

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии  
наук

На правах рукописи

Соколов Максим Римович

**ГИБРИДНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА  
ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ  
ХРОМОФОРОВ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 1.4.4 – «Физическая химия»

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор РАН  
Калинина М. А.

Москва 2026 г.

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| Оглавление .....  | 2  |
| Список сокращений и условных обозначений .....  | 5  |
| Введение .....  | 7  |
| Глава 1. Литературный обзор .....   | 20 |
| 1.1. Гибридные материалы .....  | 20 |
| 1.2. Классификация гибридных материалов по типу взаимодействий. ....  | 21 |
| 1.3. Классификация гибридных материалов по типу носителя .....  | 22 |
| 1.4. Металлорганические каркасы - новый класс гибридных материалов ..                                       | 23 |
| 1.5. Металлорганические каркасы на основе органических хромофоров. ..                                       | 24 |
| 1.6. Графеноподобные материалы и гибридные материалы на их основе...  | 26 |
| 1.7. Дихалькогениды переходных металлов .....   | 26 |
| 1.8. Дисульфид молибдена .....  | 27 |
| 1.9. Способы получения низкоразмерного MoS <sub>2</sub> методами конденсации ...                            | 29 |
| 1.10. Получение низкоразмерных частиц MoS <sub>2</sub> методами диспергирования<br>.....                    | 30 |
| 1.11. Структура и состав слоистых гидроксидов редкоземельных элементов<br>.....                             | 33 |
| 1.12. Способы получения слоистых гидроксидов редкоземельных<br>элементов с анионообменными свойствами ..... | 35 |
| 1.13. Получение низкоразмерных частиц СГ РЗЭ методами расщепления.  | 37 |
| 1.14. Заключение по литературному обзору .....  | 38 |
| Глава 2. Экспериментальная часть .....  | 40 |
| 2.1. Материалы .....  | 40 |
| 2.2. Оборудование и измерительные приборы .....   | 40 |
| 2.3. Синтез низкоразмерных неорганических частиц цинка .....  | 44 |
| 2.3.1. Синтез наноллистов MoS <sub>2</sub> .....  | 44 |
| 2.3.2. Синтез наноллистов СГ РЗЭ .....  | 45 |
| 2.3.3. Синтез композитных матриц СГ Tb/MoS <sub>2</sub> и СГ Eu/MoS <sub>2</sub> .....                      | 45 |
| 2.3.4. Синтез композитов Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /MoS <sub>2</sub> .....                          | 46 |
| 2.3.5. Синтез композитов СГ Tb/ОГ и СГ Tb/TiO <sub>2</sub> .....  | 46 |
| 2.3. Синтез гибридных материалов .....  | 47 |
| 2.3.1. Синтез гибридных материалов ОГ/Zn(OAc) <sub>2</sub> /ПДИ .....                                       | 47 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.3.2. Синтез композитов ОГ/ПДИ.....   | 47  |
| 2.3.3. Синтез порошка ZnTCPP-МОК.....  | 47  |
| 2.3.4. Синтез интеркалята ПОВМОК/СГ Eu <sub>(об.)</sub> .....  | 47  |
| 2.3.5. Синтез гибридов ПОВМОК/MoS <sub>2</sub> и ПОВМОК/СГ Tb <sub>(н.ч.)</sub> .....  | 48  |
| 2.3. Исследования биомиметической и фотокаталитической активности...   | 48  |
| 2.3.1. Детектирование гидроксильного и супероксид-радикалов.....   | 48  |
| 2.3.2. Детектирование синглетного кислорода.....   | 48  |
| 2.3.3. Исследования фотодеградации.....  | 48  |
| 2.3.4. Измерения биомиметической активности.....   | 49  |
| 2.3.5. Тест на выживаемость бактерий. ....   | 49  |
| Глава 3. Обсуждение результатов .....  | 51  |
| 3.1. Получение низкоразмерных частиц MoS <sub>2</sub> и СГ РЗЭ методом жидкофазного расщепления.....                         | 51  |
| 3.1.1. Получение и характеристика низкоразмерных частиц MoS <sub>2</sub> .....   | 51  |
| 3.1.2. Оптические и полупроводниковые свойства низкоразмерных частиц MoS <sub>2</sub> .....                                  | 56  |
| 3.1.3. Получение и характеристика низкоразмерных частиц СГ РЗЭ.....  | 60  |
| 3.2. Ультразвук-индуцированное контактное допирование и фотосенсибилизация двумерных частиц полупроводников ионами РЗЭ ....  | 63  |
| 3.2.1. Получение композитов СГ РЗЭ/MoS <sub>2</sub> методом ультразвуку-индуцированного контактного допирования .....        | 63  |
| 3.3. Нековалентная самосборка гибридов ОГ/Zn(OAc) <sub>2</sub> /ПК-ПДИ и их фотокаталитическая активность.....               | 74  |
| 3.3.1. Получение и характеристика гибридов ОГ/Zn(OAc) <sub>2</sub> /ПК-ПДИ.....  | 74  |
| 3.3.2. Фотокаталитическая активность гибридов ОГ/Zn(OAc) <sub>2</sub> /ПК-ПДИ  | 81  |
| 3.4. Гибриды-биомиметики ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы.....  | 86  |
| 3.4.1. Получение гибрида-биомиметика ПОВМОК/СГ РЗЭ <sub>(об.)</sub> в частицах микронизированной объемной матрицы путем..... | 86  |
| 3.4.2. Получение гибрида-биомиметика ПОВМОК/СГ РЗЭ <sub>(н.ч.)</sub> на низкоразмерной дисперсной матрице.....               | 92  |
| 3.4.3. Изучение биомиметической и фотокаталитической активности гибридов ПОВМОК/СГ РЗЭ .....                                 | 95  |
| 3.5. Самосборка гибридов ПОВМОК/MoS <sub>2</sub> с мультимодальной фотокаталитической активностью .....                      | 101 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.5.1. Получени и характеризация гибридов ПОВМОК/MoS <sub>2</sub> .....                                 | 101 |
| 3.5.2. Исследование мультимодальной фотокаталитической активности гибрида ПОВМОК/MoS <sub>2</sub> ..... | 107 |
| Глава 4. Заключение.....  | 119 |
| 4.1. Выводы.....  | 120 |
| Список использованной литературы.....   | 122 |

