Method / B. Vanhorenbeke, C. Vriamont, F. Pennetreau, M. Devillers, O. Riant, S. Hermans // *Chem. - A Eur. J.* – 2013. – T. 19 – № 3 – 852–856c.
133. Pennetreau F. One-Step Double Covalent Functionalization of Reduced Graphene Oxide with Xanthates and Peroxides / F. Pennetreau, O. Riant, S. Hermans // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – T. 20 – № 46 – 15009–15012c.
134. Holzinger M. Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes This work was supported by the European Union under the 5th Framework Research Training Network 1999, HPRNT 1999-00011 FUNCARS. / M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2001. – T. 40 – № 21 – 4002c.
135. Holzinger M. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with (R-)Oxycarbonyl Nitrenes / M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – T. 125 – № 28 – 8566–8580c.
136. Liu L.-H. Derivitization of Pristine Graphene with Well-Defined Chemical Functionalities / L.-H. Liu, M. M. Lerner, M. Yan // *Nano Lett.* – 2010. – T. 10 – № 9 – 3754–3756c.
137. Hu H. Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene / H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, R. C. Haddon // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – T. 125 – № 48 – 14893–14900c.
138. Chua C.K. Introducing dichlorocarbene in graphene / C. K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera // *Chem. Commun.* – 2012. – T. 48 – № 43 – 5376c.
139. Zhong X. Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene / X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma // *Chem. Commun.* – 2010. – T. 46 – № 39 – 7340–7342c.
140. Tagmatarchis N. Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions / N. Tagmatarchis, M. Prato // *J. Mater. Chem.* – 2004. – T. 14 – № 4 – 437c.
141. Georgakilas V. Organic functionalisation of graphenes / V. Georgakilas, A. B. Bourlinos, R. Zboril, T. A. Steriotis, P. Dallas, A. K. Stubos, C. Trapalis // *Chem. Commun.* – 2010. – T. 46 – № 10 – 1766c.
142. Dickinson R.G. THE CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENITE / R. G. Dickinson, L. Pauling // *J. Am. Chem. Soc.* – 1923. – T. 45 – № 6 – 1466–1471c.
143. Physical properties of layer structures : optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide / // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* – 1963. – T. 273 – № 1352 – 69–83c.
144. Joensen P. Single-layer MoS₂ / P. Joensen, R. F. Frindt, S. R. Morrison // *Mater. Res. Bull.* – 1986.

– T. 21 – № 4 – 457–461c.

145. Tenne R. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide / R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes // *Nature* – 1992. – T. 360 – № 6403 – 444–446c.

146. Feldman Y. High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS₂ Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes / Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne // *Science* (80-.). – 1995. – T. 267 – № 5195 – 222–225c.

147. Zhang Q. Intercalation and exfoliation chemistries of transition metal dichalcogenides / Q. Zhang, L. Mei, X. Cao, Y. Tang, Z. Zeng // *J. Mater. Chem. A* – 2020. – T. 8 – № 31 – 15417–15444c.

148. Manzeli S. 2D transition metal dichalcogenides / S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – T. 2 – № 8 – 17033c.

149. Choi W. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications / W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, Y. H. Lee // *Mater. Today* – 2017. – T. 20 – № 3 – 116–130c.

150. Tuxen A. Size Threshold in the Dibenzothiophene Adsorption on MoS₂ Nanoclusters / A. Tuxen, J. Kibsgaard, H. Gøbel, E. Lægsgaard, H. Topsøe, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher // *ACS Nano* – 2010. – T. 4 – № 8 – 4677–4682c.

151. Chou S.S. Ligand Conjugation of Chemically Exfoliated MoS₂ / S. S. Chou, M. De, J. Kim, S. Byun, C. Dykstra, J. Yu, J. Huang, V. P. Dravid // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – T. 135 – № 12 – 4584–4587c.

152. Liu T. Drug Delivery with PEGylated MoS₂ Nano-sheets for Combined Photothermal and Chemotherapy of Cancer / T. Liu, C. Wang, X. Gu, H. Gong, L. Cheng, X. Shi, L. Feng, B. Sun, Z. Liu // *Adv. Mater.* – 2014. – T. 26 – № 21 – 3433–3440c.

153. Zhou L. Facile approach to surface functionalized MoS₂ nanosheets / L. Zhou, B. He, Y. Yang, Y. He // *RSC Adv.* – 2014. – T. 4 – № 61 – 32570c.

154. Sim D.M. Controlled Doping of Vacancy-Containing Few-Layer MoS₂ via Highly Stable Thiol-Based Molecular Chemisorption / D. M. Sim, M. Kim, S. Yim, M.-J. Choi, J. Choi, S. Yoo, Y. S. Jung // *ACS Nano* – 2015. – T. 9 – № 12 – 12115–12123c.

155. Ding Q. Basal-Plane Ligand Functionalization on Semiconducting 2H-MoS₂ Monolayers / Q. Ding, K. J. Czech, Y. Zhao, J. Zhai, R. J. Hamers, J. C. Wright, S. Jin // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 14 – 12734–12742c.

156. Nguyen E.P. Electronic Tuning of 2D MoS₂ through Surface Functionalization / E. P. Nguyen, B. J. Carey, J. Z. Ou, J. van Embden, E. Della Gaspera, A. F. Chrimes, M. J. S. Spencer, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, T. Daeneke // *Adv. Mater.* – 2015. – T. 27 – № 40 – 6225–6229c.

157. Xu B. Thiol-functionalized single-layered MoS₂ nanosheet as a photoluminescence sensing platform via charge transfer for dopamine detection / B. Xu, Y. Su, L. Li, R. Liu, Y. Lv // *Sensors*

Actuators B Chem. – 2017. – T. 246 – 380–388c.

158. Presolski S. Covalent functionalization of MoS₂ / S. Presolski, M. Pumera // Mater. Today – 2016. – T. 19 – № 3 – 140–145c.

159. Nie C. Tailoring the Fluorescent and Electronic Properties of 2H-MoS₂ by Step-by-Step Functionalization / C. Nie, M. Yin, Y. Zhao, C. Zhao, B. Zhang, X. Song, X. Yi, Y. Zhang, L. Luo, S. Wang // J. Phys. Chem. C – 2021. – T. 125 – № 46 – 25739–25748c.

160. Förster A. Chemical and Electronic Repair Mechanism of Defects in MoS₂ Monolayers / A. Förster, S. Gemming, G. Seifert, D. Tománek // ACS Nano – 2017. – T. 11 – № 10 – 9989–9996c.

161. Chen X. Functionalization of Two-Dimensional MoS₂: On the Reaction Between MoS₂ and Organic Thiols / X. Chen, N. C. Berner, C. Backes, G. S. Duesberg, A. R. McDonald // Angew. Chemie Int. Ed. – 2016. – T. 55 – № 19 – 5803–5808c.

162. Tuci G. Surface Engineering of Chemically Exfoliated MoS₂ in a “Click”: How To Generate Versatile Multifunctional Transition Metal Dichalcogenides-Based Platforms / G. Tuci, D. Mosconi, A. Rossin, L. Luconi, S. Agnoli, M. Righetto, C. Pham-Huu, H. Ba, S. Cicchi, G. Granozzi, G. Giambastiani // Chem. Mater. – 2018. – T. 30 – № 22 – 8257–8269c.

163. Voiry D. Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering / D. Voiry, A. Goswami, R. Kappera, C. de C. C. e Silva, D. Kaplan, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, M. Chhowalla // Nat. Chem. – 2015. – T. 7 – № 1 – 45–49c.

164. Vishnoi P. Covalent Functionalization of Nanosheets of MoS₂ and MoSe₂ by Substituted Benzenes and Other Organic Molecules / P. Vishnoi, A. Sampath, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao // Chem. - A Eur. J. – 2017. – T. 23 – № 4 – 886–895c.

165. Knirsch K.C. Basal-Plane Functionalization of Chemically Exfoliated Molybdenum Disulfide by Diazonium Salts / K. C. Knirsch, N. C. Berner, H. C. Nerl, C. S. Cucinotta, Z. Gholamvand, N. McEvoy, Z. Wang, I. Abramovic, P. Vecera, M. Halik, S. Sanvito, G. S. Duesberg, V. Nicolosi, F. Hauke, A. Hirsch, J. N. Coleman, C. Backes // ACS Nano – 2015. – T. 9 – № 6 – 6018–6030c.

166. Brisebois P.P. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation / P. P. Brisebois, M. Siaj // J. Mater. Chem. C – 2020. – T. 8 – № 5 – 1517–1547c.

167. Deline A.R. Influence of Oxygen-Containing Functional Groups on the Environmental Properties, Transformations, and Toxicity of Carbon Nanotubes / A. R. Deline, B. P. Frank, C. L. Smith, L. R. Sigmon, A. N. Wallace, M. J. Gallagher, D. G. Goodwin, D. P. Durkin, D. H. Fairbrother // Chem. Rev. – 2020. – T. 120 – № 20 – 11651–11697c.

168. Ikram R. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization / R. Ikram, B. M. Jan, W. Ahmad // J. Mater. Res. Technol. – 2020. – T. 9 – № 5 – 11587–11610c.

169. Yadav N. A comparative study of graphene oxide: Hummers, intermediate and improved method / N. Yadav, B. Lochab // *FlatChem* – 2019. – T. 13 – 40–49c.
170. Luo D. An improved method to synthesize nanoscale graphene oxide using much less acid / D. Luo, F. Zhang, Z. Ren, W. Ren, L. Yu, L. Jiang, B. Ren, L. Wang, Z. Wang, Y. Yu, Q. Zhang, Z. Ren // *Mater. Today Phys.* – 2019. – T. 9 – 100097c.
171. Sezer N. Oxidative acid treatment of carbon nanotubes / N. Sezer, M. Koç // *Surfaces and Interfaces* – 2019. – T. 14 – 1–8c.
172. Fang S. Recent Advances in Green, Safe, and Fast Production of Graphene Oxide via Electrochemical Approaches / S. Fang, Y. Lin, Y. H. Hu // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2019. – T. 7 – № 15 – 12671–12681c.
173. Yang S. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications / S. Yang, M. R. Lohe, K. Müllen, X. Feng // *Adv. Mater.* – 2016. – T. 28 – № 29 – 6213–6221c.
174. Liu W.-W. Review on the Effects of Electrochemical Exfoliation Parameters on the Yield of Graphene Oxide / W.-W. Liu, A. Aziz // *ACS Omega* – 2022. – T. 7 – № 38 – 33719–33731c.
175. Gurzęda B. Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid / B. Gurzęda, P. Florczak, M. Kempniński, B. Peplińska, P. Krawczyk, S. Jurga // *Carbon* – 2016. – T. 100 – 540–545c.
176. Campéon B.D.L. Non-destructive, uniform, and scalable electrochemical functionalization and exfoliation of graphite / B. D. L. Campéon, M. Akada, M. S. Ahmad, Y. Nishikawa, K. Gotoh, Y. Nishina // *Carbon* – 2020. – T. 158 – 356–363c.
177. Cao J. Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide / J. Cao, P. He, M. A. Mohammed, X. Zhao, R. J. Young, B. Derby, I. A. Kinloch, R. A. W. Dryfe // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – T. 139 – № 48 – 17446–17456c.
178. Pei S. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation / S. Pei, Q. Wei, K. Huang, H.-M. Cheng, W. Ren // *Nat. Commun.* – 2018. – T. 9 – № 1 – 145c.
179. Mahmoud A.E.D. Sustainable Synthesis of High-Surface-Area Graphite Oxide via Dry Ball Milling / A. E. D. Mahmoud, A. Stolle, M. Stelter // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2018. – T. 6 – № 5 – 6358–6369c.
180. Chen J. The solvent-free mechanochemical synthesis of mildly oxidized graphene oxide and its application as a novel conductive surfactant / J. Chen, W. Chen, D. Song, B. Lai, Y. Sheng, L. Yan // *New J. Chem.* – 2019. – T. 43 – № 18 – 7057–7064c.
181. Zhang Z.-Y. Dry Chemistry of Ferrate(VI): A Solvent-Free Mechanochemical Way for Versatile Green Oxidation / Z.-Y. Zhang, D. Ji, W. Mao, Y. Cui, Q. Wang, L. Han, H. Zhong, Z. Wei, Y. Zhao, K. Nørgaard, T. Li // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2018. – T. 57 – № 34 – 10949–10953c.

182. Mashkouri S. Wet mechanochemical approach assistance to the green synthesis of graphene sheet at room temperature and in situ anchored with MnO₂ in a green method / S. Mashkouri, N. Arsalani, H. Mostafavi // *J. Alloys Compd.* – 2017. – T. 715 – 486–493c.
183. Amiri A. Facile, environmentally friendly, cost effective and scalable production of few-layered graphene / A. Amiri, M. N. M. Zubir, A. M. Dimiev, K. H. Teng, M. Shanbedi, S. N. Kazi, S. Bin Rozali // *Chem. Eng. J.* – 2017. – T. 326 – 1105–1115c.
184. Shen Z. Mechanochemistry assisted surface chemical modification on hard carbon for sodium storage: Size effect / Z. Shen, X. Gao, S. Zhang, Z. Li, H. Zhao // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – T. 606 – 154931c.
185. Muthoosamy K. State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives / K. Muthoosamy, S. Manickam // *Ultrason. Sonochem.* – 2017. – T. 39 – 478–493c.
186. Xue B. A UV-light induced photochemical method for graphene oxide reduction / B. Xue, Y. Zou, Y. Yang // *J. Mater. Sci.* – 2017. – T. 52 – № 21 – 12742–12750c.
187. Ostyn N.R. Covalent graphite modification by low-temperature photocatalytic oxidation using a titanium dioxide thin film prepared by atomic layer deposition / N. R. Ostyn, S. P. Sree, J. Li, J.-Y. Feng, M. B. J. Roefsaers, S. De Feyter, J. Dendooven, C. Detavernier, J. A. Martens // *Catal. Sci. Technol.* – 2021. – T. 11 – № 20 – 6724–6731c.
188. Hui L.S. Synergistic oxidation of CVD graphene on Cu by oxygen plasma etching / L. S. Hui, E. Whiteway, M. Hilke, A. Turak // *Carbon* – 2017. – T. 125 – 500–508c.
189. Bianco G.V. Engineering graphene properties by modulated plasma treatments / G. V. Bianco, A. Sacchetti, C. Ingrosso, M. M. Giangregorio, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno // *Carbon* – 2018. – T. 129 – 869–877c.
190. Alexeev A.M. A simple process for the fabrication of large-area CVD graphene based devices via selective in situ functionalization and patterning / A. M. Alexeev, M. D. Barnes, V. K. Nagareddy, M. F. Craciun, C. D. Wright // *2D Mater.* – 2016. – T. 4 – № 1 – 011010c.
191. Nouchi R. Gate-controlled photo-oxidation of graphene for electronic structure modification / R. Nouchi, M. Matsumoto, N. Mitoma // *J. Mater. Chem. C* – 2019. – T. 7 – № 7 – 1904–1912c.
192. Islam A.E. Photo-thermal oxidation of single layer graphene / A. E. Islam, S. S. Kim, R. Rao, Y. Ngo, J. Jiang, P. Nikolaev, R. Naik, R. Pachter, J. Boeckl, B. Maruyama // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6 – № 48 – 42545–42553c.
193. Lockett M. Direct chemical conversion of continuous CVD graphene/graphite films to graphene oxide without exfoliation / M. Lockett, V. Sarmiento, M. Balingit, M. T. Oropeza-Guzmán, O. Vázquez-Mena // *Carbon* – 2020. – T. 158 – 202–209c.
194. Valenta L. Spatially Resolved Covalent Functionalization Patterns on Graphene / L. Valenta, P.