## Список сокращений и условных обозначений

**АСМ** – атомно-силовая микроскопия

**БНФФ** – бис(4-нитрофенил)фосфат

**БЭТ** – метод Брунауэра – Эммета – Теллера

**ВАХ** – вольт-амперная характеристика

**ВЗ** – валентная зона

**ВЗМО** – высшая занятая молекулярная орбиталь

**ДГН** – 1,5-дигидроксинафталин

**ДГЭ** – дигидроэтидий

**ДМСО** – диметилсульфоксид

**ДПМ** – дихалькогениды переходных металлов

**ИК-спектроскопия** – инфракрасная спектроскопия

**КОЕ** – колониеобразующая единица

**КР-спектроскопия** – спектроскопия комбинационного рассеяния

**МОК** – металлоорганические каркасы

**НСМО** – низшая свободная молекулярная орбиталь

**н.ч.** – низкоразмерные частицы

**об.** – объёмная матрица

**ОГ** – оксид графена

**ПАВ** – поверхностно-активные вещества

**ПДИ** – производные перилендиимида (перилентетракарбоновые диимиды)

**ПК-ПДИ** – N,N'-ди(пропановой кислоты)-перилена-3,4,9,10-тетракарбоновый диимид

**ПОВМОК** – поверхностно-организованные металлоорганические каркасы

**ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия

**РСМА** – рентгеноспектральный микроанализ

**РЗЭ** – редкоземельные элементы

**СГ Eu** – слоистый гидроксид европия

**СГ Tb** – слоистый гидроксид тербия

**СГ РЗЭ** – слоистые гидроксиды редкоземельных элементов

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия

**ТГА** – термогравиметрический анализ

**ТГА/ДСК** – термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

**ТФК** – терефталевая кислота

**УФ** – ультрафиолетовое излучение

**2-MeIm** – 2-метилимидазол

**glu-ПДИ** – N,N'-ди(глутаровой кислоты)-перилена-3,4,9,10-тетракарбоновый диимид

**HEPES** – 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфо кислота

**LB** – питательная среда Люриа – Бертани (Luria-Bertani)

**MALDI-TOF** – матричная лазерная десорбция/ионизация с пролётно-временным масс-анализатором

**ZnTCPP** – 5,10,15,20-тетракис(4-карбокисфенил)цинк(II) порфирилат

## **Введение**

### **Тема работы**

Гибридные бифункциональные катализаторы на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров

### **Актуальность работы**

Разработка стратегий синтеза гибридных материалов нового класса – гибридных бифункциональных катализаторов на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров, и исследование их каталитических и фотокаталитических свойств является одной из наиболее актуальных задач современной физической химии, направленной на решение проблемы возросшей антропогенной нагрузки на окружающую среду. Усиление загрязнения окружающей среды, а также сокращение доступности невозобновляемых сырьевых ресурсов требуют перехода к экономике, использующей новые, легкодоступные и устойчивые источники энергии. Использование солнечной энергии представляет собой экологически чистый и недорогой способ сокращения выбросов от сжигания ископаемого топлива для химических процессов в промышленности и быту. [1,2] В этом контексте особое значение имеет разработка новых легкодоступных и недорогих материалов для гетерогенного фотокатализа в водной среде. Такие катализаторы позволяют регенерировать природные водные источники от синтетических загрязнителей, [3] являются альтернативой традиционным антисептическим и антибактериальным средствам для промышленной и бытовой очистки, [4] а также могут быть полезны для химического синтеза в воде, [5,6] наиболее экологически чистом растворителе из известных.

Гибридные фотокатализаторы представляют собой новый класс материалов для гетерогенного фотокатализа. [7] Эти материалы обладают фотокаталитической активностью органических поли- и макроциклических хромофоров и неорганических нанополупроводников, усиливая ее или проявляя с помощью новых механизмов, которые не характерны для отдельных компонентов. [8,9] Усиление фотокаталитической активности достигается за счет фотоиндуцированного разделения зарядов при правильном выборе энергетических уровней пары хромофор-полупроводник. [10] Интеграция неорганических и органических компонентов в одном материале также позволяет расширить его спектр поглощения в видимом диапазоне и повысить его фотохимическую стабильность. [11] Комбинируя широко применяемые полупроводники, такие как оксид графена (ОГ), дисульфид

молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), нитрид бора (h-BN) и диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) с фотосенсибилизирующими хромофорами порфиринового (5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил)-порфирилат цинка(II) ( $\text{ZnTCPP}$ )) и периленового ряда (диимиды 3,4,9,10-тетракарбоксил периленов (ПДИ)), можно расширить диапазон фотовозбуждения в сторону видимого спектра света, а также подавить рекомбинацию фотогенерированных экситонов. [12] Однако связывание макроциклических соединений с поверхностью посредством хемосорбции с образованием самоорганизующихся монослоев не обеспечивает достаточного контроля над пространственной организацией макроциклических молекул. [13] Такого рода взаимодействия приводят к контактному гашению возбужденного триплетного состояния порфиринов и, следовательно, к уменьшению или полному ингибированию генерации синглетного кислорода в активном центре хромофора. [14] Упорядочение макроциклических фотосенсибилизаторов в нековалентно связанные металлоорганические каркасы в виде кристаллических пленок на поверхностях (ПОВМОК) могло бы стать подходом к решению этой проблемы. Благодаря этой четко определенной молекулярной упаковке, ПОВМОК на основе поли- и макроциклических хромофоров демонстрируют свойства полупроводников с непрямой запрещенной зоной, [15,16] что будет способствовать их комбинации с неорганическими материалами для достижения наилучшей эффективности фотоиндуцированного разделения и переноса заряда. Хотя стабильность таких супрамолекулярных гибридов в целом ниже, чем у ковалентно связанных материалов, возможность легко разлагать нековалентные связи при соответствующих условиях может облегчить использование и переработку отработанного материала в соответствии со стандартами «зеленой» химии. Однако мотивы упаковки в структурах ПОВМОК очень чувствительны к степени планарности опорной поверхности, поскольку двумерная геометрия облегчает формирование пленки ПОВМОК, накладывая ограничения на возможные пространственные решения для образования координационной связи между металлическим узлом и органическим линкером. [17,18] Поэтому лучшими потенциальными кандидатами для гибридизации с ПОВМОК на основе порфирина являются двумерные наноматериалы, такие как оксид графена, [19] гексагональный нитрид бора, [20] планарные материалы ряда «Mxenes», [21] нитрид углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$ , [22,23] слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ), [24–26] и дихалькогениды переходных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ , и т. д.). [27–29] Такие комбинации могут значительно расширить функциональные возможности получаемых гибридов за счет синергии оптических и донорно-акцепторных свойств компонентов.

Важной особенностью таких систем является их потенциальная бифункциональность и мультимодальность, связанная с комбинацией рецепторных свойств слоев ПОВМОК, способных обеспечивать биомиметическую активность нанозимов, и фотокаталитических свойств порфириновых металлокомплексов и низкоразмерных полупроводниковых носителей. Помимо фотокаталитической активности, МОК на основе порфирина находят применение в химически селективных датчиках, [30] сепарационных мембранах [31] и гетерогенных катализаторах, [32] в том числе в роли искусственных ферментов благодаря универсальным координационным свойствам и функциональному разнообразию порфиринов и их металлических комплексов. Создание искусственных ферментов-биомиметиков со свойствами нанозимов представляет особый интерес, поскольку позволяет объединить высокую каталитическую активность, характерную для природных ферментов и достоинства синтетических материалов, такие как устойчивость и доступность, что открывает широкие возможности их применения в синтезе и аналитических исследованиях. [33]

Таким образом, гибридизация ПОВМОК на основе поли- и макроциклических хромофоров с квазидвумерными планарными неорганическими носителями может открыть путь к созданию нового класса бифункциональных катализаторов, проявляющих себя как материалы с высокой фотокаталитической активностью в видимом диапазоне, так и как искусственные ферменты-нанозимы. Рациональный дизайн таких гибридных систем в первую очередь требует исследования их функциональной синергии, выявления связи между синергетическими эффектами и межкомпонентными взаимодействиями, а также оценки ее влияния на молекулярные механизмы каталитических процессов. В связи с этим поиск универсальных подходов к получению бифункциональных гибридных катализаторов и расширение существующих знаний о синергетическом поведении таких систем являются актуальными задачами физической химии, решение которых будет способствовать развитию рационального конструирования и практического применения таких материалов.

### **Степень разработанности исследования**

Наиболее изученным и перспективным представителем семейства дихалькогенидов переходных металлов является дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) — слоистый материал, добываемый в виде минерала молибденита, находящий применение в виде объемного материала  $\text{MoS}_2$  в качестве твердого смазочного материала. Однако переход материала в нанометровый масштаб, за счет создания функциональных наноструктур: квантовых точек, [34] двумерных

монослоев, [35] дисперсных наночастиц, [36] а также гибридов с другими двумерными наноматериалами и органическими соединениями, [37] открывает возможности для применения  $\text{MoS}_2$  в качестве электро- [38] и фотокатализаторов, [39] компонентов устройств для хранения энергии [40] и фотоэлектронных приборов, [41] а также в биовизуализации [42] и биосенсорике. [43] Благодаря обширным исследованиям наноразмерного  $\text{MoS}_2$  в течение последнего десятилетия был разработан широкий спектр синтетических методов получения этих материалов. [34–37] Относительно слабые Ван-дер-Ваальсовы силы, обеспечивающие межслоевые взаимодействия в объемном кристалле, позволяют применять широкий диапазон методов диспергирования объемно-кристаллического  $\text{MoS}_2$ , обеспечивающих переход из макроскопического состояния в наноразмерное. Все методы диспергирования используют объемный кристаллический  $\text{MoS}_2$  в качестве исходного материала для получения дисперсий однослойных наночастиц в диапазоне размеров 5–100 нм. [37,44] Эти методы включают в себя химическое, жидкофазное [44] и механическое расщепление, [37] а также электрохимические [34] и эмульсионные методы. [42] Несмотря на большую проработанность тематики в литературе, большинство представленных методов имеют ряд существенных недостатков. Механическая эксфолиация, хотя и позволяет получать высококачественные наноматериалы  $\text{MoS}_2$ , ограничена в области масштабирования объемов синтеза. [37] Химическая эксфолиация посредством гидролиза интеркалированных щелочных соединений приводит к образованию избыточного поверхностного заряда и металлических центров в качестве побочных продуктов на поверхности наночастиц  $\text{MoS}_2$ . [44] Некоторые методы эксфолиации в жидкой фазе используют поверхностно-активные вещества, которые трудно удалимы с поверхности наноллистов, что приводит к модификации поверхности и делает полученные наноматериалы непригодными для дальнейшей интеграции в нанокompозиты. [45] Кроме того, большинство из описанных методов не позволяют контролировать размер наночастиц в случае размеров больше 10 нм. [42,44] Таким образом, остается актуальной задачей поиск более оптимальных методов жидкофазного расщепления, позволяющих получать наноллисты  $\text{MoS}_2$ , пригодные для гибридизации, за счет контроля их размеров и химической чистоты.