- Kovaříček, V. Valeš, Z. Bastl, K. A. Drogowska, T. A. Verhagen, R. Cibulka, M. Kalbáč // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2019. – T. 58 – № 5 – 1324–1328c.
195. Wei Y. Multilayered graphene oxide membranes for water treatment: A review / Y. Wei, Y. Zhang, X. Gao, Z. Ma, X. Wang, C. Gao // *Carbon* – 2018. – T. 139 – 964–981c.
196. Kavitha C. A review on reduced Graphene oxide hybrid nano composites and their prominent applications / C. Kavitha // *Mater. Today Proc.* – 2022. – T. 49 – 811–816c.
197. Safarpour M. *Graphene-Based Materials for Water Purification* Elsevier, 2019. – 383–430c.
198. Abu-Nada A. Recent Advances in Applications of Hybrid Graphene Materials for Metals Removal from Wastewater / A. Abu-Nada, G. McKay, A. Abdala // *Nanomaterials* – 2020. – T. 10 – № 3 – 595c.
199. Szcześniak B. Gas adsorption properties of graphene-based materials / B. Szcześniak, J. Choma, M. Jaroniec // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – T. 243 – 46–59c.
200. Nováček M. Tuning of graphene oxide composition by multiple oxidations for carbon dioxide storage and capture of toxic metals / M. Nováček, O. Jankovský, J. Luxa, D. Sedmidubský, M. Pumera, V. Fila, M. Lhotka, K. Klímová, S. Matějková, Z. Sofer // *J. Mater. Chem. A* – 2017. – T. 5 – № 6 – 2739–2748c.
201. Ruhaimi A.H. The role of surface and structural functionalisation on graphene adsorbent nanomaterial for CO₂ adsorption application: Recent progress and future prospects / A. H. Ruhaimi, C. N. C. Hitam, M. A. A. Aziz, N. H. A. Hamid, H. D. Setiabudi, L. P. Teh // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2022. – T. 167 – 112840c.
202. Kim J. Emerging Approaches for Graphene Oxide Biosensor / J. Kim, S.-J. Park, D.-H. Min // *Anal. Chem.* – 2017. – T. 89 – № 1 – 232–248c.
203. Suvarnaphaet P. Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review / P. Suvarnaphaet, S. Pechprasarn // *Sensors* – 2017. – T. 17 – № 10 – 2161c.
204. Thangamuthu M. Graphene- and Graphene Oxide-Based Nanocomposite Platforms for Electrochemical Biosensing Applications / M. Thangamuthu, K. Y. Hsieh, P. V. Kumar, G.-Y. Chen // *Int. J. Mol. Sci.* – 2019. – T. 20 – № 12 – 2975c.
205. Chouhan A. Surface chemistry of graphene and graphene oxide: A versatile route for their dispersion and tribological applications / A. Chouhan, H. P. Mungse, O. P. Khatri // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2020. – T. 283 – 102215c.
206. Nauman Javed R.M. Recent developments in graphene and graphene oxide materials for polymer electrolyte membrane fuel cells applications / R. M. Nauman Javed, A. Al-Othman, M. Tawalbeh, A. G. Olabi // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2022. – T. 168 – 112836c.
207. Morimoto N. Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications / N. Morimoto, T. Kubo, Y. Nishina // *Sci. Rep.* – 2016. – T. 6 – № 1 – 21715c.
208. Okhay O. Graphene/Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotubes Composite Electrodes: From

- Capacitive to Battery-Type Behaviour / O. Okhay, A. Tkach // *Nanomaterials* – 2021. – T. 11 – № 5 – 1240c.
209. Zhang R. Flexible Graphene-, Graphene-Oxide-, and Carbon-Nanotube-Based Supercapacitors and Batteries / R. Zhang, A. Palumbo, J. C. Kim, J. Ding, E. Yang // *Ann. Phys.* – 2019. – T. 531 – № 10 – 1800507c.
210. Singh D.P. Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications / D. P. Singh, C. E. Herrera, B. Singh, S. Singh, R. K. Singh, R. Kumar // *Mater. Sci. Eng. C* – 2018. – T. 86 – 173–197c.
211. Rodríguez González M.C. Covalent Modification of Graphite and Graphene Using Diazonium Chemistry, 2022. – 157–181c.
212. Ejigu A. Single Stage Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Functionalization of Graphene / A. Ejigu, I. A. Kinloch, R. A. W. Dryfe // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 1 – 710–721c.
213. Rodriguez R.D. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics / R. D. Rodriguez, A. Khalelov, P. S. Postnikov, A. Lipovka, E. Dorozhko, I. Amin, G. V. Murastov, J.-J. Chen, W. Sheng, M. E. Trusova, M. M. Chehimi, E. Sheremet // *Mater. Horizons* – 2020. – T. 7 – № 4 – 1030–1041c.
214. Breton T. Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers / T. Breton, A. J. Downard // *Aust. J. Chem.* – 2017. – T. 70 – № 9 – 960c.
215. Breton T. Control of the Aryl Layer Growth, 2022. – 97–120c.
216. Leroux Y.R. Nanostructured Monolayers on Carbon Substrates Prepared by Electrografting of Protected Aryldiazonium Salts / Y. R. Leroux, P. Hapiot // *Chem. Mater.* – 2013. – T. 25 – № 3 – 489–495c.
217. Ambrosio G. Interface Chemistry of Graphene/Cu Grafted By 3,4,5-Tri-Methoxyphenyl / G. Ambrosio, G. Drera, G. Di Santo, L. Petaccia, L. Daukiya, A. Brown, B. Hirsch, S. De Feyter, L. Sangaletti, S. Pagliara // *Sci. Rep.* – 2020. – T. 10 – № 1 – 4114c.
218. Ambrosio G. Impact of covalent functionalization by diazonium chemistry on the electronic properties of graphene on SiC / G. Ambrosio, A. Brown, L. Daukiya, G. Drera, G. Di Santo, L. Petaccia, S. De Feyter, L. Sangaletti, S. Pagliara // *Nanoscale* – 2020. – T. 12 – № 16 – 9032–9037c.
219. Steeno R. AFM Nanoshaving of Covalently Modified Graphite for Studying Molecular Self-Assembly under Lateral Nanoconfinement / R. Steeno, H. Van Gorp, P. Walke, K. S. Mali, S. De Feyter // *J. Phys. Chem. C* – 2021. – T. 125 – № 39 – 21624–21634c.
220. Brown A. A chemisorbed interfacial layer for seeding atomic layer deposition on graphite / A. Brown, J. Greenwood, C. J. Lockhart de la Rosa, M. C. Rodríguez González, K. Verguts, S. Brems, H. Zhang, B. E. Hirsch, S. De Gendt, A. Delabie, M. Caymax, J. Teyssandier, S. De Feyter // *Nanoscale* –

2021. – T. 13 – № 28 – 12327–12341c.

221. Mishyn V. Controlled covalent functionalization of a graphene-channel of a field effect transistor as an ideal platform for (bio)sensing applications / V. Mishyn, T. Rodrigues, Y. R. Leroux, P. Aspermaier, H. Happy, J. Bintinger, C. Kleber, R. Boukherroub, W. Knoll, S. Szunerits // *Nanoscale Horizons* – 2021. – T. 6 – № 10 – 819–829c.

222. Rodrigues T. Highly performing graphene-based field effect transistor for the differentiation between mild-moderate-severe myocardial injury / T. Rodrigues, V. Mishyn, Y. R. Leroux, L. Butruille, E. Woitrain, A. Barras, P. Aspermaier, H. Happy, C. Kleber, R. Boukherroub, D. Moutaigne, W. Knoll, S. Szunerits // *Nano Today* – 2022. – T. 43 – 101391c.

223. Jacquet M. Diazonium-Based Covalent Molecular Wiring of Single-Layer Graphene Leads to Enhanced Unidirectional Photocurrent Generation through the p-doping Effect / M. Jacquet, S. Osella, E. Harputlu, B. Pałys, M. Kaczmarek, E. K. Nawrocka, A. A. Rajkiewicz, M. Kalek, P. P. Michałowski, B. Trzaskowski, C. G. Unlu, W. Lisowski, M. Pisarek, K. Kazimierzczuk, K. Ocakoglu, A. Więckowska, J. Kargul // *Chem. Mater.* – 2022. – T. 34 – № 8 – 3744–3758c.

224. Xia Z. Electrochemical Functionalization of Graphene at the Nanoscale with Self-Assembling Diazonium Salts / Z. Xia, F. Leonardi, M. Gobbi, Y. Liu, V. Bellani, A. Liscio, A. Kovtun, R. Li, X. Feng, E. Orgiu, P. Samorì, E. Treossi, V. Palermo // *ACS Nano* – 2016. – T. 10 – № 7 – 7125–7134c.

225. Tahara K. Self-Assembled Monolayers as Templates for Linearly Nanopatterned Covalent Chemical Functionalization of Graphite and Graphene Surfaces / K. Tahara, T. Ishikawa, B. E. Hirsch, Y. Kubo, A. Brown, S. Eyley, L. Daukiya, W. Thielemans, Z. Li, P. Walke, S. Hirose, S. Hashimoto, S. De Feyter, Y. Tobe // *ACS Nano* – 2018. – T. 12 – № 11 – 11520–11528c.

226. Carvalho Padilha J. Functionalization of Carbon Materials by Reduction of Diazonium Cations Produced in Situ in a Brønstedt Acidic Ionic Liquid / J. Carvalho Padilha, J.-M. Noël, J.-F. Bergamini, J. Rault-Berthelot, C. Lagrost // *ChemElectroChem* – 2016. – T. 3 – № 4 – 572–580c.

227. López I. Diazonium Grafting Control through a Redox Cross-Reaction: Elucidation of the Mechanism Involved when using 2,2-Diphenylpicrylhydrazyl as an Inhibitor / I. López, M. Cesbron, E. Levillain, T. Breton // *ChemElectroChem* – 2018. – T. 5 – № 8 – 1197–1202c.

228. Pichereau L. Controlled diazonium electrografting driven by overpotential reduction: a general strategy to prepare ultrathin layers / L. Pichereau, I. López, M. Cesbron, S. Dabos-Seignon, C. Gautier, T. Breton // *Chem. Commun.* – 2019. – T. 55 – № 4 – 455–457c.

229. Bazán C.M. Dynamic Gate Control of Aryldiazonium Chemistry on Graphene Field-Effect Transistors / C. M. Bazán, A. Béraud, M. Nguyen, A. Bencherif, R. Martel, D. Bouilly // *Nano Lett.* – 2022. – T. 22 – № 7 – 2635–2642c.

230. Xia Y. Iodide mediated reductive decomposition of diazonium salts: towards mild and efficient covalent functionalization of surface-supported graphene / Y. Xia, C. Martin, J. Seibel, S. Eyley, W.

- Thielemans, M. van der Auweraer, K. S. Mali, S. De Feyter // *Nanoscale* – 2020. – T. 12 – № 22 – 11916–11926c.
231. Rodríguez González M.C. Self-limiting covalent modification of carbon surfaces: diazonium chemistry with a twist / M. C. Rodríguez González, A. Brown, S. Eyley, W. Thielemans, K. S. Mali, S. De Feyter // *Nanoscale* – 2020. – T. 12 – № 36 – 18782–18789c.
232. Rodríguez González M.C. Multicomponent Covalent Chemical Patterning of Graphene / M. C. Rodríguez González, A. Leonhardt, H. Stadler, S. Eyley, W. Thielemans, S. De Gendt, K. S. Mali, S. De Feyter // *ACS Nano* – 2021. – T. 15 – № 6 – 10618–10627c.
233. Knirsch K.C. Mono- and Ditopic Bisfunctionalization of Graphene / K. C. Knirsch, R. A. Schäfer, F. Hauke, A. Hirsch // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – T. 55 – № 19 – 5861–5864c.
234. Abellán G. Unifying Principles of the Reductive Covalent Graphene Functionalization / G. Abellán, M. Schirowski, K. F. Edelthalhammer, M. Fickert, K. Werbach, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – T. 139 – № 14 – 5175–5182c.
235. Li Z. Covalent Patterning of Graphene for Controllable Functionalization from Microscale to Nanoscale: A Mini-Review / Z. Li, K. Li, S. Wang, C. Teng // *Front. Chem.* – 2022. – T. 10.
236. Cui L. Well-controlled preparation of evenly distributed nanoporous HOPG surface via diazonium salt assisted electrochemical etching process / L. Cui, Y. Xu, B. Liu, W. Yang, Z. Song, J. Liu // *Carbon* – 2016. – T. 102 – 419–425c.
237. Bragança A.M. The impact of grafted surface defects and their controlled removal on supramolecular self-assembly / A. M. Bragança, J. Greenwood, O. Ivasenko, T. H. Phan, K. Müllen, S. De Feyter // *Chem. Sci.* – 2016. – T. 7 – № 12 – 7028–7033c.
238. Wei T. Highly Efficient and Reversible Covalent Patterning of Graphene: 2D-Management of Chemical Information / T. Wei, M. Kohring, M. Chen, S. Yang, H. B. Weber, F. Hauke, A. Hirsch // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2020. – T. 59 – № 14 – 5602–5606c.
239. Gorp H. Van Self-Assembled Polystyrene Beads for Templated Covalent Functionalization of Graphitic Substrates Using Diazonium Chemistry / H. Van Gorp, P. Walke, A. M. Bragança, J. Greenwood, O. Ivasenko, B. E. Hirsch, S. De Feyter // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2018. – T. 10 – № 14 – 12005–12012c.
240. Nguyen V.-Q. Nanostructured Mixed Layers of Organic Materials Obtained by Nanosphere Lithography and Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts / V.-Q. Nguyen, D. Schaming, P. Martin, J.-C. Lacroix // *Langmuir* – 2019. – T. 35 – № 47 – 15071–15077c.
241. Phan T.H. Graphite and Graphene Fairy Circles: A Bottom-Up Approach for the Formation of Nanocorrals / T. H. Phan, H. Van Gorp, Z. Li, T. M. Trung Huynh, Y. Fujita, L. Verstraete, S. Eyley, W. Thielemans, H. Uji-i, B. E. Hirsch, S. F. L. Mertens, J. Greenwood, O. Ivasenko, S. De Feyter // *ACS Nano* – 2019. – T. 13 – № 5 – 5559–5571c.

242. Wu T. Building Tailored Interfaces through Covalent Coupling Reactions at Layers Grafted from Aryldiazonium Salts / T. Wu, C. M. Fitchett, P. A. Brooksby, A. J. Downard // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – T. 13 – № 10 – 11545–11570c.
243. Mousli F. On the Use of Diazonium Salts in the Design of Catalytic Hybrid Materials and Coatings , 2022. – 287–308c.
244. Li Z. Graphene oxide membrane chemically modified by electron-transfer diazonium chemistry for efficient dye separation / Z. Li, Y. Xing, Y. Liu, A. Meng, X. Fan // *RSC Adv.* – 2022. – T. 12 – № 46 – 29878–29883c.
245. Gao W. Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification / W. Gao, M. Majumder, L. B. Alemany, T. N. Narayanan, M. A. Ibarra, B. K. Pradhan, P. M. Ajayan // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2011. – T. 3 – № 6 – 1821–1826c.
246. Elgrishi N. Versatile functionalization of carbon electrodes with a polypyridine ligand: metallation and electrocatalytic H⁺ and CO₂ reduction / N. Elgrishi, S. Griveau, M. B. Chambers, F. Bedioui, M. Fontecave // *Chem. Commun.* – 2015. – T. 51 – № 14 – 2995–2998c.
247. Maurin A. Catalytic CO₂-to-CO conversion in water by covalently functionalized carbon nanotubes with a molecular iron catalyst / A. Maurin, M. Robert // *Chem. Commun.* – 2016. – T. 52 – № 81 – 12084–12087c.
248. Zhou X. Graphene-Immobilized fac -Re(bipy)(CO)₃Cl for Syngas Generation from Carbon Dioxide / X. Zhou, D. Micheroni, Z. Lin, C. Poon, Z. Li, W. Lin // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – T. 8 – № 6 – 4192–4198c.
249. Alinajafi H.A. Reduction of carbon dioxide to methanol on the surface of adenine functionalized reduced graphene oxide at a low potential / H. A. Alinajafi, A. A. Ensafi, B. Rezaei // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2018. – T. 43 – № 52 – 23262–23274c.
250. Liu G. Diazonium Salts and the Related Compounds for the Design of Biosensors , 2022. – 359–378c.
251. Bélanger D. Diazonium Salts and Related Compounds in Electrochemical Energy Storage and Conversion , 2022. – 427–451c.
252. Koefoed L. Covalent Modification of Glassy Carbon Surfaces by Electrochemical Grafting of Aryl Iodides / L. Koefoed, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *Langmuir* – 2017. – T. 33 – № 13 – 3217–3222c.
253. Steeno R. Covalent Functionalization of Carbon Surfaces: Diaryliodonium versus Aryldiazonium Chemistry / R. Steeno, M. C. Rodríguez González, S. Eyley, W. Thielemans, K. S. Mali, S. De Feyter // *Chem. Mater.* – 2020. – T. 32 – № 12 – 5246–5255c.
254. Sommerfeldt A. Electrochemical grafting of heterocyclic molecules on glassy carbon and platinum using heteroaromatic iodonium salts or iodo-substituted heteroaromatics / A. Sommerfeldt, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg // *Electrochim. Acta* – 2018. – T. 261 – 356–364c.