Слоистые гидроксиды РЗЭ также широко представлены в литературе. Однако методы получения двумерных наночастиц СГ РЗЭ к настоящему моменту изучены не так подробно. На данный момент существует два основных подхода к расщеплению СГ РЗЭ. Первый связан с интеркалированием длинноцепочечных органических ПАВ, таких как

додецилсульфат натрия, в межслоевое пространство СГ РЗЭ в полярном органическом растворителе, например, в формамиде, за счет анионообменных свойств СГ РЗЭ. [46] Существенное увеличение межслоевого расстояния за счет вхождения объемных молекул ПАВ обеспечивает расщепление материала при последующей механической обработке, но приводит к модификации поверхности, что ограничивает дальнейшее интегрирование полученных наночастиц в гибридные материалы. Второй распространенный метод основан на интеркалировании в СГ РЗЭ амфифильных молекул в неполярном растворителе, например, в толуоле. [47] Гидрофильная часть введенных анионов в таком случае будет ориентирована к положительно заряженным гидроксидным слоям, при этом уменьшая электростатическое взаимодействие между ними, а гидрофобная – ориентирована к неполярному растворителю, ослабляя тем самым дисперсионные взаимодействия между слоями. Оба представленных подхода ограничены двумя факторами: необходимость проведения синтеза в неводных средах и неизбежная модификация поверхности молекулами ПАВ, что существенно ограничивает дальнейшие возможности применения полученных наночастиц в качестве матриц-носителей для гибридных материалов. Таким образом, наиболее перспективным будет разработка нового подхода к получению наночастиц СГ РЗЭ в водных средах без использования сильных ПАВ.

За последние десятилетия в литературе был представлен широкий спектр гибридных материалов на основе различных неорганических матриц: оксид графена, нитрид углерода, дисульфиды молибдена и вольфрама, оксид титана, и широкого спектра полициклических и макроциклических органических хромофоров, таких как производные порфирина, фталоцианинов и перилена. [48] Классический метод связывания хромофоров с поверхностью низкоразмерных частиц заключается в хемосорбции данных поли- и макроциклических молекул с поверхностью носителей. [13] Доступность и низкая стоимость такого подхода нивелируется недостаточным контролем упорядоченности и пространственной организацией образующихся самоорганизованных монослоев. В подавляющем большинстве случаев это приводит к контактному тушению возбужденного триплетного состояния порфиринов и, как следствие, к снижению или полному ингибированию генерации синглетного кислорода в активном центре хромофора. Упорядочение хромофоров в нековалентно связанные металлоорганические каркасы в виде кристаллических тонких плёнок на поверхности низкоразмерных графеноподобных частиц (ПОВМОК) методом ион-управляемой нековалентной самосборки могло бы решить эту проблему благодаря строго заданной молекулярной упаковке, позволяющей избегать

неконтролируемого контакта органических молекул с поверхностью частицы-носителя с сохранением их полезных фотохимических свойств. Планарная геометрия таких частиц облегчает формирование плёнки ПОВМОК, накладывая ограничения на возможные пространственные конфигурации при образовании координационной связи между поверхностью и органическим линкером. Это позволяет обеспечить оптимальные условия переноса энергии и заряда между компонентами системы с заданной топологией.

Таким образом, ключевая научная проблема, на решение которой направлена диссертационная работа, связана с поиском метода супрамолекулярной интеграции квазидвумерных частиц и органических хромофоров, предотвращающего контактное тушение путем строгой пространственной организации компонентов в гибридном фотокатализаторе и позволяющего реализовать синергетическое усиление каталитической активности за счет контролируемых межкомпонентных взаимодействий компонентов на наномасштабе.

### **Цель исследования.**

Целью данной работы является разработка универсального метода ион-управляемой супрамолекулярной самосборки гибридных катализаторов на основе ПОВМОК органических хромофоров (порфирина цинка и производных перилендиимида) и низкоразмерных планарных частиц (дисульфида молибдена, слоистых гидроксидов редкоземельных элементов и оксида графена) и выявление физико-химических механизмов синергетического усиления фотокаталитической и каталитической активности в полученных системах.

### **Задачи исследования.**

1. Разработка метода жидкофазного расщепления объёмных дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) в горячем насыщенном растворе 2-метилимидазола.

2. Исследование ультразвук-индуцированного допирования полупроводниковых наноллистов  $\text{MoS}_2$  ионами редкоземельных элементов при смешивании гидрозолей СГ РЗЭ и  $\text{MoS}_2$ , приводящего к фотосенсибилизации полупроводника в видимой области спектра.

3. Демонстрация универсальности метода ион-управляемой нековалентной самосборки поверхностно-организованных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) на основе тетракарбоксофенилпорфирина цинка и металлокластеров  $\text{Zn}_2(\text{OAc})_4$  на

планарных неорганических частицах различной химической природы (полярных и неполярных).

4. Получение гибридов ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> и ПОВМОК/СГ РЗЭ, изучение их фотокаталитической (включая переключаемые режимы) и биомиметической (искусственная фосфатаза) активности; сравнение эффективности наноразмерной и объёмной матриц СГ РЗЭ для биомиметического катализа.

5. Определение механизма синергии в гибридах ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> и ПОВМОК/СГ РЗЭ, объясняющего неаддитивное возрастание активности через анализ путей переноса заряда и энергии между компонентами системы для ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> и за счет вовлечения металлокомплексов ПОВМОК и металлоцентров матрицы РЗЭ в каталитический процесс для ПОВМОК/СГ РЗЭ.

### **Научная новизна**

В диссертационной работе разработан новый метод получения водных дисперсий низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов методом ультразвукового жидкофазного расщепления в водном растворе 2-метилимидазола. В отличие от известных методов, протокол обеспечивает получение наноллистов высокой химической чистоты, толщиной 1–2 молекулярных слоя с латеральными размерами 30-60 нмб

Впервые обнаружен эффект ультразвук-индуцированного допирования полупроводниковых наноллистов (MoS<sub>2</sub>, оксид графена, нитрид бора, диоксид титана) ионами редкоземельных элементов при смешивании гидрозолей. В отличие от традиционного осаждения ионов РЗЭ из растворимых солей, метод обеспечивает направленную миграцию атомов Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> в дефекты решётки полупроводника на уровне отдельных атомов. Метод позволяет индуцировать фотокаталитическую активность в видимой области даже у полупроводников, не поглощающих видимый свет.

Продемонстрирована универсальность метода ион-управляемой нековалентной самосборки идентичных поверхностно-организованных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) на основе тетракарбокисфенилпорфирината цинка и металлокластеров Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> на частицах различной химической природы и полярности. В отличие от ранее известных подходов к гибридизации, основанных на хемосорбции или π-π-стэкинге, предложенная стратегия надежно предотвращает контактное тушение хромофоров в гибридной системе.

Получен первый известный нанозим на основе ПОВМОК и слоистых гидроксидов РЗЭ, аналог природной фосфатазы для реакций кислого гидролиза органических фосфатов. В отличие от коммерческих фосфатаз и их синтетических аналогов, предложенный гибрид демонстрирует высокую устойчивость в агрессивной кислой среде и сохраняет активность в течение нескольких каталитических циклов. Установлено, что низкоразмерная дисперсная матрица СГ РЗЭ, в отличие от объёмной анионообменной матрицы, обеспечивает более высокую глубину конверсии (полная конверсия за 48 ч против 96 ч для объёмного аналога) и скорость реакции благодаря большей доступности каталитических центров.

Впервые создан мультимодальный гибридный фотокатализатор ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> с контролируемым переключением механизма фотокатализа в трех режимах (*Z*-схема, гетеропереход II типа, сенсбилизация I типа) в зависимости от длины волны возбуждения и присутствия кислорода в реакционной среде. В отличие от литературных аналогов, где гибридизация порфиринов с MoS<sub>2</sub> приводила к дезактивации хромофора, предложенная структура сохраняет фотохимическую активность в фотодеструкции ряда органических поллютантов и обеспечивает селективную генерацию синглетного кислорода при облучении видимым светом, что придает материалу антибактериальную активность.

### **Теоретическая и практическая значимость**

*Теоретическая значимость* данной работы состоит в развитии фундаментальных представлений о методах получения, строении и свойствах гибридных катализаторов на основе низкоразмерных частиц графеноподобных соединений и органических поли- и макроциклических хромофоров. Установлено, что разработанный метод нековалентной самосборки позволяет получать организованные структуры порфириновых ПОВМОК с идентичным мотивом упаковки за счёт координационных взаимодействий с поверхностью графеноподобных планарных наночастиц. Строение полученных ПОВМОК определяется упаковкой якорного слоя металлокластера и геометрией планарных неорганических носителей и не зависит от их химических свойств и степени лиофильности. Изучен механизм синергетического поведения компонентов в структуре гибридного катализатора-биомиметика на основе слоистых гидроксидов РЗЭ и порфирина, который определяется взаимной стабилизацией компонентов. Выявлено влияние степени дисперсности неорганической матрицы на глубину конверсии и скорость протекания каталитической реакции. Установлен механизм усиления фотокаталитической активности нанокomпозитов на

основе дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ, полученных методом ультразвуку-индуцированного допирования. Этот механизм связан с образованием реакционно-активных одноатомных центров Tb(IV) и Eu(II) в результате разделения фотоиндуцированных экситонных пар. Для полученного материала на основе порфирина и дисульфида молибдена определен механизм управляемого переключения режима фотокатализа в зависимости от условий фотовозбуждения и наличия в системе кислорода, выступающего в роли окислителя.

*Практическая значимость* работы заключается в разработке универсального синтетического подхода к получению семейства новых гибридных бифункциональных катализаторов, проявляющих как свойства искусственных ферментов-биомиметиков, так и фотокатализаторов с активностью в видимой области. Полученные материалы с фотокаталитической активностью могут служить основой для разработки высокоэффективных технологических процессов очистки сточных вод от токсичных загрязнителей, в том числе фосфорорганических производных и органических красителей, а также могут быть применены при создании антисептических покрытий. Синтезированный гибридный биомиметик, выступающий в роли искусственной фосфатазы, открывает перспективу разработки материалов для обеспечения цикла абиотического гликолиза.

### **Методология и методы исследования**

Для решения поставленных задач в работе используется набор взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов. К синтетическим подходам относится метод жидкофазного расщепления в присутствии 2-метилимидазола при ультразвуковой обработке, выступающий оригинальным методом получения химически чистых, немодифицированных молекулами поверхностно активных веществ наноллистов MoS<sub>2</sub> и СГ РЗЭ с контролируемыми размерами в виде устойчивых водных дисперсий. Этот метод служит основой для получения исходных наноразмерных матриц, служащих носителями для формирования поверхностных порфириновых МОК. Для получения смешанных нанокомпозитных матриц состава СГ РЗЭ/MoS<sub>2</sub> используется метод ультразвуку-индуцированного допирования при обработке ультразвуком или за счет механической обработки в шаровой мельнице, обеспечивающий формирование высокоактивных одноатомных каталитических центров РЗЭ<sup>3+</sup> в дефектах решетки MoS<sub>2</sub>. Эффективность процесса допирования обеспечивается химической частотой в совокупности с выраженной дефектностью наночастиц СГ РЗЭ.

Синтез гибридных материалов осуществляется методом нековалентной самосборки. Данный метод основан на использовании связующих анионных кластеров, таких как кластеры ацетата цинка, которые за счет множественных координационных и нековалентных взаимодействий образуют связующий адсорбционный слой на поверхности квазидвумерных неорганических матриц, служащий в свою очередь в качестве платформы для самосборки молекул хромофоров в упорядоченные кристаллические структуры металлорганических каркасов в виде тонких пленок (ПОВМОК). Синтез осуществляется в водных растворах в сольвотермальных условиях, что делает метод нековалентной самосборки более экологически чистым, чем метод ковалентной сшивки, требующий применение органических растворителей, а также более доступным и потенциально легко масштабируемым для полупромышленных и промышленных применений. Другим важным преимуществом предлагаемого метода является возможность относительно легкой замены матриц и хромофоров благодаря использованию неспецифических межмолекулярных взаимодействий, что дает возможность реализовать принцип комбинаторной сборки гибридных материалов, то есть возможность выбора среди доступных исходных компонентов требуемой комбинации матриц и хромофоров и синтез на ее основе гибридного материала с заданными свойствами под конкретную практическую задачу без варьирования методики синтеза.