255. Ferrándiz-Saperas M. Multilayer graphene functionalized through thermal 1,3-dipolar cycloadditions with imino esters: a versatile platform for supported ligands in catalysis / M. Ferrándiz-Saperas, A. Ghisolfi, D. Cazorla-Amorós, C. Nájera, J. M. Sansano // *Chem. Commun.* – 2019. – T. 55 – № 52 – 7462–7465c.
256. Barrejón M. Modulation of the exfoliated graphene work function through cycloaddition of nitrile imines / M. Barrejón, M. J. Gómez-Escalonilla, J. L. G. Fierro, P. Prieto, J. R. Carrillo, A. M. Rodríguez, G. Abellán, M. C. López-Escalante, M. Gabás, J. T. López-Navarrete, F. Langa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – T. 18 – № 42 – 29582–29590c.
257. Uceta H. Cycloaddition of Nitrile Oxides to Graphene: a Theoretical and Experimental Approach / H. Uceta, M. Vizuite, J. R. Carrillo, M. Barrejón, J. L. G. Fierro, M. P. Prieto, F. Langa // *Chem. – A Eur. J.* – 2019. – T. 25 – № 64 – 14644–14650c.
258. Frolova L. V. Tetracyanoethylene oxide-functionalized graphene and graphite characterized by Raman and Auger spectroscopy / L. V. Frolova, I. V. Magedov, A. Harper, S. K. Jha, M. Ovezmyradov, G. Chandler, J. Garcia, D. Bethke, E. A. Shaner, I. Vasiliev, N. G. Kalugin // *Carbon* – 2015. – T. 81 – 216–222c.
259. Neri G. Repurposing of oxazolone chemistry: gaining access to functionalized graphene nanosheets in a top-down approach from graphite / G. Neri, A. Scala, E. Fazio, P. G. Mineo, A. Rescifina, A. Piperno, G. Grassi // *Chem. Sci.* – 2015. – T. 6 – № 12 – 6961–6970c.
260. Ujjain S.K. Aziridine-functionalized graphene: Effect of aromaticity for aryl functional groups on enhanced power conversion efficiency of organic photovoltaic cells / S. K. Ujjain, R. Bhatia, P. Ahuja // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2019. – T. 23 – № 6 – 655–665c.
261. Park J. Three-Dimensional Graphene–TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst Synthesized by Covalent Attachment / J. Park, T. Jin, C. Liu, G. Li, M. Yan // *ACS Omega* – 2016. – T. 1 – № 3 – 351–356c.
262. Qin H. Chemical Amination via Cycloaddition of Graphene for Use in a Glucose Sensor / H. Qin, T. Hwang, C. Ahn, J. A. Kim, Y. Jin, Y. Cho, C. Shin, T. Kim // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2016. – T. 16 – № 5 – 5034–5037c.
263. Faghani A. Controlled Covalent Functionalization of Thermally Reduced Graphene Oxide To Generate Defined Bifunctional 2D Nanomaterials / A. Faghani, I. S. Donskyi, M. Fardin Gholami, B. Ziem, A. Lippitz, W. E. S. Unger, C. Böttcher, J. P. Rabe, R. Haag, M. Adeli // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2017. – T. 56 – № 10 – 2675–2679c.
264. Guday G. Scalable Production of Nanographene and Doping via Nondestructive Covalent Functionalization / G. Guday, I. S. Donskyi, M. F. Gholami, G. Algara-Siller, F. Witte, A. Lippitz, W. E. S. Unger, B. Paulus, J. P. Rabe, M. Adeli, R. Haag // *Small* – 2019. – T. 15 – № 12 – 1805430c.
265. Page T.M. Functionalized Fullerene for Inhibition of SARS-CoV-2 Variants / T. M. Page, C. Nie, L. Neander, T. L. Povolotsky, A. K. Sahoo, P. Nickl, J. M. Adler, O. Bawadkji, J. Radnik, K. Achazi,

- K. Ludwig, D. Lauster, R. R. Netz, J. Trimpert, B. Kaufer, R. Haag, I. S. Donskyi // *Small* – 2023. – T. 19 – № 15.
266. Yang X. On the Reactivity Enhancement of Graphene by Metallic Substrates towards Aryl Nitrene Cycloadditions / X. Yang, F. Chen, M. A. Kim, H. Liu, L. M. Wolf, M. Yan // *Chem. – A Eur. J.* – 2021. – T. 27 – № 29 – 7887–7896c.
267. Mendoza J.J. Covalent surface functionalization of carbon nanostructures *via* [2 + 1] cycloaddition microwave-assisted reactions / J. J. Mendoza, R. Ledezma, C. A. Gallardo, A. Elias, L. E. Elizalde // *J. Mater. Sci.* – 2021. – T. 56 – № 24 – 13524–13539c.
268. Hu Z. One-step functionalization of graphene by cycloaddition of diarylcarbene and its application as reinforcement in epoxy composites / Z. Hu, C. Song, Q. Shao, J. Li, Y. Huang // *Compos. Sci. Technol.* – 2016. – T. 135 – 21–27c.
269. Sainsbury T. Covalent Carbene Functionalization of Graphene: Toward Chemical Band-Gap Manipulation / T. Sainsbury, M. Passarelli, M. Naftaly, S. Gnaniah, S. J. Spencer, A. J. Pollard // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – T. 8 – № 7 – 4870–4877c.
270. Setaro A. Preserving π -conjugation in covalently functionalized carbon nanotubes for optoelectronic applications / A. Setaro, M. Adeli, M. Glaeske, D. Przyrembel, T. Bisswanger, G. Gordeev, F. Maschietto, A. Faghani, B. Paulus, M. Weinelt, R. Arenal, R. Haag, S. Reich // *Nat. Commun.* – 2017. – T. 8 – № 1 – 14281c.
271. Sulleiro M. V. Microwave-induced covalent functionalization of few-layer graphene with arynes under solvent-free conditions / M. V. Sulleiro, S. Quiroga, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, A. Criado, M. Prato // *Chem. Commun.* – 2018. – T. 54 – № 17 – 2086–2089c.
272. Magedov I. V. Benzyne-functionalized graphene and graphite characterized by Raman spectroscopy and energy dispersive X-ray analysis / I. V. Magedov, L. V. Frolova, M. Ovezmyradov, D. Bethke, E. A. Shaner, N. G. Kalugin // *Carbon* – 2013. – T. 54 – 192–200c.
273. Basta L. Covalent organic functionalization of graphene nanosheets and reduced graphene oxide via 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylide / L. Basta, A. Moscardini, F. Fabbri, L. Bellucci, V. Tozzini, S. Rubini, A. Griesi, M. Gemmi, S. Heun, S. Veronesi // *Nanoscale Adv.* – 2021. – T. 3 – № 20 – 5841–5852c.
274. Georgitsopoulou S. Advancing the boundaries of the covalent functionalization of graphene oxide / S. Georgitsopoulou, N. D. Stola, A. Bakandritsos, V. Georgakilas // *Surfaces and Interfaces* – 2021. – T. 26 – 101320c.
275. Freddi S. Pushing Down the Limit of NH_3 Detection of Graphene-Based Chemiresistive Sensors through Functionalization by Thermally Activated Tetrazoles Dimerization / S. Freddi, D. Perilli, L. Vaghi, M. Monti, A. Papagni, C. Di Valentin, L. Sangaletti // *ACS Nano* – 2022. – T. 16 – № 7 – 10456–10469c.

276. Georgitsopoulou S. Highly conductive functionalized reduced graphene oxide / S. Georgitsopoulou, O. Petrai, V. Georgakilas // *Surfaces and Interfaces* – 2019. – T. 16 – 152–156c.
277. Mehra P. Covalently Functionalized Hydroxyl-Rich Few-Layer Graphene for Solid-State Proton Conduction and Supercapacitor Applications / P. Mehra, A. Paul // *J. Phys. Chem. C* – 2022. – T. 126 – № 14 – 6135–6146c.
278. Neri G. Shedding Light on the Chemistry and the Properties of Münchnone Functionalized Graphene / G. Neri, E. Fazio, A. Nostro, P. Mineo, A. Scala, A. Rescifina, A. Piperno // *Nanomaterials* – 2021. – T. 11 – № 7 – 1629c.
279. Neri G. SERS Sensing Properties of New Graphene/Gold Nanocomposite / G. Neri, E. Fazio, P. G. Mineo, A. Scala, A. Piperno // *Nanomaterials* – 2019. – T. 9 – № 9 – 1236c.
280. Li J. Click and Patterned Functionalization of Graphene by Diels–Alder Reaction / J. Li, M. Li, L.-L. Zhou, S.-Y. Lang, H.-Y. Lu, D. Wang, C.-F. Chen, L.-J. Wan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – T. 138 – № 24 – 7448–7451c.
281. Torkaman N.F. Reversible functionalization and exfoliation of graphite by a Diels–Alder reaction with furfuryl amine / N. F. Torkaman, M. Kley, W. Bremser, R. Wilhelm // *RSC Adv.* – 2022. – T. 12 – № 27 – 17249–17256c.
282. Zhang J. Water-soluble graphene dispersion functionalized by Diels–Alder cycloaddition reaction / J. Zhang, W. Wang, H. Peng, J. Qian, E. Ou, W. Xu // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2017. – T. 14 – № 1 – 89–93c.
283. Lazar I.-M. Simple Covalent Attachment of Redox-Active Nitroxyl Radicals to Graphene via Diels–Alder Cycloaddition / I.-M. Lazar, A. M. Rostas, P. S. Straub, E. Schleicher, S. Weber, R. Mülhaupt // *Macromol. Chem. Phys.* – 2017. – T. 218 – № 15 – 1700050c.
284. Wang Y. Covalent functionalisation by cycloaddition reaction of pristine graphene based on Diels–Alder chemistry and its reinforcement for polyamide 66 fibres / Y. Wang, Q. Liang, S. Liu, Z. Yan, X. Yu, T. Wang // *Plast. Rubber Compos.* – 2021. – T. 50 – № 10 – 496–506c.
285. Daukiya L. Covalent Functionalization by Cycloaddition Reactions of Pristine Defect-Free Graphene / L. Daukiya, C. Mattioli, D. Aubel, S. Hajjar-Garreau, F. Vonau, E. Denys, G. Reiter, J. Fransson, E. Perrin, M.-L. Bocquet, C. Bena, A. Gourdon, L. Simon // *ACS Nano* – 2017. – T. 11 – № 1 – 627–634c.
286. Ferretti A. One-step functionalization of mildly and strongly reduced graphene oxide with maleimide: an experimental and theoretical investigation of the Diels–Alder [4+2] cycloaddition reaction / A. Ferretti, S. Sinha, L. Sagresti, E. Araya-Hermosilla, M. Prato, V. Mattoli, A. Pucci, G. Brancato // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – T. 24 – № 4 – 2491–2503c.
287. Gong X. Succinimide-modified graphite as anode materials for lithium-ion batteries / X. Gong, J. Zheng, Y. Zheng, S. Cao, H. Wen, B. Lin, Y. Sun // *Electrochim. Acta* – 2020. – T. 356 – 136858c.

288. Yu W. Facial fabrication of few-layer functionalized graphene with sole functional group through Diels–Alder reaction by ball milling / W. Yu, X. Gao, Z. Yuan, H. Liu, X. Wang, X. Zhang // *RSC Adv.* – 2022. – T. 12 – № 28 – 17990–18003c.
289. Yu M. Long-range ordered and atomic-scale control of graphene hybridization by photocycloaddition / M. Yu, C. Chen, Q. Liu, C. Mattioli, H. Sang, G. Shi, W. Huang, K. Shen, Z. Li, P. Ding, P. Guan, S. Wang, Y. Sun, J. Hu, A. Gourdon, L. Kantorovich, F. Besenbacher, M. Chen, F. Song, F. Rosei // *Nat. Chem.* – 2020. – T. 12 – № 11 – 1035–1041c.
290. Abdolmaleki A. Functionalization of Graphite with the Diels–Alder Reaction to Fabricate Metal-Free Electrocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction / A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, M. Mahmoudian, S. Kamali, M. Zhiani, B. Rezaei, A. R. T. Jahromi // *ChemistrySelect* – 2018. – T. 3 – № 46 – 13070–13075c.
291. Aliyeva S. Recent developments in edge-selective functionalization of surface of graphite and derivatives – a review / S. Aliyeva, R. Alosmanov, I. Buniyatzadeh, A. Azizov, A. Maharramov // *Soft Mater.* – 2019. – T. 17 – № 4 – 448–466c.
292. Zabihi O. Collision-induced activation: Towards industrially scalable approach to graphite nanoplatelets functionalization for superior polymer nanocomposites / O. Zabihi, M. Ahmadi, T. Abdollahi, S. Nikafshar, M. Naebe // *Sci. Rep.* – 2017. – T. 7 – № 1 – 3560c.
293. Xu J. Preparation of graphene via wet ball milling and in situ reversible modification with the Diels–Alder reaction / J. Xu, X. Zhao, F. Liu, L. Jin, G. Chen // *New J. Chem.* – 2020. – T. 44 – № 4 – 1236–1244c.
294. Zhang J. Ultrasonic-Assisted Diels–Alder Reaction Exfoliation of Graphite into Graphene with High Resveratrol Adsorption Capacity / J. Zhang, Q. Ouyang, Q. Gui, X. Chen // *Nanomaterials* – 2021. – T. 11 – № 11 – 3060c.
295. Lombardi L. Visible-Light Assisted Covalent Surface Functionalization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets with Arylazo Sulfones / L. Lombardi, A. Kovtun, S. Mantovani, G. Bertuzzi, L. Favaretto, C. Bettini, V. Palermo, M. Melucci, M. Bandini // *Chem. – A Eur. J.* – 2022. – T. 28 – № 26.
296. Biswal M. Sodide and Organic Halides Effect Covalent Functionalization of Single-Layer and Bilayer Graphene / M. Biswal, X. Zhang, D. Schilter, T. K. Lee, D. Y. Hwang, M. Saxena, S. H. Lee, S. Chen, S. K. Kwak, C. W. Bielawski, W. S. Bacsa, R. S. Ruoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – T. 139 – № 11 – 4202–4210c.
297. Halbig C.E. Oxo-Functionalized Graphene: A Versatile Precursor for Alkylated Graphene Sheets by Reductive Functionalization / C. E. Halbig, O. Martin, F. Hauke, S. Eigler, A. Hirsch // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – T. 24 – № 50 – 13348–13354c.
298. Pérez-Ojeda M.E. Carbon Nano-onions: Potassium Intercalation and Reductive Covalent Functionalization / M. E. Pérez-Ojeda, E. Castro, C. Kröckel, M. A. Lucherelli, U. Ludacka, J.