Характеризация полученных материалов осуществляется рядом химических методов. Применяется комплексный подход, основанный на комбинации методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции для характеристики морфологии, структуры и элементного анализа полученных гибридных материалов. Анализ оптических свойств гибридных материалов проводится с использованием оптической и флюоресцентной микроскопии, спектрофотометрии и флюориметрии, а также время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии. Для изучения каталитической активности используется модельная реакция кислого гидролиза *бис*-(4-нитрофенил)фосфата со спектрофотометрическим контролем, а для фотокаталитических тестов применяются модельные реакции фотодеструкции 1,5-дигидроксиафталина и Родамина 6G. Продукты реакций отслеживали спектрофотометрически и с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии. Для изучения механизма фотокаталитической активности применяется комбинация методов время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии для определения кинетики времени жизни фотовозбужденного состояния, фотолюминесцентные

ловушки на определение активных форм кислорода: терефталева кислота, ди гидроэтидий и «Сенсор Грин», а также кинетические кривые, полученные на основании спектрофотометрических данных.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Новый метод получения водных дисперсий химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ жидкофазным расщеплением в насыщенном водном растворе 2-метилимидазола.

2. Фотокаталитический эффект ультразвук-индуцированного допирования полупроводниковых наноллистов ( $\text{MoS}_2$ , оксид графена, нитрид бора, диоксид титана) ионами РЗЭ при смешивании гидрозолей.

3. Нековалентная самосборка как универсальный метод получения гибридных материалов на основе органических хромофоров (карбоксил-замещенных перилен-диимидов и ПОВМОК тетракарбоксифенильного порфирина цинка) в водных дисперсиях низкоразмерных частиц оксида графена, дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ.

4. Переключаемый механизм фотокаталитической реакции деструкции органических модельных токсикантов в мультимодальном гибридном фотокатализаторе ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ .

5. Получение гибридных катализаторов-биомиметиков ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы методами нековалентной самосборки и объемной анионообменной интеркаляции.

### **Степень достоверности результатов исследования**

Достоверность результатов работы и выводов обеспечена комплексным подходом к экспериментальным исследованиям и их интерпретации с использованием современного экспериментального оборудования, экспериментальных и теоретических подходов. Значимость полученных в ходе работы результатов подтверждается их публикацией в международных рецензируемых журналах и представлением на российских и международных конференциях.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены на 27 конференциях: на XII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2017» (Москва, Россия, 2017), IX международной конференции "Инновации в химии: достижения и перспективы" форума студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2018" (Москва,

Россия, 2018), VII Международной конференции по физической химии порфиринов, фталоцианинов и краун-соединений (Туапсе, Россия, 2018), XIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2018» (Москва, Россия, 2018), XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, Россия, 2019), 17-й Европейской студенческой коллоидной конференции (Варна, Болгария, 2019), 5-й Европейской конференции по неорганической химии «EISS-5» (Москва, Россия, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019), XIV Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2019» (Москва, Россия, 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 2020), XV Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2020» (Москва, Россия, 2020) XII Международной конференции по химии для молодых ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург Россия, 2021), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, Россия, 2021), XVI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2021» (Москва, Россия, 2021), 6-й Международной научной конференции «Достижения в синтезе и комплексообразовании» (Москва, Россия, 2022), 2-м Международном симпозиуме «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллоинженерии» (Москва, Россия, 2022), XVII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2022» (Москва, Россия, 2022), Конференции «Новые вызовы и тренды в химии 2023» (Ереван, Армения, 2023), Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, Россия, 2023), XVIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ – 2023» (Москва, Россия, 2023), XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» ХХТ-2024 (Томск, Россия, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, Россия, 2024), XIX Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2025» (Москва, Россия, 2025), I-й Всероссийской конференции "Актуальные вопросы фотоуправляемых и фармакологически активных соединений" (Москва, Россия, 2025), XX Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2026» (Москва, Россия, 2026), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых

учёных «Ломоносов-2026» (Москва, Россия, 2026), XXIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, Россия, 2026).

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 247 наименований. Работа изложена на 141 странице печатного текста и содержит 66 рисунков.

## **Глава 1. Литературный обзор**

Литературный обзор посвящен обсуждению и анализу особенностей строения, свойств и способов получения гибридных материалов с каталитической и фотокаталитической активностью на основе органических хромофоров и низкоразмерных неорганических частиц. В обзоре проведен систематический анализ современного состояния исследований в области квазидвумерных неорганических наноматериалов и стратегий их использования в качестве функциональных носителей для создания гибридных катализаторов и фотокатализаторов. Обобщены фундаментальные принципы построения гибридных материалов и их классификации. Особое внимание уделено поверхностно-организованным металлорганическим каркасам на основе полиароматических и тетрапиррольных хромофоров как перспективным платформам для рационального дизайна пористых функциональных систем для гетерогенного катализа и фотокатализа. Проведен анализ методов синтеза и функционализации графеноподобных материалов: оксида графена, дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, обобщены стратегии получения низкоразмерных частиц на их основе. На основе критического анализа литературных данных обоснована перспективность ион-управляемой нековалентной самосборки как универсального подхода к созданию многокомпонентных гибридов на основе ПОВМОК и квазидвумерных материалов благодаря сочетанию планарной геометрии низкоразмерных носителей, их собственной функциональной активности и координационной способности порфириновых металлокомплексов. Это открывает возможности для рационального проектирования гибридных фотокатализаторов с управляемыми механизмами разделения заряда и переноса энергии и искусственных ферментоподобных катализаторов.

### **1.1. Гибридные материалы**

Гибридные материалы представляют собой комбинацию химических компонентов различной природы, как правило твердого неорганического носителя и функционального органического компонента, интегрированных на наномасштабе. [50,51] В основе поиска новых эффективных сочетаний компонентов для создания гибридных материалов лежит стремление использовать лучшие свойства каждого из компонентов, что приводит к возникновению у конечного материала синергетических свойств, выходящих за рамки простой суммы свойств отдельных компонентов. Иными словами, для гибридных материалов наблюдается нелинейность усиления эффективности работы материала и нелинейность расширения его

функциональной активности, по сравнению с исходными компонентами. Эта синергия была продемонстрирована и проанализирована на примере различных типов гибридов и является одним из факторов, характеризующих гибридные материалы, если рассматривать конечный результат и получаемые свойства. [52–54]

С точки зрения структурной организации гибридные материалы характеризуются высокоразвитой межфазной поверхностью, занимающей большую мольную долю материала. В таком случае основная часть вещества обоих компонентов сосредоточено на границе раздела фаз, а компоненты находятся в непосредственном контакте друг с другом. Это основное отличие гибридных материалов от классических композитных материалов, которые также объединяют в своем составе два или более компонентов в единую структуру, но при этом сохраняются индивидуальные объемные фазы компонентов, а итоговые свойства определяются линейной суммой свойств его компонентов. [52] Таким образом, функциональная активность и эффективность гибридного материала и синергия его свойств определяется в первую очередь строением его межфазной поверхности и эффективностью взаимодействия компонентов, а, следовательно, зависит как от дисперсности материала, то есть отношения площади поверхности фазы компонента к его объему, так и от типа и величины энергии межфазных взаимодействий, а также от структуры фаз материала.

## **1.2. Классификация гибридных материалов по типу взаимодействий.**

Гибридные материалы могут быть разделены на два класса в зависимости от типа взаимодействий между компонентами системы. [55] К классу I относятся гибриды, образованные слабыми межмолекулярными взаимодействиями: Ван-дер-Ваальсовыми, электростатическими взаимодействиями, а также координационными и водородными связями. [56–59] В класс II входят гибридные материалы, характеризующиеся сильными взаимодействиями между компонентами: ковалентными и ион-ковалентными связями, а также образованные за счет взаимодействия между кислотами и основаниями Льюиса. [56,60–62]

Гибридные материалы класса I обычно получают с помощью золь-гель перехода, методами самосборки и методами полимеризации *in situ*. Большое разнообразие структур и конечных свойств демонстрируют гибридные материалы на основе неорганических золь-гель матриц со встроенными в их состав органическими молекулами и мономерами. [57,58,62] Также широко представлены материалы на основе органических полимеров с внедрением

неорганических кластеров, органогели и гибридные материалы на биологической основе. [61,63] В случае гибридных материалов класса II между органической и неорганической фазами присутствуют ковалентные или ион-ковалентные связи. [55,62] Зачастую гибридные материалы класса II получают за счет прививки органических соединений к поверхности неорганических носителей, таких как диоксид кремния, диоксида титана, других оксидов металлов и углеродных наноматериалов, часто на стадии постсинтетической модификации. [64] В таком случае, на первой стадии методом золь-гель перехода формируется гибридная структура на основе нековалентных взаимодействий, а на второй стадии формируются ковалентные связи за счет реакции между функциональными группами органического соединения и функциональными группами на поверхности неорганического носителя. Таким примером являются многочисленные гибридные материалы на основе полифункциональных алкоксисиланов, позволяющие получать широкий спектр функциональных материалов благодаря их высокой универсальности. [65] В случае углеродных матриц распространенным методом получения гибридных материалов класса II является метод электрохимического прививания с использованием арилдиазониевых солей. Этот метод основан на электрохимическом восстановлении диазониевых солей, которые разлагаются на радикалы и газообразный азот, образуя в результате связь C–C. [66] Другими типичными методами получения гибридных материалов типа II являются метод самосборки, [67] темплатный синтез, [68] гидротермальный синтез, [69] или послойное осаждение. [70] Таким образом, большинство синтетических подходов могут применяться как для получения нековалентно организованных гибридных материалов класса I, так и для ковалентно связанных гибридов класса II, в зависимости от синтетических условий и энергий реакции.

### **1.3. Классификация гибридных материалов по типу носителя.**

Другой подход к классификации гибридных материалов связан с определением типа носителя, который является доминирующим структурным компонентом материала. Согласно этой классификации, гибридные материалы можно разделить на две основные группы: органо-неорганические (ОН), когда матрица представляет собой органическую фазу, например, полимерную матрицу, и неоргано-органические (НО) гибриды, когда в неорганическую матрицу интегрированы органические соединения. [52] Следует отметить, что в широком смысле комбинации разнородных неорганических веществ также можно рассматривать как гибридные

материалы, которые в этом случае можно классифицировать как неорганонеорганические гибриды (НН), например, неорганические кластеры или наночастицы, интеркалированные в слоистые минеральные фазы силикатов, [71] и аналогичная ситуация может рассматриваться в случае существования полностью органических (ОО) гибридов. [72]

#### **1.4. Металлорганические каркасы - новый класс гибридных материалов**

В последние десятилетия большое внимание исследователей привлекает новый класс пористых гибридных материалов - металлорганических каркасов (МОК). [73,74] Эти материалы образованы ионами или кластерами металлов и органических лигандов, которые объединяются в каркасные пористые кристаллические структуры благодаря самоорганизующейся сборки за счет координационных взаимодействий. МОК сочетают в себе ряд уникальных свойств: высокая микро- и мезопористость, развитая удельная поверхность, а также возможность расширения функциональных свойств материала, таких как оптические, фотокаталитические и магнитные, благодаря использованию функциональных лигандов, в частности органических хромофоров периленового, порфиринового и фталоцианинового рядов. [75,76] Таким образом, МОК являются примером гибридных материалов, в которых неорганические фрагменты упорядоченно и контролируемо разделены органическими пространственными элементами в кристаллических фазах с контролируемой пористостью и свойствами. [77–79] Возможность варьировать заместители в органических лигандах при сохранении однотипного структурного мотива позволяет рационализировать проектирование функциональных материалов с заданными свойствами на основе МОК или производных от МОК ковалентных органических каркасов благодаря подходу ретикулярной химии.