- Kotakoski, K. Werbach, H. Peterlik, M. Melle-Franco, J. C. Chacón-Torres, F. Hauke, L. Echegoyen, A. Hirsch, G. Abellán // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – T. 143 – № 45 – 18997–19007c.
299. Costentin C. Fragmentation of Aryl Halide π Anion Radicals. Bending of the Cleaving Bond and Activation vs Driving Force Relationships / C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – T. 126 – № 49 – 16051–16057c.
300. Isse A.A. Estimation of Standard Reduction Potentials of Halogen Atoms and Alkyl Halides / A. A. Isse, C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro // *J. Phys. Chem. B* – 2011. – T. 115 – № 4 – 678–684c.
301. Chupakhin O.N. Synthesis and properties of azines functionalized graphene with extremely high adsorptive ability to Eu^{3+} ions / O. N. Chupakhin, A. A. Musikhina, I. A. Utepova, V. N. Charushin, A. A. Rempel, V. I. Pryakhina, S. V. Pershina, L. A. Yolshina, E. Y. Zyryanova, E. G. Vovkotrub // *FlatChem* – 2022. – T. 33 – 100348c.
302. Chae S. Anomalous restoration of sp^2 hybridization in graphene functionalization / S. Chae, T.-H. Le, C. S. Park, Y. Choi, S. Kim, U. Lee, E. Heo, H. Lee, Y. A. Kim, O. S. Kwon, H. Yoon // *Nanoscale* – 2020. – T. 12 – № 25 – 13351–13359c.
303. Zhang T. Functionalization of Metal-Supported Graphene by an N -Heterocyclic Carbene / T. Zhang, S. B. Khomane, I. Singh, C. M. Crudden, P. H. McBreen // *J. Phys. Chem. C* – 2022. – T. 126 – № 34 – 14430–14440c.
304. Li W. Azidated Graphene: Direct Azidation from Monolayers, Click Chemistry, and Bulk Production from Graphite / W. Li, Y. Li, K. Xu // *Nano Lett.* – 2020. – T. 20 – № 1 – 534–539c.
305. Li W. Visible-Light Azidation and Chemical Patterning of Graphene via Photoredox Catalysis / W. Li, Y. Li, B. Wang, K. Xu // *J. Phys. Chem. C* – 2022. – T. 126 – № 50 – 21281–21286c.
306. Madsen M.R. Two-phase bipolar electrografting / M. R. Madsen, L. Koefoed, H. Jensen, K. Daasbjerg, S. U. Pedersen // *Electrochim. Acta* – 2019. – T. 317 – 61–69c.
307. Edelthammer K.F. Covalent 2D-Engineering of Graphene by Spatially Resolved Laser Writing/Reading/Erasing / K. F. Edelthammer, D. Dasler, L. Jurkiewicz, T. Nagel, S. Al-Fogra, F. Hauke, A. Hirsch // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2020. – T. 59 – № 51 – 23329–23334c.
308. Liu D. Fermi-Level Dependence of the Chemical Functionalization of Graphene with Benzoyl Peroxide / D. Liu, M. He, C. Huang, X. Sun, B. Gao // *J. Phys. Chem. C* – 2017. – T. 121 – № 19 – 10546–10551c.
309. Gao G. Heat-Initiated Chemical Functionalization of Graphene / G. Gao, D. Liu, S. Tang, C. Huang, M. He, Y. Guo, X. Sun, B. Gao // *Sci. Rep.* – 2016. – T. 6 – № 1 – 20034c.
310. Bao L. Hypervalent Iodine Compounds as Versatile Reagents for Extremely Efficient and Reversible Patterning of Graphene with Nanoscale Precision / L. Bao, B. Zhao, B. Yang, M. Halik, F. Hauke, A. Hirsch // *Adv. Mater.* – 2021. – T. 33 – № 31 – 2101653c.
311. Bao L. Covalent 2D Patterning, Local Electronic Structure and Polarization Switching of Graphene

- at the Nanometer Level / L. Bao, B. Zhao, M. Assebban, M. Halik, F. Hauke, A. Hirsch // Chem. – A Eur. J. – 2021. – T. 27 – № 34 – 8709–8713c.
312. Wei T. Direct Laser Writing on Graphene with Unprecedented Efficiency of Covalent Two-Dimensional Functionalization / T. Wei, S. Al-Fogra, F. Hauke, A. Hirsch // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – T. 142 – № 52 – 21926–21931c.
313. Al-Fogra S. Spatially Resolved Janus Patterning of Graphene by Direct Laser Writing / S. Al-Fogra, B. Yang, L. Jurkiewicz, F. Hauke, A. Hirsch, T. Wei // J. Am. Chem. Soc. – 2022. – T. 144 – № 43 – 19825–19831c.
314. Chen X. Defect Engineering of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide / X. Chen, P. Denninger, T. Stimpel-Lindner, E. Spiecker, G. S. Duesberg, C. Backes, K. C. Knirsch, A. Hirsch // Chem. – A Eur. J. – 2020. – T. 26 – № 29 – 6535–6544c.
315. Madhu M. MoS₂ and MoSe₂ Nanosheets as Triggers for Glutathione Dimerization in Solution and Glutathione Oxidation in Live Cells / M. Madhu, Q.-Y. Xue, W.-B. Tseng, T.-H. Chen, A. S. Krishna Kumar, W.-L. Tseng // ACS Appl. Nano Mater. – 2022. – T. 5 – № 8 – 10583–10595c.
316. Blanco M. Tuning on and off chemical- and photo-activity of exfoliated MoSe₂ nanosheets through morphologically selective “soft” covalent functionalization with porphyrins / M. Blanco, M. Lunardon, M. Bortoli, D. Mosconi, L. Girardi, L. Orian, S. Agnoli, G. Granozzi // J. Mater. Chem. A – 2020. – T. 8 – № 21 – 11019–11030c.
317. Kim T.I. Enhanced Triboelectric Nanogenerator Based on Tungsten Disulfide *via* Thiolated Ligand Conjugation / T. I. Kim, I.-J. Park, S. Kang, T.-S. Kim, S.-Y. Choi // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021. – T. 13 – № 18 – 21299–21309c.
318. Jung D. Surface Functionalization of Liquid-Phase Exfoliated, Two-Dimensional MoS₂ and WS₂ Nanosheets with 2-Mercaptoethanol / D. Jung, D. Kim, W. J. Yang, E. S. Cho, S. J. Kwon, J.-H. Han // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2018. – T. 18 – № 9 – 6265–6269c.
319. Zhao Y. Molecular Functionalization of Chemically Active Defects in WSe₂ for Enhanced Optoelectronics / Y. Zhao, S. M. Gali, C. Wang, A. Pershin, A. Slassi, D. Beljonne, P. Samorì // Adv. Funct. Mater. – 2020. – T. 30 – № 45 – 2005045c.
320. Fathi-Hafshejani P. Two-Dimensional-Material-Based Field-Effect Transistor Biosensor for Detecting COVID-19 Virus (SARS-CoV-2) / P. Fathi-Hafshejani, N. Azam, L. Wang, M. A. Kuroda, M. C. Hamilton, S. Hasim, M. Mahjouri-Samani // ACS Nano – 2021. – T. 15 – № 7 – 11461–11469c.
321. Presolski S. Functional Nanosheet Synthons by Covalent Modification of Transition-Metal Dichalcogenides / S. Presolski, L. Wang, A. H. Loo, A. Ambrosi, P. Lazar, V. Ranc, M. Otyepka, R. Zboril, O. Tomanec, J. Ugoletti, Z. Sofer, M. Pumera // Chem. Mater. – 2017. – T. 29 – № 5 – 2066–2073c.
322. Gerkman M.A. Direct Imaging of Individual Molecular Binding to Clean Nanopore Edges in 2D

- Monolayer MoS₂ / M. A. Gerkman, J. K. Lee, X. Li, Q. Zhang, M. Windley, M. V. Fonseca, Y. Lu, J. H. Warner, G. G. D. Han // *ACS Nano* – 2020. – T. 14 – № 1 – 153–165c.
323. Sideri I.K. Covalently Functionalized MoS₂ with Dithiolenes / I. K. Sideri, R. Arenal, N. Tagmatarchis // *ACS Mater. Lett.* – 2020. – T. 2 – № 7 – 832–837c.
324. Plantzopoulou A. One-step covalent hydrophobic/hydrophilic functionalization of chemically exfoliated molybdenum disulfide nanosheets with RAFT derived polymers / A. Plantzopoulou, A. Stergiou, M. Kafetzi, R. Arenal, S. Pispas, N. Tagmatarchis // *Chem. Commun.* – 2022. – T. 58 – № 6 – 795–798c.
325. Canton-Vitoria R. Functionalization of MoS₂ with 1,2-dithiolanes: toward donor-acceptor nanohybrids for energy conversion / R. Canton-Vitoria, Y. Sayed-Ahmad-Baraza, M. Pelaez-Fernandez, R. Arenal, C. Bittencourt, C. P. Ewels, N. Tagmatarchis // *npj 2D Mater. Appl.* – 2017. – T. 1 – № 1 – 13c.
326. Karunakaran S. Simultaneous Exfoliation and Functionalization of 2H-MoS₂ by Thiolated Surfactants: Applications in Enhanced Antibacterial Activity / S. Karunakaran, S. Pandit, B. Basu, M. De // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – T. 140 – № 39 – 12634–12644c.
327. Zhang A. An efficient and self-guided chemo-photothermal drug loading system based on copolymer and transferrin decorated MoS₂ nanodots for dually controlled drug release / A. Zhang, A. Li, W. Zhao, G. Yan, B. Liu, M. Liu, M. Li, B. Huo, J. Liu // *Chem. Eng. J.* – 2018. – T. 342 – 120–132c.
328. Xu S. Glycosylated MoS₂ Sheets for Capturing and Deactivating E. coli Bacteria: Combined Effects of Multivalent Binding and Sheet Size / S. Xu, S. Bhatia, X. Fan, P. Nickl, R. Haag // *Adv. Mater. Interfaces* – 2022. – T. 9 – № 9 – 2102315c.
329. Peng M.-Y. Multifunctional Nanosystem for Synergistic Tumor Therapy Delivered by Two-Dimensional MoS₂ / M.-Y. Peng, D.-W. Zheng, S.-B. Wang, S.-X. Cheng, X.-Z. Zhang // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 16 – 13965–13975c.
330. Sreeramareddy M. In situ polymerization and covalent functionalisation of trithiocyanuric acid by MoS₂ nanosheets resulting in a novel nanozyme with enhanced peroxidase activity / M. Sreeramareddy, M. Somasundrum, W. Surareungchai // *New J. Chem.* – 2020. – T. 44 – № 15 – 5809–5818c.
331. Ali S.R. Thiolated Ligand-Functionalized MoS₂ Nanosheets for Peroxidase-like Activities / S. R. Ali, M. De // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2021. – T. 4 – № 11 – 12682–12689c.
332. Karunakaran S. Functionalized Two-Dimensional MoS₂ with Tunable Charges for Selective Enzyme Inhibition / S. Karunakaran, S. Pandit, M. De // *ACS Omega* – 2018. – T. 3 – № 12 – 17532–17539c.
333. Zeng H. Modulation of bovine serum albumin aggregation by glutathione functionalized MoS₂

- quantum dots / H. Zeng, L. Sun, L. Qu, R. Yang // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2022. – T. 195 – 237–245c.
334. Wang X.-M. Boron-Modified Defect-Rich Molybdenum Disulfide Nanosheets: Reducing Nonspecific Adsorption and Promoting a High Capacity for Isolation of Immunoglobulin G / X.-M. Wang, Z.-J. Hu, P.-F. Guo, M.-L. Chen, J.-H. Wang // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – T. 12 – № 38 – 43273–43280c.
335. Yarali E. Impedimetric detection of miRNA biomarkers using paper-based electrodes modified with bulk crystals or nanosheets of molybdenum disulfide / E. Yarali, E. Eksin, H. Torul, A. Ganguly, U. Tamer, P. Papakonstantinou, A. Erdem // *Talanta* – 2022. – T. 241 – 123233c.
336. Yin M. Simple post-modification of MoS₂ using 4-mercaptobenzoic acid for enhanced photocatalytic hydrogen production performance / M. Yin, F. Qiao, F. Jia, W. Zhang, Y. Fan, Z. Li // *Mater. Lett.* – 2017. – T. 198 – 27–30c.
337. Girardi L. A DVD-MoS₂/Ag₂S/Ag Nanocomposite Thiol-Conjugated with Porphyrins for an Enhanced Light-Mediated Hydrogen Evolution Reaction / L. Girardi, M. Blanco, S. Agnoli, G. Rizzi, G. Granozzi // *Nanomaterials* – 2020. – T. 10 – № 7 – 1266c.
338. Sreeramareddygar M. Polythiocyanuric acid-functionalized MoS₂ nanosheet-based high flux membranes for removal of toxic heavy metal ions and congo red / M. Sreeramareddygar, J. Mannekote Shivanna, M. Somasundrum, K. Soontarapa, W. Surareungchai // *Chem. Eng. J.* – 2021. – T. 425 – 130592c.
339. Kumari S. Surface Functionalization of WS₂ Nanosheets with Alkyl Chains for Enhancement of Dispersion Stability and Tribological Properties / S. Kumari, A. Chouhan, O. P. Sharma, S. A. Tawfik, K. Tran, M. J. S. Spencer, S. K. Bhargava, S. Walia, A. Ray, O. P. Khatri // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2022. – T. 14 – № 1 – 1334–1346c.
340. Stoeckel M.-A. Boosting and Balancing Electron and Hole Mobility in Single- and Bilayer WSe₂ Devices via Tailored Molecular Functionalization / M.-A. Stoeckel, M. Gobbi, T. Leydecker, Y. Wang, M. Eredia, S. Bonacchi, R. Verucchi, M. Timpel, M. V. Nardi, E. Orgiu, P. Samorì // *ACS Nano* – 2019. – T. 13 – № 10 – 11613–11622c.
341. Chen X. Covalent Bisfunctionalization of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide / X. Chen, C. Bartlam, V. Lloret, N. Moses Badlyan, S. Wolff, R. Gillen, T. Stimpel-Lindner, J. Maultzsch, G. S. Duesberg, K. C. Knirsch, A. Hirsch // *Angew. Chemie* – 2021. – T. 133 – № 24 – 13596–13604c.
342. Yan E.X. Reductant-Activated, High-Coverage, Covalent Functionalization of 1T'-MoS₂ / E. X. Yan, M. Cabán-Acevedo, K. M. Papadantonakis, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis // *ACS Mater. Lett.* – 2020. – T. 2 – № 2 – 133–139c.
343. Evans J.M. Demonstration of a Sensitive and Stable Chemical Gas Sensor Based on Covalently Functionalized MoS₂ / J. M. Evans, K. S. Lee, E. X. Yan, A. C. Thompson, M. B. Morla, M. C. Meier, Z. P. Ifkovits, A. I. Carim, N. S. Lewis // *ACS Mater. Lett.* – 2022. – T. 4 – № 8 – 1475–1480c.

344. Singh N.K. Remarkable photochemical HER activity of semiconducting 2H MoSe₂ and MoS₂ covalently linked to layers of 2D structures and of the stable metallic 1T phases prepared solvo- or hydrothermally / N. K. Singh, A. Soni, R. Singh, U. Gupta, K. Pramoda, C. N. R. Rao // *J. Chem. Sci.* – 2018. – T. 130 – № 10 – 131c.
345. Manjunatha S. Reaction with organic halides as a general method for the covalent functionalization of nanosheets of 2D chalcogenides and related materials / S. Manjunatha, S. Rajesh, P. Vishnoi, C. N. R. Rao // *J. Mater. Res.* – 2017. – T. 32 – № 15 – 2984–2992c.
346. Yan E. Experimental and Theoretical Comparison of Potential-dependent Methylation on Chemically Exfoliated WS₂ and MoS₂ / E. Yan, R. Balgley, M. B. Morla, S. Kwon, C. B. Musgrave, B. S. Brunschwig, W. A. Goddard, N. S. Lewis // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2022. – T. 14 – № 7 – 9744–9753c.
347. García-Dalí S. Molecular Functionalization of 2H-Phase MoS₂ Nanosheets via an Electrolytic Route for Enhanced Catalytic Performance / S. García-Dalí, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Jódar, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – T. 13 – № 28 – 33157–33171c.
348. Paredes J.I. Impact of Covalent Functionalization on the Aqueous Processability, Catalytic Activity, and Biocompatibility of Chemically Exfoliated MoS₂ Nanosheets / J. I. Paredes, J. M. Munuera, S. Villar-Rodil, L. Guardia, M. Ayán-Varela, A. Pagán, S. D. Aznar-Cervantes, J. L. Cenis, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – T. 8 – № 41 – 27974–27986c.
349. Pramoda K. Nanocomposites of C₃N₄ with Layers of MoS₂ and Nitrogenated rGO, obtained by Covalent Cross-Linking: Synthesis, Characterization, and HER Activity / K. Pramoda, U. Gupta, M. Chhetri, A. Bandyopadhyay, S. K. Pati, C. N. R. Rao // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 12 – 10664–10672c.
350. Pramoda K. Covalently Bonded MoS₂ –Borocarbonitride Nanocomposites Generated by Using Surface Functionalities on the Nanosheets and Their Remarkable HER Activity / K. Pramoda, M. M. Ayyub, N. K. Singh, M. Chhetri, U. Gupta, A. Soni, C. N. R. Rao // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – T. 122 – № 25 – 13376–13384c.
351. Chen X. Ru II Photosensitizer-Functionalized Two-Dimensional MoS₂ for Light-Driven Hydrogen Evolution / X. Chen, D. McAteer, C. McGuinness, I. Godwin, J. N. Coleman, A. R. McDonald // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – T. 24 – № 2 – 351–355c.
352. Li D.O. Reaction Kinetics for the Covalent Functionalization of Two-Dimensional MoS₂ by Aryl Diazonium Salts / D. O. Li, X. S. Chu, Q. H. Wang // *Langmuir* – 2019. – T. 35 – № 17 – 5693–5701c.
353. Chen X. Covalent Bisfunctionalization of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide / X. Chen, C. Bartlam, V. Lloret, N. Moses Badlyan, S. Wolff, R. Gillen, T. Stimpel-Lindner, J. Maultzsch, G. S. Duesberg, K. C. Knirsch, A. Hirsch // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2021. – T. 60 – № 24 – 13484–13492c.

354. Daukiya L. Covalent functionalization of molybdenum disulfide by chemically activated diazonium salts / L. Daukiya, J. Teyssandier, S. Eyley, S. El Kazzi, M. C. Rodríguez González, B. Pradhan, W. Thielemans, J. Hofkens, S. De Feyter // *Nanoscale* – 2021. – T. 13 – № 5 – 2972–2981c.
355. Morant-Giner M. Functionalisation of MoS₂ 2D layers with diarylethene molecules / M. Morant-Giner, J. M. Carbonell-Vilar, M. Viciano-Chumillas, A. Forment-Aliaga, J. Cano, E. Coronado // *J. Mater. Chem. C* – 2021. – T. 9 – № 33 – 10975–10984c.
356. Chu X.S. Direct Covalent Chemical Functionalization of Unmodified Two-Dimensional Molybdenum Disulfide / X. S. Chu, A. Yousaf, D. O. Li, A. A. Tang, A. Debnath, D. Ma, A. A. Green, E. J. G. Santos, Q. H. Wang // *Chem. Mater.* – 2018. – T. 30 – № 6 – 2112–2128c.
357. Liu Z. Reactivity of Diazonium Salts on Single- and Multilayer MoS₂ on Au(111) / Z. Liu, N. Hawthorne, F. Wu, N. Sheehan, N. Argibay, J. F. Curry, J. D. Batteas // *J. Phys. Chem. C* – 2022. – T. 126 – № 43 – 18266–18274c.
358. Li D.O. Covalent chemical functionalization of semiconducting layered chalcogenide nanosheets / D. O. Li, M. S. Gilliam, X. S. Chu, A. Yousaf, Y. Guo, A. A. Green, Q. H. Wang // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2019. – T. 4 – № 4 – 962–973c.
359. Yang S. Novel Surface Molecular Functionalization Route To Enhance Environmental Stability of Tellurium-Containing 2D Layers / S. Yang, Y. Qin, B. Chen, V. O. Özçelik, C. E. White, Y. Shen, S. Yang, S. Tongay // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 51 – 44625–44631c.
360. Lihter M. Electrochemical Functionalization of Selectively Addressed MoS₂ Nanoribbons for Sensor Device Fabrication / M. Lihter, M. Graf, D. Iveković, M. Zhang, T.-H. Shen, Y. Zhao, M. Macha, V. Tileli, A. Radenovic // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2021. – T. 4 – № 2 – 1076–1084c.
361. Park Y. Tunable Optical Transition in 2H-MoS₂ *via* Direct Electrochemical Engineering of Vacancy Defects and Surface S–C Bonds / Y. Park, S. Shin, Y. An, J.-G. Ahn, G. Shin, C. Ahn, J. Bang, J. Baik, Y. Kim, J. Jung, H. Lim // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – T. 12 – № 36 – 40870–40878c.
362. Benson E.E. Balancing the Hydrogen Evolution Reaction, Surface Energetics, and Stability of Metallic MoS₂ Nanosheets *via* Covalent Functionalization / E. E. Benson, H. Zhang, S. A. Schuman, S. U. Nanayakkara, N. D. Bronstein, S. Ferrere, J. L. Blackburn, E. M. Miller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – T. 140 – № 1 – 441–450c.
363. Cai M. Cobaloxime anchored MoS₂ nanosheets as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / M. Cai, F. Zhang, C. Zhang, C. Lu, Y. He, Y. Qu, H. Tian, X. Feng, X. Zhuang // *J. Mater. Chem. A* – 2018. – T. 6 – № 1 – 138–144c.
364. Ji H.G. Chemically Tuned p- and n-Type WSe₂ Monolayers with High Carrier Mobility for Advanced Electronics / H. G. Ji, P. Solís-Fernández, D. Yoshimura, M. Maruyama, T. Endo, Y. Miyata, S. Okada, H. Ago // *Adv. Mater.* – 2019. – T. 31 – № 42 – 1903613c.
365. Saha D. Tuning the Chemical and Mechanical Properties of Conductive MoS₂ Thin Films by

- Surface Modification with Aryl Diazonium Salts / D. Saha, S. Angizi, M. Darestani-Farahani, J. Dalmieda, P. R. Selvaganapathy, P. Kruse // *Langmuir* – 2022. – T. 38 – № 12 – 3666–3675c.
366. Vera-Hidalgo M. Mild Covalent Functionalization of Transition Metal Dichalcogenides with Maleimides: A “Click” Reaction for 2H-MoS₂ and WS₂ / M. Vera-Hidalgo, E. Giovanelli, C. Navío, E. M. Pérez // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – T. 141 – № 9 – 3767–3771c.
367. Vázquez Sulleiro M. Covalent Cross-Linking of 2H-MoS₂ Nanosheets / M. Vázquez Sulleiro, R. Quirós-Ovies, M. Vera-Hidalgo, I. J. Gómez, V. Sebastián, J. Santamaría, E. M. Pérez // *Chem. – A Eur. J.* – 2021. – T. 27 – № 9 – 2993–2996c.
368. Quirós-Ovies R. Controlled Covalent Functionalization of 2 H-MoS₂ with Molecular or Polymeric Adlayers / R. Quirós-Ovies, M. Vázquez Sulleiro, M. Vera-Hidalgo, J. Prieto, I. J. Gómez, V. Sebastián, J. Santamaría, E. M. Pérez // *Chem. – A Eur. J.* – 2020. – T. 26 – № 29 – 6629–6634c.
369. Vázquez Sulleiro M. Fabrication of devices featuring covalently linked MoS₂–graphene heterostructures / M. Vázquez Sulleiro, A. Develioglu, R. Quirós-Ovies, L. Martín-Pérez, N. Martín Sabanés, M. L. Gonzalez-Juarez, I. J. Gómez, M. Vera-Hidalgo, V. Sebastián, J. Santamaría, E. Burzurí, E. M. Pérez // *Nat. Chem.* – 2022. – T. 14 – № 6 – 695–700c.
370. Tuci G. Multimodal hybrid 2D networks via the thiol-epoxide reaction on 1T/2H MoS₂ polytypes / G. Tuci, A. Rossin, C. Pham-Huu, D. Mosconi, L. Luconi, S. Agnoli, G. Granozzi, G. Giambastiani // *Mater. Chem. Front.* – 2021. – T. 5 – № 8 – 3470–3479c.
371. Ishay R. Ben Multiple functionalization of tungsten disulfide inorganic nanotubes by covalently grafted conductive polythiophenes / R. Ben Ishay, Y. Harel, R. Lavi, J.-P. Lellouche // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6 – № 92 – 89585–89598c.
372. Raichman D. A new polythiophene-driven coating method on an inorganic INT/IF-WS₂ nanomaterial surface / D. Raichman, R. Ben-Shabat Binyamini, J.-P. Lellouche // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6 – № 6 – 4490–4504c.
373. Sadhukhan T. Generating Bright Emissive States by Modulating the Bandgap of Monolayer Tungsten Diselenide / T. Sadhukhan, G. C. Schatz // *J. Phys. Chem. C* – 2022. – T. 126 – № 12 – 5598–5606c.
374. Adofo L.A. Hydrogen evolution reaction catalyst with high catalytic activity by interplay between organic molecules and transition metal dichalcogenide monolayers / L. A. Adofo, H. J. Kim, F. O.-T. Agyapong-Fordjour, H. T. Thanh Nguyen, J. W. Jin, Y. I. Kim, S. J. Kim, J. H. Kim, S. Boandoh, S. H. Choi, S. J. Lee, S. J. Yun, Y.-M. Kim, S. M. Kim, Y.-K. Han, K. K. Kim // *Mater. Today Energy* – 2022. – T. 25 – 100976c.
375. Zhou Z. Quaternary Ammonium Salts: Insights into Synthesis and New Directions in Antibacterial Applications / Z. Zhou, S. Zhou, X. Zhang, S. Zeng, Y. Xu, W. Nie, Y. Zhou, T. Xu, P. Chen // *Bioconjug. Chem.* – 2023. – T. 34 – № 2 – 302–325c.

376. Jiao Y. Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance / Y. Jiao, L. Niu, S. Ma, J. Li, F. R. Tay, J. Chen // *Prog. Polym. Sci.* – 2017. – T. 71 – 53–90c.
377. Jijie R. Enhanced antibacterial activity of carbon dots functionalized with ampicillin combined with visible light triggered photodynamic effects. / R. Jijie, A. Barras, J. Bouckaert, N. Dumitrascu, S. Szunerits, R. Boukherroub // *Colloids Surf. B. Biointerfaces* – 2018. – T. 170 – 347–354c.
378. Postnikov P.S. Aryldiazonium tosylates as new efficient agents for covalent grafting of aromatic groups on carbon coatings of metal nanoparticles / P. S. Postnikov, M. E. Trusova, T. A. Fedushchak, M. A. Uimin, A. E. Ermakov, V. D. Filimonov // *Nanotechnologies Russ.* – 2010. – T. 5 – № 7–8 – 446–449c.
379. Mirkhalaf F. Synthesis of Metal Nanoparticles Stabilized by Metal–Carbon Bonds / F. Mirkhalaf, J. Paprotny, D. J. Schiffrin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – T. 128 – № 23 – 7400–7401c.
380. Wang H. Nitrogen-doped carbon dots for “green” quantum dot solar cells / H. Wang, P. Sun, S. Cong, J. Wu, L. Gao, Y. Wang, X. Dai, Q. Yi, G. Zou // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – T. 11 – № 1 – 1–6c.
381. Blacha-Grzechnik A. Phenothiazines grafted on the electrode surface from diazonium salts as molecular layers for photochemical generation of singlet oxygen / A. Blacha-Grzechnik, K. Piwowar, P. Koscielniak, M. Kwoka, J. Szuber, J. Zak // *Electrochim. Acta* – 2015. – T. 182 – 1085–1092c.
382. Kesavan S. A novel approach to fabricate stable graphene layers on electrode surfaces using simultaneous electroreduction of diazonium cations and graphene oxide / S. Kesavan, S. A. John // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6 – № 67 – 62876–62883c.
383. Carbonaro On the Emission Properties of Carbon Dots: Reviewing Data and Discussing Models / Carbonaro, Corpino, Salis, Mocci, Thakkar, Olla, Ricci // *C — J. Carbon Res.* – 2019. – T. 5 – № 4 – 60c.
384. Chen B. Bin Fluorescent carbon dots functionalization / B. Bin Chen, M. L. Liu, C. M. Li, C. Z. Huang // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2019. – T. 270 – 165–190c.
385. Zhu S. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective / S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang // *Nano Res.* – 2015. – T. 8 – № 2 – 355–381c.
386. Ding H. Surface states of carbon dots and their influences on luminescence / H. Ding, X.-H. Li, X.-B. Chen, J.-S. Wei, X.-B. Li, H.-M. Xiong // *J. Appl. Phys.* – 2020. – T. 127 – № 23 – 231101c.
387. Baruah U. Reversible on/off switching of fluorescence via esterification of carbon dots / U. Baruah, M. J. Deka, D. Chowdhury // *RSC Adv.* – 2014. – T. 4 – № 69 – 36917c.
388. Sandeep Kumar G. Amino-functionalized graphene quantum dots: origin of tunable heterogeneous photoluminescence / G. Sandeep Kumar, R. Roy, D. Sen, U. K. Ghorai, R. Thapa, N. Mazumder, S.

- Saha, K. K. Chattopadhyay // *Nanoscale* – 2014. – T. 6 – № 6 – 3384c.
389. Tuson H.H. Bacteria–surface interactions / H. H. Tuson, D. B. Weibel // *Soft Matter* – 2013. – T. 9 – № 17 – 4368c.
390. Sahli C. Recent advances in nanotechnology for eradicating bacterial biofilm / C. Sahli, S. E. Moya, J. S. Lomas, C. Gravier-Pelletier, R. Briandet, M. Hémadi // *Theranostics* – 2022. – T. 12 – № 5 – 2383–2405c.
391. Li F. Effects of Quaternary Ammonium Chain Length on Antibacterial Bonding Agents / F. Li, M. D. Weir, H. H. K. Xu // *J. Dent. Res.* – 2013. – T. 92 – № 10 – 932–938c.
392. Zhang K. Effects of quaternary ammonium chain length on the antibacterial and remineralizing effects of a calcium phosphate nanocomposite / K. Zhang, L. Cheng, M. D. Weir, Y.-X. Bai, H. H. Xu // *Int. J. Oral Sci.* – 2016. – T. 8 – № 1 – 45–53c.
393. Lv X. Construction of a quaternary ammonium salt platform with different alkyl groups for antibacterial and biosensor applications / X. Lv, C. Liu, S. Song, Y. Qiao, Y. Hu, P. Li, Z. Li, S. Sun // *RSC Adv.* – 2018. – T. 8 – № 6 – 2941–2949c.
394. Sapozhnikov S. V. Design, synthesis, antibacterial activity and toxicity of novel quaternary ammonium compounds based on pyridoxine and fatty acids / S. V. Sapozhnikov, A. E. Sabirova, N. V. Shtyrin, A. Y. Druk, M. N. Agafonova, M. N. Chirkova, R. R. Kazakova, D. Y. Grishaev, T. V. Nikishova, E. S. Krylova, E. V. Nikitina, A. R. Kayumov, Y. G. Shtyrin // *Eur. J. Med. Chem.* – 2021. – T. 211 – 113100c.
395. Chen A. Cationic Molecular Umbrellas as Antibacterial Agents with Remarkable Cell-Type Selectivity / A. Chen, A. Karanastasis, K. R. Casey, M. Necelis, B. R. Carone, G. A. Caputo, E. F. Palermo // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – T. 12 – № 19 – 21270–21282c.
396. Benkova M. Synthesis, Antimicrobial Effect and Lipophilicity-Activity Dependence of Three Series of Dichained N -Alkylammonium Salts / M. Benkova, O. Soukup, L. Prchal, R. Sleha, T. Eleršek, M. Novak, K. Sepčić, N. Gunde-Cimerman, R. Dolezal, V. Bostik, P. Bostik, J. Marek // *ChemistrySelect* – 2019. – T. 4 – № 41 – 12076–12084c.
397. Yew P.Y.M. Quarternized Short Polyethylenimine Shows Good Activity against Drug-Resistant Bacteria / P. Y. M. Yew, P. L. Chee, O. Cally, K. Zhang, S. S. Liow, X. J. Loh // *Macromol. Mater. Eng.* – 2017. – T. 302 – № 9 – 1700186c.
398. Chien H.-W. Studies of PET nonwovens modified by novel antimicrobials configured with both N -halamine and dual quaternary ammonium with different alkyl chain length / H.-W. Chien, Y.-Y. Chen, Y.-L. Chen, C.-H. Cheng, J.-C. Lin // *RSC Adv.* – 2019. – T. 9 – № 13 – 7257–7265c.
399. Chrószcz M. Nanoparticles of Quaternary Ammonium Polyethylenimine Derivatives for Application in Dental Materials / M. Chrószcz, I. Barszczewska-Rybarek // *Polymers (Basel)*. – 2020. – T. 12 – № 11 – 2551c.

400. Mezziani M.J. Visible-Light-Activated Bactericidal Functions of Carbon “Quantum” Dots / M. J. Mezziani, X. Dong, L. Zhu, L. P. Jones, G. E. LeCroy, F. Yang, S. Wang, P. Wang, Y. Zhao, L. Yang, R. A. Tripp, Y.-P. Sun // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – T. 8 – № 17 – 10761–10766c.
401. Havrdova M. Toxicity of carbon dots – Effect of surface functionalization on the cell viability, reactive oxygen species generation and cell cycle / M. Havrdova, K. Hola, J. Skopalik, K. Tomankova, M. Petr, K. Cepe, K. Polakova, J. Tucek, A. B. Bourlinos, R. Zboril // *Carbon* – 2016. – T. 99 – 238–248c.
402. Sharma D. Antibiotics versus biofilm: an emerging battleground in microbial communities / D. Sharma, L. Misba, A. U. Khan // *Antimicrob. Resist. Infect. Control* – 2019. – T. 8 – № 1 – 76c.
403. Lebeaux D. Biofilm-Related Infections: Bridging the Gap between Clinical Management and Fundamental Aspects of Recalcitrance toward Antibiotics / D. Lebeaux, J.-M. Ghigo, C. Beloin // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* – 2014. – T. 78 – № 3 – 510–543c.
404. Makabenta J.M. V. Nanomaterial-based therapeutics for antibiotic-resistant bacterial infections / J. M. V. Makabenta, A. Nabawy, C.-H. Li, S. Schmidt-Malan, R. Patel, V. M. Rotello // *Nat. Rev. Microbiol.* – 2021. – T. 19 – № 1 – 23–36c.
405. Li X. Control of nanoparticle penetration into biofilms through surface design / X. Li, Y.-C. Yeh, K. Giri, R. Mout, R. F. Landis, Y. S. Prakash, V. M. Rotello // *Chem. Commun.* – 2015. – T. 51 – № 2 – 282–285c.
406. Wang H. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots for Preventing Biofilm Formation and Eradicating Drug-Resistant Bacteria Infection / H. Wang, Z. Song, J. Gu, S. Li, Y. Wu, H. Han // *ACS Biomater. Sci. Eng.* – 2019. – T. 5 – № 9 – 4739–4749c.
407. Li P. Low-toxicity carbon quantum dots derived from gentamicin sulfate to combat antibiotic resistance and eradicate mature biofilms / P. Li, S. Liu, W. Cao, G. Zhang, X. Yang, X. Gong, X. Xing // *Chem. Commun.* – 2020. – T. 56 – № 15 – 2316–2319c.
408. Ran H.-H. Multifunctional quaternized carbon dots with enhanced biofilm penetration and eradication efficiencies / H.-H. Ran, X. Cheng, Y.-W. Bao, X.-W. Hua, G. Gao, X. Zhang, Y.-W. Jiang, Y.-X. Zhu, F.-G. Wu // *J. Mater. Chem. B* – 2019. – T. 7 – № 33 – 5104–5114c.
409. Hall-Stoodley L. Bacterial biofilms: from the Natural environment to infectious diseases / L. Hall-Stoodley, J. W. Costerton, P. Stoodley // *Nat. Rev. Microbiol.* – 2004. – T. 2 – № 2 – 95–108c.
410. Li H. Reactive Oxygen Species in Pathogen Clearance: The Killing Mechanisms, the Adaption Response, and the Side Effects / H. Li, X. Zhou, Y. Huang, B. Liao, L. Cheng, B. Ren // *Front. Microbiol.* – 2021. – T. 11.
411. Hao X. Antibacterial activity of positively charged carbon quantum dots without detectable resistance for wound healing with mixed bacteria infection / X. Hao, L. Huang, C. Zhao, S. Chen, W. Lin, Y. Lin, L. Zhang, A. Sun, C. Miao, X. Lin, M. Chen, S. Weng // *Mater. Sci. Eng. C* – 2021. – T.

123 – 111971c.

412. Boulos L. LIVE/DEAD® BacLight™: application of a new rapid staining method for direct enumeration of viable and total bacteria in drinking water / L. Boulos, M. Prévost, B. Barbeau, J. Coallier, R. Desjardins // *J. Microbiol. Methods* – 1999. – T. 37 – № 1 – 77–86c.
413. Jeong J.H. Recent trends in covalent functionalization of 2D materials / J. H. Jeong, S. Kang, N. Kim, R. Joshi, G.-H. Lee // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – T. 24 – № 18 – 10684–10711c.
414. Wetzl C. The Covalent Functionalization of Surface-Supported Graphene: An Update / C. Wetzl, A. Silvestri, M. Garrido, H. Hou, A. Criado, M. Prato // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2023. – T. 62 – № 6.
415. 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. – A Eur. J.* – 2017. – T. 23 – № 66 – 16738–16742c.
416. Oh Y.J. Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor / Y. J. Oh, J. J. Yoo, Y. Il Kim, J. K. Yoon, H. N. Yoon, J.-H. Kim, S. Bin Park // *Electrochim. Acta* – 2014. – T. 116 – 118–128c.
417. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach // *Encycl. Anal. Chem.* – 2006.
418. Chen Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes / Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma // *Carbon* – 2011. – T. 49 – № 2 – 573–580c.
419. Feng W. Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications / W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li // *Adv. Sci.* – 2016. – T. 3 – № 7 – 1500413c.
420. Rodriguez R.D. High-power laser-patterning graphene oxide: A new approach to making arbitrarily-shaped self-aligned electrodes / R. D. Rodriguez, G. V Murastov, A. Lipovka, M. I. Fatkullin, O. Nozdrina, S. K. Pavlov, P. S. Postnikov, M. M. Chehimi, J.-J. Chen, E. Sheremet // *Carbon* – 2019. – T. 151 – 148–155c.
421. Blume R. Characterizing Graphitic Carbon with X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Step-by-Step Approach / R. Blume, D. Rosenthal, J.-P. Tessonnier, H. Li, A. Knop-Gericke, R. Schlögl // *ChemCatChem* – 2015. – T. 7 – № 18 – 2871–2881c.
422. Beltrán-Rodil S. Reaction of Benzyne with Styrene Oxide: Insertion of Arynes into a C-O Bond of Epoxides / S. Beltrán-Rodil, D. Peña, E. Guitián // *Synlett* – 2007. – T. 2007 – № 08 – 1308–1310c.
423. Maio A. Perfluorocarbons–graphene oxide nanoplateforms as biocompatible oxygen reservoirs / A. Maio, R. Scaffaro, L. Lentini, A. Palumbo Piccionello, I. Pibiri // *Chem. Eng. J.* – 2018. – T. 334 – 54–65c.
424. Park S.M. Quantitative analysis of an organic thin film by XPS, AFM and FT-IR / S. M. Park, H. Yu, M. G. Park, S. Y. Han, S. W. Kang, H. M. Park, J. W. Kim // *Surf. Interface Anal.* – 2012. – T. 44

– № 2 – 156–161c.

425. Wu J.-B. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices / J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, P.-H. Tan // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – T. 47 – № 5 – 1822–1873c.

426. Saito R. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes / R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus // *Adv. Phys.* – 2011. – T. 60 – № 3 – 413–550c.

427. Menaa F. Development of carbon-fluorine spectroscopy for pharmaceutical and biomedical applications / F. Menaa, B. Menaa, O. Sharts // *Faraday Discuss.* – 2011. – T. 149 – № 0 – 269–278c.

428. Criado A. The Covalent Functionalization of Graphene on Substrates / A. Criado, M. Melchionna, S. Marchesan, M. Prato // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – T. 54 – № 37 – 10734–10750c.

429. Paredes J.I. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents / J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // *Langmuir* – 2008. – T. 24 – № 19 – 10560–10564c.

430. Li D. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets / D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – T. 3 – № 2 – 101–105c.

431. Pal B. Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review / B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose // *Nanoscale Adv.* – 2019. – T. 1 – № 10 – 3807–3835c.

432. Lee K. Tunable Sub-nanopores of Graphene Flake Interlayers with Conductive Molecular Linkers for Supercapacitors / K. Lee, Y. Yoon, Y. Cho, S. M. Lee, Y. Shin, H. Lee, H. Lee // *ACS Nano* – 2016. – T. 10 – № 7 – 6799–6807c.

433. Niu Z. Enhanced electrochemical performance of three-dimensional graphene/carbon nanotube composite for supercapacitor application / Z. Niu, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Lu, J. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2020. – T. 820 – 153114c.

434. Xu J. Activated carbon coated CNT core-shell nanocomposite for supercapacitor electrode with excellent rate performance at low temperature / J. Xu, X. Wang, X. Zhou, N. Yuan, S. Ge, J. Ding // *Electrochim. Acta* – 2019. – T. 301 – 478–486c.

435. Lv H. Carbon quantum dots anchoring MnO₂/graphene aerogel exhibits excellent performance as electrode materials for supercapacitor / H. Lv, Y. Yuan, Q. Xu, H. Liu, Y.-G. Wang, Y. Xia // *J. Power Sources* – 2018. – T. 398 – 167–174c.

436. Chang H.-W. Electrochemically Activated Reduced Graphene Oxide Used as Solid-State Symmetric Supercapacitor: An X-ray Absorption Spectroscopic Investigation / H.-W. Chang, Y.-R. Lu, J.-L. Chen, C.-L. Chen, J.-M. Chen, Y.-C. Tsai, W. C. Chou, C.-L. Dong // *J. Phys. Chem. C* – 2016. – T. 120 – № 39 – 22134–22141c.

437. Shen C. Rational design of activated carbon nitride materials for symmetric supercapacitor applications / C. Shen, R. Li, L. Yan, Y. Shi, H. Guo, J. Zhang, Y. Lin, Z. Zhang, Y. Gong, L. Niu // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – T. 455 – 841–848c.

438. Balaji S.S. Synthesis of Boron-Doped Graphene by Supercritical Fluid Processing and its Application in Symmetric Supercapacitors using Various Electrolytes / S. S. Balaji, M. Karnan, J. Kamarsamam, M. Sathish // *ChemElectroChem* – 2019. – T. 6 – № 5 – 1492–1499c.
439. Balaji S.S. Performance evaluation of B-doped graphene prepared via two different methods in symmetric supercapacitor using various electrolytes / S. S. Balaji, M. Karnan, P. Anandhaganesh, S. M. Tauquir, M. Sathish // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – T. 491 – 560–569c.
440. Balaji S.S. Supercritical fluid assisted synthesis of S-doped graphene and its symmetric supercapacitor performance evaluation using different electrolytes / S. S. Balaji, J. Anandha Raj, M. Karnan, M. Sathish // *Synth. Met.* – 2019. – T. 255 – 116111c.
441. Balaji S.S. Symmetric electrochemical supercapacitor performance evaluation of N-doped graphene prepared via supercritical fluid processing / S. S. Balaji, M. Karnan, M. Sathish // *J. Solid State Electrochem.* – 2018. – T. 22 – № 12 – 3821–3832c.
442. Xiong Z. Self-Assembled Multilayer Films of Sulfonated Graphene and Polystyrene-Based Diazonium Salt as Photo-Cross-Linkable Supercapacitor Electrodes / Z. Xiong, T. Gu, X. Wang // *Langmuir* – 2014. – T. 30 – № 2 – 522–532c.
443. Alipour S. Investigation of the electrochemical behavior of functionalized graphene by nitrophenyl groups as a potential electrode for supercapacitors / S. Alipour, S. M. Mousavi-Khoshdeld // *Electrochim. Acta* – 2019. – T. 317 – 301–311c.
444. Zhuo Y. Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Chemical Functionalization of Graphene for Supercapacitor Electrodes / Y. Zhuo, I. A. Kinloch, M. A. Bissett // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – T. 167 – № 11 – 110531c.
445. 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. – T. 11 – № 41 – 5556–5564c.
446. Strachan J. Critical review: hydrothermal synthesis of 1T-MoS₂ – an important route to a promising material / J. Strachan, A. F. Masters, T. Maschmeyer // *J. Mater. Chem. A* – 2021. – T. 9 – № 15 – 9451–9461c.
447. Tan S.J.R. Temperature- and Phase-Dependent Phonon Renormalization in 1T'-MoS₂ / S. J. R. Tan, S. Sarkar, X. Zhao, X. Luo, Y. Z. Luo, S. M. Poh, I. Abdelwahab, W. Zhou, T. Venkatesan, W. Chen, S. Y. Quek, K. P. Loh // *ACS Nano* – 2018. – T. 12 – № 5 – 5051–5058c.
448. Calandra M. Chemically exfoliated single-layer MoS₂: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles / M. Calandra // *Phys. Rev. B* – 2013. – T. 88 – № 24 – 245428c.
449. Jin Q. Mechanisms of Semiconducting 2H to Metallic 1T Phase Transition in Two-dimensional MoS₂ Nanosheets / Q. Jin, N. Liu, B. Chen, D. Mei // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – T. 122 – № 49 – 28215–28224c.

450. Jayabal S. Metallic 1T-MoS₂ nanosheets and their composite materials: Preparation, properties and emerging applications / S. Jayabal, J. Wu, J. Chen, D. Geng, X. Meng // *Mater. Today Energy* – 2018. – T. 10 – 264–279c.
451. Thi Xuyen N. Hybridized 1T/2H MoS₂ Having Controlled 1T Concentrations and its use in Supercapacitors / N. Thi Xuyen, J.-M. Ting // *Chem. - A Eur. J.* – 2017. – T. 23 – № 68 – 17348–17355c.
452. Bulusheva L.G. Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes / L. G. Bulusheva, Y. V Fedoseeva, E. Flahaut, J. Rio, C. P. Ewels, V. O. Koroteev, G. Van Lier, D. V Vyalikh, A. V Okotrub // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2017. – T. 8 – 1688–1698c.
453. Mignuzzi S. Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS₂ / S. Mignuzzi, A. J. Pollard, N. Bonini, B. Brennan, I. S. Gilmore, M. A. Pimenta, D. Richards, D. Roy // *Phys. Rev. B* – 2015. – T. 91 – № 19 – 195411c.
454. Qian Q. In Situ Resonant Raman Spectroscopy to Monitor the Surface Functionalization of MoS₂ and WSe₂ for High-k Integration: A First-Principles Study / Q. Qian, Z. Zhang, K. J. Chen // *Langmuir* – 2018. – T. 34 – № 8 – 2882–2889c.
455. Windom B.C. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems / B. C. Windom, W. G. Sawyer, D. W. Hahn // *Tribol. Lett.* – 2011. – T. 42 – № 3 – 301–310c.
456. Stergiou A. An ion-selective crown ether covalently grafted onto chemically exfoliated MoS₂ as a biological fluid sensor / A. Stergiou, C. Stangel, R. Canton-Vitoria, R. Kitaura, N. Tagmatarchis // *Nanoscale* – 2021. – T. 13 – № 19 – 8948–8957c.
457. Hansch C. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters / C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft // *Chem. Rev.* – 1991. – T. 91 – № 2 – 165–195c.
458. Hsieh M.-H. A germanium nanoparticles/molybdenum disulphide (MoS₂) nanocomposite as a high-capacity, high-rate anode material for lithium-ion batteries / M.-H. Hsieh, G.-A. Li, W.-C. Chang, H.-Y. Tuan // *J. Mater. Chem. A* – 2017. – T. 5 – № 8 – 4114–4121c.
459. Kim B.H. Atomic rearrangement of a sputtered MoS₂ film from amorphous to a 2D layered structure by electron beam irradiation / B. H. Kim, H. H. Gu, Y. J. Yoon // *Sci. Rep.* – 2017. – T. 7 – № 1 – 3874c.
460. Park J.C. Phase-Engineered Synthesis of Centimeter-Scale 1T'- and 2H-Molybdenum Ditelluride Thin Films / J. C. Park, S. J. Yun, H. Kim, J.-H. Park, S. H. Chae, S.-J. An, J.-G. Kim, S. M. Kim, K. K. Kim, Y. H. Lee // *ACS Nano* – 2015. – T. 9 – № 6 – 6548–6554c.
461. Deng Y. MoTe₂: Semiconductor or Semimetal? / Y. Deng, X. Zhao, C. Zhu, P. Li, R. Duan, G. Liu, Z. Liu // *ACS Nano* – 2021. – T. 15 – № 8 – 12465–12474c.
462. Aftab S. Carrier polarity modulation of molybdenum ditelluride (MoTe₂) for phototransistor and switching photodiode applications / S. Aftab, Samiya, Rabia, S. Yousuf, M. U. Khan, R. Khawar, A.

- Younus, M. Manzoor, M. W. Iqbal, M. Z. Iqbal // *Nanoscale* – 2020. – T. 12 – № 29 – 15687–15696c.
463. Qu D. Carrier-Type Modulation and Mobility Improvement of Thin MoTe₂ / D. Qu, X. Liu, M. Huang, C. Lee, F. Ahmed, H. Kim, R. S. Ruoff, J. Hone, W. J. Yoo // *Adv. Mater.* – 2017. – T. 29 – № 39 – 1606433c.
464. Hussain S. Large area growth of MoTe₂ films as high performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells / S. Hussain, S. A. Patil, D. Vikraman, N. Mengal, H. Liu, W. Song, K.-S. An, S. H. Jeong, H.-S. Kim, J. Jung // *Sci. Rep.* – 2018. – T. 8 – № 1 – 29c.
465. Octon T.J. Fast High-Responsivity Few-Layer MoTe₂ Photodetectors / T. J. Octon, V. K. Nagareddy, S. Russo, M. F. Craciun, C. D. Wright // *Adv. Opt. Mater.* – 2016. – T. 4 – № 11 – 1750–1754c.
466. Fraser J.P. Application of a 2D Molybdenum Telluride in SERS Detection of Biorelevant Molecules / J. P. Fraser, P. Postnikov, E. Miliutina, Z. Kolska, R. Valiev, V. Švorčík, O. Lyutakov, A. Y. Ganin, O. Guselnikova // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – T. 12 – № 42 – 47774–47783c.
467. Tao L. 1T' Transition Metal Telluride Atomic Layers for Plasmon-Free SERS at Femtomolar Levels / L. Tao, K. Chen, Z. Chen, C. Cong, C. Qiu, J. Chen, X. Wang, H. Chen, T. Yu, W. Xie, S. Deng, J.-B. Xu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – T. 140 – № 28 – 8696–8704c.
468. Wu E. Ultrasensitive and Fully Reversible NO₂ Gas Sensing Based on p-Type MoTe₂ under Ultraviolet Illumination / E. Wu, Y. Xie, B. Yuan, H. Zhang, X. Hu, J. Liu, D. Zhang // *ACS Sensors* – 2018. – T. 3 – № 9 – 1719–1726c.
469. Zazpe R. 2D MoTe₂ nanosheets by atomic layer deposition: Excellent photo- electrocatalytic properties / R. Zazpe, H. Sopha, J. Charvot, R. Krumpolec, J. Rodriguez-Pereira, J. Michalička, J. Mistrík, D. Bača, M. Motola, F. Bureš, J. M. Macak // *Appl. Mater. Today* – 2021. – T. 23 – 101017c.
470. Lu D. Direct Vapor Deposition Growth of 1T' MoTe₂ on Carbon Cloth for Electrocatalytic Hydrogen Evolution / D. Lu, X. Ren, L. Ren, W. Xue, S. Liu, Y. Liu, Q. Chen, X. Qi, J. Zhong // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – T. 3 – № 4 – 3212–3219c.
471. Kim E.-K. Epitaxial electrodeposition of single crystal MoTe₂ nanorods and Li⁺ storage feasibility / E.-K. Kim, S. J. Yoon, H. T. Bui, S. A. Patil, C. Bathula, N. K. Shrestha, H. Im, S.-H. Han // *J. Electroanal. Chem.* – 2020. – T. 878 – 114672c.
472. Ma N. Novel 2D Layered Molybdenum Ditelluride Encapsulated in Few-Layer Graphene as High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries / N. Ma, X.-Y. Jiang, L. Zhang, X.-S. Wang, Y.-L. Cao, X.-Z. Zhang // *Small* – 2018. – T. 14 – № 14 – 1703680c.
473. Panda M.R. High Performance Lithium-Ion Batteries Using Layered 2H-MoTe₂ as Anode / M. R. Panda, R. Gangwar, D. Muthuraj, S. Sau, D. Pandey, A. Banerjee, A. Chakrabarti, A. Sagdeo, M. Weyland, M. Majumder, Q. Bao, S. Mitra // *Small* – 2020. – T. 16 – № 38 – 2002669c.
474. Liu H. Atomistic insight into the oxidation of monolayer transition metal dichalcogenides: from

- structures to electronic properties / H. Liu, N. Han, J. Zhao // *RSC Adv.* – 2015. – T. 5 – № 23 – 17572–17581c.
475. Pham T.T. Study of surface oxidation and recovery of clean MoTe₂ films / T. T. Pham, R. Castelino, A. Felten, R. Sporken // *Surfaces and Interfaces* – 2022. – T. 28 – 101681c.
476. Fraser J.P. Selective phase growth and precise-layer control in MoTe₂ / 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. – T. 1 – № 1 – 1–9c.
477. Yang L. Anomalous oxidation and its effect on electrical transport originating from surface chemical instability in large-area, few-layer 1T'-MoTe₂ films / L. Yang, H. Wu, W. Zhang, Z. Chen, J. Li, X. Lou, Z. Xie, R. Zhu, H. Chang // *Nanoscale* – 2018. – T. 10 – № 42 – 19906–19915c.
478. Miliutina E. Plasmon-Assisted Activation and Grafting by Iodonium Salt: Functionalization of Optical Fiber Surface / E. Miliutina, O. Guselnikova, P. Bainova, Y. Kalachyova, R. Elashnikov, M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, P. Postnikov, V. Švorčík, O. Lyutakov // *Adv. Mater. Interfaces* – 2018. – T. 5 – № 20 – 1800725c.
479. Peimyoo N. Chemically Driven Tunable Light Emission of Charged and Neutral Excitons in Monolayer WS₂ / N. Peimyoo, W. Yang, J. Shang, X. Shen, Y. Wang, T. Yu // *ACS Nano* – 2014. – T. 8 – № 11 – 11320–11329c.
480. Wild S. Quantifying the Covalent Functionalization of Black Phosphorus / S. Wild, X. T. Dinh, H. Maid, F. Hauke, G. Abellán, A. Hirsch // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2020. – T. 59 – № 45 – 20230–20234c.
481. Iqbal M.W. A review on Raman finger prints of doping and strain effect in TMDCs / M. W. Iqbal, K. Shahzad, R. Akbar, G. Hussain // *Microelectron. Eng.* – 2020. – T. 219 – 111152c.
482. Miliutina E. Can Plasmon Change Reaction Path? Decomposition of Unsymmetrical Iodonium Salts as an Organic Probe / E. Miliutina, O. Guselnikova, N. S. Soldatova, P. Bainova, R. Elashnikov, P. Fitl, T. Kurten, M. S. Yusubov, V. Švorčík, R. R. Valiev, M. M. Chehimi, O. Lyutakov, P. S. Postnikov // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2020. – T. 11 – № 14 – 5770–5776c.
483. Gehan H. Thermo-induced Electromagnetic Coupling in Gold/Polymer Hybrid Plasmonic Structures Probed by Surface-Enhanced Raman Scattering / H. Gehan, L. Fillaud, M. M. Chehimi, J. Aubard, A. Hohenau, N. Felidj, C. Mangeney // *ACS Nano* – 2010. – T. 4 – № 11 – 6491–6500c.
484. Gearba R.I. Atom-scale covalent electrochemical modification of single-layer graphene on SiC substrates by diaryliodonium salts / R. I. Gearba, K. M. Mueller, P. A. Veneman, B. J. Holliday, C. K. Chan, K. J. Stevenson // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – T. 753 – 9–15c.
485. Mattiuzzi A. Strategies for the Formation of Monolayers From Diazonium Salts: Unconventional Grafting Media, Unconventional Building Blocks / A. Mattiuzzi, Q. Lenne, J. Carvalho Padilha, L.

- Troian-Gautier, Y. R. Leroux, I. Jabin, C. Lagrost // *Front. Chem.* – 2020. – T. 8.
486. Schäfer R.A. Substrate-Modulated Reductive Graphene Functionalization / R. A. Schäfer, K. Weber, M. Kolečnik-Gray, F. Hauke, V. Krstić, B. Meyer, A. Hirsch // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – T. 55 – № 47 – 14858–14862c.
487. Médard J. Patterning Surfaces through Photografting of Iodonium Salts / J. Médard, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, J. Chauvin, A. Deronzier // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – T. 122 – № 34 – 19722–19730c.
488. Olshtrem A. Plasmon-assisted grafting of anisotropic nanoparticles – spatially selective surface modification and the creation of amphiphilic SERS nanoprobe / A. Olshtrem, O. Guselnikova, P. Postnikov, A. Trelin, M. Yusubov, Y. Kalachyova, L. Lapcak, M. Cieslar, P. Ulbrich, V. Svorcik, O. Lyutakov // *Nanoscale* – 2020. – T. 12 – № 27 – 14581–14588c.
489. Zhu H. Charge Transfer Dynamics from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots / H. Zhu, Y. Yang, K. Wu, T. Lian // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2016. – T. 67 – № 1 – 259–281c.
490. Ruppert C. Optical Properties and Band Gap of Single- and Few-Layer MoTe₂ Crystals / C. Ruppert, B. Aslan, T. F. Heinz // *Nano Lett.* – 2014. – T. 14 – № 11 – 6231–6236c.
491. Reeves L. 2D Material Microcavity Light Emitters: To Lase or Not to Lase? / L. Reeves, Y. Wang, T. F. Krauss // *Adv. Opt. Mater.* – 2018. – T. 6 – № 19 – 1800272c.
492. Liu D. Emerging Light-Emitting Materials for Photonic Integration / D. Liu, J. Wu, H. Xu, Z. Wang // *Adv. Mater.* – 2021. – T. 33 – № 4 – 2003733c.
493. Zhu H. Defects and Surface Structural Stability of MoTe₂ Under Vacuum Annealing / H. Zhu, Q. Wang, L. Cheng, R. Addou, J. Kim, M. J. Kim, R. M. Wallace // *ACS Nano* – 2017. – T. 11 – № 11 – 11005–11014c.
494. Li Q. Recent advances in oxidation and degradation mechanisms of ultrathin 2D materials under ambient conditions and their passivation strategies / Q. Li, Q. Zhou, L. Shi, Q. Chen, J. Wang // *J. Mater. Chem. A* – 2019. – T. 7 – № 9 – 4291–4312c.
495. Fang H. Laser-Like Emission from a Sandwiched MoTe₂ Heterostructure on a Silicon Single-Mode Resonator / H. Fang, J. Liu, Q. Lin, R. Su, Y. Wei, T. F. Krauss, J. Li, Y. Wang, X. Wang // *Adv. Opt. Mater.* – 2019. – T. 7 – № 20 – 1900538c.
496. Pace S. Synthesis of Large-Scale Monolayer 1T'-MoTe₂ and Its Stabilization via Scalable hBN Encapsulation / S. Pace, L. Martini, D. Convertino, D. H. Keum, S. Forti, S. Pezzini, F. Fabbri, V. Mišević, C. Coletti // *ACS Nano* – 2021. – T. 15 – № 3 – 4213–4225c.
497. Zhu H. Surface and interfacial study of atomic layer deposited Al₂O₃ on MoTe₂ and WTe₂ / H. Zhu, R. Addou, Q. Wang, Y. Nie, K. Cho, M. J. Kim, R. M. Wallace // *Nanotechnology* – 2020. – T. 31 – № 5 – 055704c.
498. Nandanapalli K.R. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications /

- K. R. Nandanapalli, D. Mudusu, S. Lee // *Carbon* – 2019. – T. 152 – 954–985c.
499. Christiansen C.D. Modification of fluorine-doped tin oxide-electrodes by electrochemical reduction of di(4-nitrophenyl)iodonium tetrafluoroborate - And its application as a photo-anode in dye-sensitized solar cells / C. D. Christiansen, L. A. Sørensen, T. Lund // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – T. 809 – 44–51c.
500. Tang S. Electronic structure of monolayer 1T'-MoTe₂ grown by molecular beam epitaxy / S. Tang, C. Zhang, C. Jia, H. Ryu, C. Hwang, M. Hashimoto, D. Lu, Z. Liu, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, S.-K. Mo // *APL Mater.* – 2018. – T. 6 – № 2 – 026601c.
501. Strano M.S. Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization / M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley // *Science* – 2003. – T. 301 – № 5639 – 1519–1522c.
502. Nemykin V.N. Preparation and X-ray Crystal Study of Benziodoxaborole Derivatives: New Hypervalent Iodine Heterocycles / V. N. Nemykin, A. V Maskaev, M. R. Geraskina, M. S. Yusubov, V. V Zhdankin // *Inorg. Chem.* – 2011. – T. 50 – № 21 – 11263–11272c.
503. Filimonov V.D. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability / V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K.-W. Chi // *Org. Lett.* – 2008. – T. 10 – № 18 – 3961–3964c.
504. Zhu S. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging / S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – T. 52 – № 14 – 3953–3957c.
505. Bubert H. Book Review: Practical Surface Analysis. A2, Vol. 1. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd Edition. Edited by D. Briggs and M. P. Seah / H. Bubert // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1995. – T. 34 – № 18 – 2059–2060c.
506. Dalziel J.R. Iodine-oxygen compounds. 2. Iodosyl and iodyl fluorosulfates and trifluoromethane sulfates / J. R. Dalziel, H. A. Carter, F. Aubke // *Inorg. Chem.* – 1976. – T. 15 – № 6 – 1247–1251c.
507. Martino A. Di Enhancement of temozolomide stability by loading in chitosan-carboxylated polylactide-based nanoparticles / A. Di Martino, P. Kucharczyk, Z. Capakova, P. Humpolicek, V. Sedlarik // *J. Nanoparticle Res.* – 2017. – T. 19 – № 2 – 71c.
508. Andrews J.M. Determination of minimum inhibitory concentrations / J. M. Andrews // *J. Antimicrob. Chemother.* – 2001. – T. 48 – № suppl_1 – 5–16c.
509. Khelissa S. Anti-biofilm activity of dodecyltrimethylammonium chloride microcapsules against *Salmonella enterica* serovar Enteritidis and *Staphylococcus aureus* / S. Khelissa, A. Gharsallaoui, J. Wang, E. Dumas, A. Barras, C. Jama, F. Jbilou, N. Loukili, N.-E. Chihib // *Biofouling* – 2021. – T. 37 – № 1 – 49–60c.

510. Budimir M. Efficient capture and photothermal ablation of planktonic bacteria and biofilms using reduced graphene oxide–polyethyleneimine flexible nanoheaters / M. Budimir, R. Jijie, R. Ye, A. Barras, S. Melinte, A. Silhanek, Z. Markovic, S. Szunerits, R. Boukherroub // *J. Mater. Chem. B* – 2019. – T. 7 – № 17 – 2771–2781c.
511. Zhao C. Quaternary ammonium carbon quantum dots as an antimicrobial agent against gram-positive bacteria for the treatment of MRSA-infected pneumonia in mice / C. Zhao, L. Wu, X. Wang, S. Weng, Z. Ruan, Q. Liu, L. Lin, X. Lin // *Carbon* – 2020. – T. 163 – 70–84c.
512. Sun B. Insight into the effect of particle size distribution differences on the antibacterial activity of carbon dots / B. Sun, F. Wu, Q. Zhang, X. Chu, Z. Wang, X. Huang, J. Li, C. Yao, N. Zhou, J. Shen // *J. Colloid Interface Sci.* – 2021. – T. 584 – 505–519c.
513. Li P. Surface chemistry-dependent antibacterial and antibiofilm activities of polyamine-functionalized carbon quantum dots / P. Li, X. Yang, X. Zhang, J. Pan, W. Tang, W. Cao, J. Zhou, X. Gong, X. Xing // *J. Mater. Sci.* – 2020. – T. 55 – № 35 – 16744–16757c.
514. Demirci S. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon dots as fluorescent nanoprobes with antimicrobial properties and skin permeability / S. Demirci, A. B. McNally, R. S. Ayyala, L. B. Lawson, N. Sahiner // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* – 2020. – T. 59 – 101889c.
515. Gagic M. One-pot synthesis of natural amine-modified biocompatible carbon quantum dots with antibacterial activity / M. Gagic, S. Kociova, K. Smerkova, H. Michalkova, M. Setka, P. Svec, J. Pribyl, J. Masilko, R. Balkova, Z. Heger, L. Richtera, V. Adam, V. Milosavljevic // *J. Colloid Interface Sci.* – 2020. – T. 580 – 30–48c.
516. Du F. Rapid synthesis of multifunctional carbon nanodots as effective antioxidants, antibacterial agents, and quercetin nanoprobes / F. Du, S. Shuang, Z. Guo, X. Gong, C. Dong, M. Xian, Z. Yang // *Talanta* – 2020. – T. 206 – 120243c.
517. Yang J. One-step synthesis of carbon dots with bacterial contact-enhanced fluorescence emission: Fast Gram-type identification and selective Gram-positive bacterial inactivation / J. Yang, G. Gao, X. Zhang, Y.-H. Ma, X. Chen, F.-G. Wu // *Carbon* – 2019. – T. 146 – 827–839c.
518. Boobalan T. Mushroom-Derived Carbon Dots for Toxic Metal Ion Detection and as Antibacterial and Anticancer Agents / T. Boobalan, M. Sethupathi, N. Sengottuvelan, P. Kumar, P. Balaji, B. Gulyás, P. Padmanabhan, S. T. Selvan, A. Arun // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2020. – T. 3 – № 6 – 5910–5919c.
519. Li H. Degradable Carbon Dots with Broad-Spectrum Antibacterial Activity / H. Li, J. Huang, Y. Song, M. Zhang, H. Wang, F. Lu, H. Huang, Y. Liu, X. Dai, Z. Gu, Z. Yang, R. Zhou, Z. Kang // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2018. – T. 10 – № 32 – 26936–26946c.
520. Yang D. Laser reduced graphene for supercapacitor applications / D. Yang, C. Bock // *J. Power Sources* – 2017. – T. 337 – 73–81c.
521. Kang M. Electron beam irradiation dose dependent physico-chemical and electrochemical

properties of reduced graphene oxide for supercapacitor / M. Kang, D. H. Lee, Y.-M. Kang, H. Jung // *Electrochim. Acta* – 2015. – T. 184 – 427–435c.

522. Kota M. Ice-templated three dimensional nitrogen doped graphene for enhanced supercapacitor performance / M. Kota, X. Yu, S.-H. Yeon, H.-W. Cheong, H. S. Park // *J. Power Sources* – 2016. – T. 303 – 372–378c.

523. Kakaei K. Chlorine-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient and stable electrode for supercapacitor in acidic medium / K. Kakaei, M. Hamidi, S. Husseindoost // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – T. 479 – 121–126c.

524. Wang Y. A reduced graphene oxide/mixed-valence manganese oxide composite electrode for tailorable and surface mountable supercapacitors with high capacitance and super-long life / Y. Wang, W. Lai, N. Wang, Z. Jiang, X. Wang, P. Zou, Z. Lin, H. J. Fan, F. Kang, C.-P. Wong, C. Yang // *Energy Environ. Sci.* – 2017. – T. 10 – № 4 – 941–949c.

525. Ye X. A rapid heat pressing strategy to prepare fluffy reduced graphene oxide films with meso/macropores for high-performance supercapacitors / X. Ye, Y. Zhu, H. Jiang, L. Wang, P. Zhao, Z. Yue, Z. Wan, C. Jia // *Chem. Eng. J.* – 2019. – T. 361 – 1437–1450c.

526. Banda H. Sparsely Pillared Graphene Materials for High-Performance Supercapacitors: Improving Ion Transport and Storage Capacity / H. Banda, S. Périé, B. Daffos, P.-L. Taberna, L. Dubois, O. Crosnier, P. Simon, D. Lee, G. De Paëpe, F. Duclairoir // *ACS Nano* – 2019. – T. 13 – № 2 – 1443–1453c.

527. Song B. Molecular Level Study of Graphene Networks Functionalized with Phenylenediamine Monomers for Supercapacitor Electrodes / B. Song, J. Il Choi, Y. Zhu, Z. Geng, L. Zhang, Z. Lin, C. Tuan, K. Moon, C. Wong // *Chem. Mater.* – 2016. – T. 28 – № 24 – 9110–9121c.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Оценка активности CD_s-C₉ по отношению к биопленкам

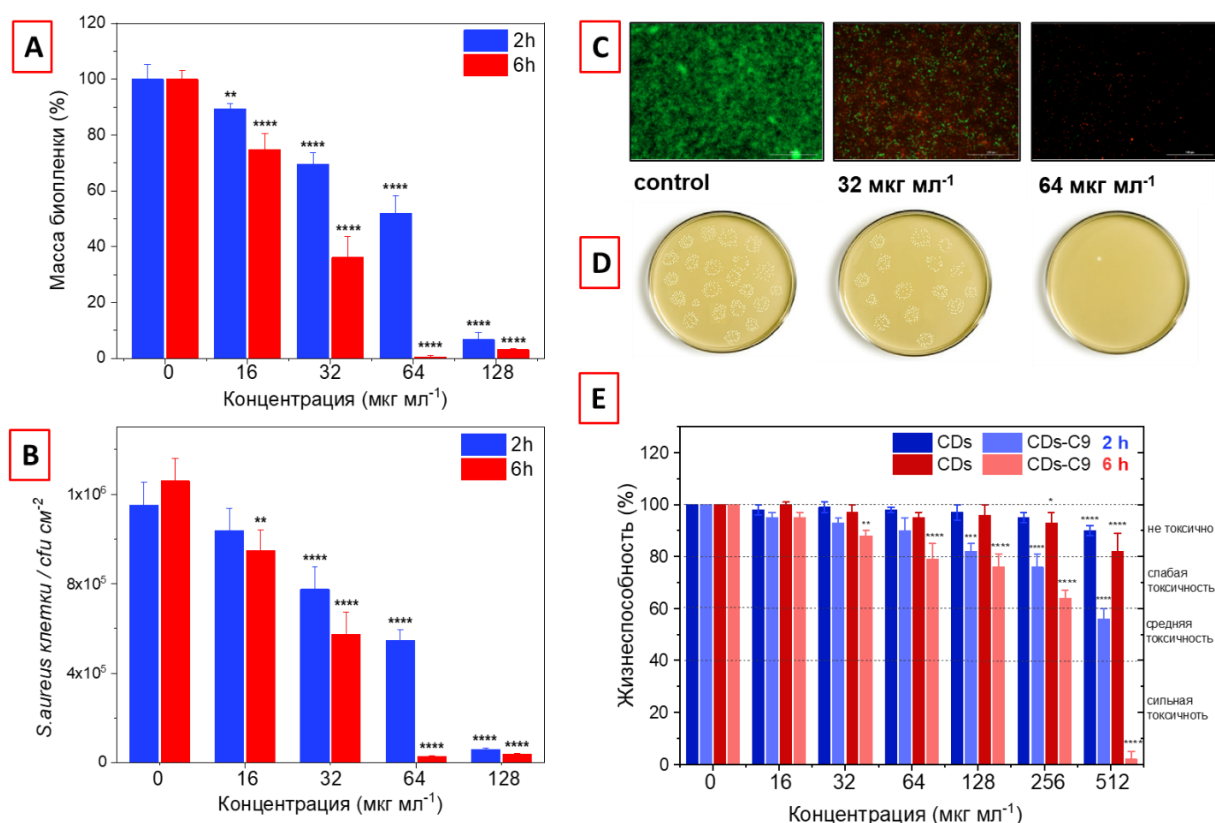


Рисунок 1 - (А) Изменение биомассы *S. aureus* в зависимости от концентрации CD_s-C₉ после 2 и 6 часов травления. Биомасса пленок была оценена методом сравнения величин поглощения (OD_{590nm}) биопленками красителя кристаллический фиолетовый (CV). Биомасса необработанных биопленок была принята за 100 %; (В) Выживаемость бактерий *S. aureus* в биопленках после 2 и 6 часов травления в зависимости от концентрации CD_s-C₉, оцененная методом подсчета колоний; (С) Снимки Live/Dead (живой/мертвый) исходных и обработанных биопленок после 6 часов травления. Бактерии были окрашены в красный и зеленый цвета красителями SYTO 9/PI, соответственно. Зеленый и красный цвета обозначают живые и мертвые бактерии соответственно; (D) Колонии бактерий *S. aureus* в биопленках до и после 6 ч травления CD_s-C₉ в концентрациях 0, 32 и 64 мкг мл⁻¹; (Е) Жизнеспособность клеток 3T3-L1 при взаимодействии с CD_s и CD_s-C₉. Клетки 3T3-L1 были выращены в 96-луночной планшете (10⁴ клеток/лунка) со 100 мкл культуральной среды, содержащей различные концентрации CD_s в течение 2 ч (красный столбец) и 6 ч (синий). Результаты, выраженные в процентах от жизнеспособности, представляют собой среднее значение двух независимых экспериментов с каждой обработкой, выполненной в трех экземплярах. Отрицательный контроль: отсутствие частиц. Столбики ошибок представляют значимые различия. Указаны достоверные различия со 100% (n = 3, ** p < 0.01, *** p < 0.001, **** p < 0.0001; определено с помощью одностороннего теста множественных сравнений ANOVA Даннетта с единой объединенной дисперсией).

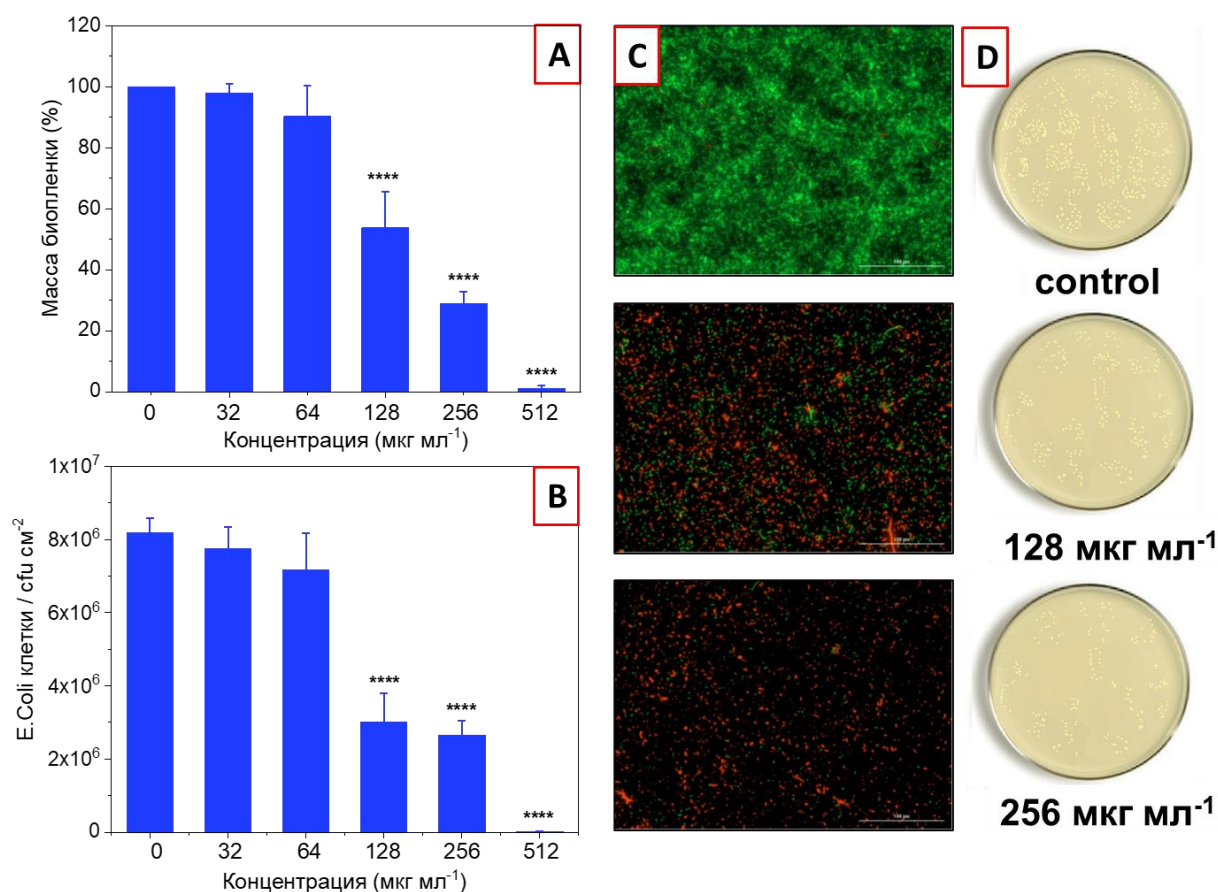


Рисунок 2 - (А) Изменение биомассы *E. coli* в зависимости от концентрации CDs-C9 после 6 часов травления. Биомасса пленок была оценена методом сравнения величин поглощения (OD_{590nm}) биопленками красителя кристаллический фиолетовый (CV). Биомасса необработанных биопленок была принята за 100 %; (В) Выживаемость бактерий *E. coli* в биопленках после 6 часов травления в зависимости от концентрации CDs-C9, оцененная методом подсчета колоний; (С) Снимки Live/Dead (живой/мертвый) исходных и обработанных биопленок после 6 часов травления. Бактерии были окрашены в красный и зеленый цвета красителями SYTO 9/PI, соответственно. Зеленый и красный цвета обозначают живые и мертвые бактерии соответственно; (D) Колонии бактерий *S. aureus* в биопленках до и после 6 ч травления CDs-C9 в концентрациях 0, 128 и 256 мкг мл⁻¹. Столбики ошибок представляют значимые различия. Указаны достоверные различия со 100% ($n = 3$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$, **** $p < 0.0001$; определено с помощью одностороннего теста множественных сравнений ANOVA Даннетта с единой объединенной дисперсией).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Сравнение антибактериальной активности и активности в отношении биопленок углеродных квантовых точек

Таблица 1 - Сравнение антибактериальных свойства углеродных квантовых точек

Метод синтеза	Штамм бактерий	Значение МИК, мкг мл ⁻¹		Предполагаемый механизм	Ссыл.
Сольвотермальный (хлоргексидин глюконат)	<i>E. coli</i>	75		Размер- опосредованный эффект	[512]
	<i>S. aureus</i>	50			
Гидротермальный (лимонная кислота (CA) и bPEI)	<i>S. aureus</i> ^a	4.8		Антибактериальный эффект за счет наличия «короны» bPEI	[513]
	<i>E. coli</i> ^a	95.6			
	<i>S. aureus</i> ^b	1.2			
	<i>E. coli</i> ^b	47.8			
Ампициллин- конъюгированные CDs	<i>E. coli</i>	14		Связывание с бактериальной клеточной стенкой; антибиотик	[377]
Процесс плавления (лимонная кислота и l- глутатион; полиэтиленполиамин);	<i>S. aureus</i>	15		Адгезия, взаимодействие с ДНК, генерация АФК	[411]
	<i>E. coli</i>	480			
Гидротермальный (PEI и CA)	<i>S. aureus</i>	188		-	[514]
	<i>Резистентные к метициллину S. aureus</i>	312.5			
	<i>E. coli</i>	1560			
Нагрев (четвертичные аммонийные соли)	<i>S. aureus</i>	10		Диффузия через мембрану, разрушение изнутри	[511]
	<i>E. coli</i>	>320			
Термическое разложение (CA+ диэтилентриамин +биогенные амины)		CCQ Ds	HCQDs	Образование АФК	[515]
	<i>S. aureus</i>	4.8	6.9		
	<i>E. coli</i>	9.7	6.9		

Продолжение таблицы 1

Гидротермальный синтез (бис-четвертичная аммонийная соль)	<i>Резистентные к ампициллину E. coli</i>	8			Электростатическое взаимодействие, повреждение мембраны, образование АФК	[406]
	<i>E. coli</i>	8				
	<i>S. aureus</i>	2				
Теплота кислотно- щелочной нейтрализации (глюкоза, 1,2- этилендиамин (EDA) и азотная кислота)	<i>S. aureus</i>	384			Повреждение внешней мембраны или клеточной стенки бактерий	[516]
	<i>E. coli</i>	192				
Сольватермальный (глицерин и органосилан четвертичного аммония)	<i>S. aureus</i>	4			Электростатическое и гидрофобное взаимодействие	[517]
	<i>E. coli</i>	>100				
Гидротермальная карбонизация вешенки	<i>S. aureus</i>	30			Образование АФК	[518]
Одностадийный электрохимический процесс из витамина С	<i>S. aureus</i>	100			Разрушение бактериальной стенки, связывание с ДНК и РНК бактерий;	[519]
	<i>E. coli</i>	100				
Антибиотики		Van*	Meth*	Gen*	-	[406]
	<i>S. aureus</i>	2	32	4		
	<i>E. coli (AB 93154)</i>	64	32	16		
Диазониевая прививка тетраалкиламмонийных фрагментов	<i>S. aureus</i>	3.09±1.10			Как электростатические, так и гидрофобные взаимодействия, повреждение мембраны	Получ енные нами резул ьтаты
	<i>E. coli</i>	7.93±0.17				

^a pH=7.4, ^b pH=5.5

*Van, ванкомицин; Meth, метициллин; Gen, гентамицин;

Таблица 2 - Сравнение антибиопленочной активности углеродных квантовых точек

Материал	Штамм бактерий	Время роста биопленок	Время травления (ч)	Рабочая концентрация (мкг мл ⁻¹)	Ссылка
CQD _{2.5w}	<i>S. aureus</i>	24 h	24	250	[513]
N-CQDs	<i>S. aureus</i>	48 h	24	20, около 70% (повышенные концентрации – токсичны)	[406]
CQD ₁₈₀	<i>S. aureus</i>	24 h	24	80	[407]
CDs-C9	<i>S. aureus</i>	72 h	2	128	Полученные нами результаты
			6	64	
	<i>E. coli</i>	120 h	6	256 , около 70% разрушения биомассы	

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Сравнение электрохимических свойств материалов на основе восстановленной формы оксида графена

Таблица 1 - Сравнение электрохимических свойств материалов на основе графена для суперконденсаторов

Материал для электрода	Электролит	Метод модификации	Удельная емкость (Ф г^{-1})	Ссыл.
Восстановленный лазером графен	0.5 M Na_2SO_4	Лазерная обработка	141 при 1.04 А г^{-1}	[520]
rGOs	6 M KOH	-	206.8 при 0.2 А г^{-1}	[521]
N-rGO	6 M KOH	Метод сублимационной отливки (ice-templating method)	217 при мВ с^{-1}	[522]
Cl-rGO	1 M H_2SO_4	Внедрение гетероатома	178.4 при 1 А г^{-1}	[523]
rGO/ MnO_x	0.5 M Na_2SO_4	Внедрение MnO_x наночастиц	164 при 2 А г^{-1}	[524]
f-rGOF	1 M H_2SO_4	Метод термического прессования + со «смятой» топографией	238.4 при 0.5 А г^{-1}	[525]
P-rGO	1 M TAABF_4 / ацетонитрил	Разделение слоев линейными молекулами с высокой жесткостью	190 при 10 мВ с^{-1}	[526]
PPD/rGO	1 M H_2SO_4	Реакции амидирования	412 при 10 мВ с^{-1}	[527]
f2-rGO	2 M KOH	Циклоприсоединение аринов	296.9 при 1 А г^{-1}	Данная работа