Основная идея ретикулярного проектирования заключается в соединении органических и неорганических молекулярных строительных блоков с помощью направленных химических связей для формирования стабильных кристаллических разветвленных структур. Существенным преимуществом этого метода является возможность контролировать размер пор МОК и ковалентных органических каркасов путем изменения длины используемых органических связующих звеньев без изменения базовой топологии каркаса. В последние десятилетия были обнаружены огромные возможности ретикулярного проектирования, а также существенно расширилась библиотека используемых для строительства МОК органических лигандов, [78,80] что привело к появлению широкого спектра структур МОК

(более 100 000) и ковалентных органических каркасов (несколько сотен), обладающих уникальными свойствами. [81] Благодаря широкому разнообразию структур и подходу ретикулярной химии, размер пор и внутренняя поверхность МОК могут быть точно настроены путем рационального проектирования строительных блоков и посредством постсинтетической модификации для удовлетворения конкретных требований для различных применений. [82,83] В результате, МОК находят применение в качестве материалов для хранения и разделения газов, [84] сенсорики, [85] катализа [86–88] и доставки лекарств. [89,90]

Учитывая, что стабильность МОК может существенно влиять на их рабочие характеристики и циклический ресурс в практических применениях, высокая устойчивость стала важнейшим и основным требованием к МОК. [91,92] Стабильность МОК можно оценивать с точки зрения термической, химической и механической устойчивости. Среди них химическая стабильность является одной из основных проблем, поскольку в большинстве случаев применения МОК практически неизбежно подвергаются воздействию сложных химических сред. Поэтому огромное внимание уделяется повышению химической стабильности МОК. Поскольку вода является наиболее широко используемым растворителем и ее трудно избежать в большинстве сценариев применения, стабильность МОК во влажной среде и водных растворах имеет особое значение. [92,93] При этом, все больше расширяется область гибридных материалов, в которых уже сами МОК выступают в роли функционального компонента системы, интегрированного с поверхностью твердого неорганического носителя, что позволяет дополнительно повысить стабильность материала. [94] Кроме того, в результате гибридизации функционального МОК и функционального неорганического носителя можно добиться увеличения эффективности материала благодаря синергии свойств. К таким функциональным МОК относятся МОК на основе тетрапиррольных и полиароматических органических хромофоров порфиринового, фталоцианинового и периленового рядов.

### **1.5. Металлорганические каркасы на основе органических хромофоров.**

МОК на основе порфиринов [95–98] представляют собой особый класс координационных полимеров, в котором функционализированные порфирины выступают в качестве органических связующих звеньев, координированных через ионы или кластеры металлов в непрерывно упорядоченную структуру. [99] Данный класс материалов отличается высокой микропористостью,

высоко кристаллической структурой и относительной простотой получения в сольвотермальных условиях. Благодаря универсальным координационным свойствам и функциональному разнообразию порфиринов и их металлических комплексов, МОК на основе порфиринов наиболее полезны для применения в химически селективных датчиках, [30] сепарационных мембранах [31] и гетерогенных катализаторах. [32] Однако порфириновые МОК не так стабильны, как сами порфирины, поскольку образованы с помощью сравнительно слабых координационных связей и могут подвергаться быстрому разложению, перегруппировкам и фазовому разделению в химически активной или агрессивной среде. [91] Хотя в синтезе стабильных МОК на основе порфирина были достигнуты определенные успехи, [91,100–102] эти синтетические методы, такие как модулированный синтез и постсинтетическая модификация, не могут быть распространены на весь спектр этих систем без потери их функциональной активности. [91]

Альтернативной стратегией стабилизации порфириновых МОК выступает интеграция тонких поверхностных пленок МОК (ПОВМОК) с поверхностью твердых неорганических носителей, что позволяет повысить химическую и механическую стабильность МОК в реакционно активных средах. Существует два возможных подхода к интеграции МОК с твердой поверхностью носителей с образованием ПОВМОК: интеркаляция, то есть связывание в порах или межслойном пространстве твердых частиц, [103–105] и прикрепление к внешней поверхности низкоразмерных твердых частиц. [18,106–108] Оба метода позволяют объединить функциональные свойства ПОВМОК с функциональными свойствами неорганических носителей в единой гибридной структуре. [109,110] В этом отношении наиболее полезными являются те твердые вещества, которые обладают собственной каталитической активностью, такие как нитрид углерода, графен и его производные (оксид графена и восстановленный оксид графена), [109] наноструктурированное золото, [111] кварц, стекло, оксид олова, легированный фтором, [112], дисульфид молибдена [34-37] и слоистые гидроксиды РЗЭ [46, 47]. При этом наиболее предпочтительной является планарная геометрия слоистых материалов или наноллистов, поскольку она способствует формированию ПОВМОК за счет поддержания упорядоченности компонентов в плоскости в виде кристаллических доменов. Кроме того, интеграция каталитически активных неорганических частиц с ПОВМОК может приводить к появлению синергетического каталитического эффекта, то есть к более выраженной каталитической способности, чем у отдельных компонентов. [113–116]

## **1.6. Графеноподобные материалы и гибридные материалы на их основе**

Химия квазидвумерных наноматериалов берет свое начало с открытия графена [117], представляющего собой изолированный монослой графита. В настоящее время большое внимание привлекает к себе более доступная окисленная форма графена - оксида графена, являющийся оптически прозрачным квазидвумерным материалом с высокой электро- и теплопроводностью, механической прочностью и планарной геометрией, что обеспечивает его привлекательность в качестве основы для сенсоров, прозрачных электродов и других устройств планарного типа. [118,119] Оксид графена также находит применение в широком спектре практических приложения, включая создание эффективных электрокатализаторов для топливных элементов, солнечных элементов, электрохимических конденсаторов, сенсоров, сорбентов и фотокатализаторов. [120–122]

К настоящему времени класс графеноподобных материалов значительно расширился и теперь включает в себя семейство графенов (графен, графин, гексагональный нитрид бора (hBN), карбид кремния), [123–125] семейство «ксенов» («Xenes», например, борофен, фосфорен, силицен), [126–129] халькогениды переходных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ), [27,130,131] класс карбонитридов переходных металлов («Mxenes», например,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}_4\text{C}_3$ ), [21,132,133] двумерные оксиды (двумерные оксиды полупроводников, двумерные перовскиты), [134–136] двумерные гидроксиды (слоистые двойные гидроксиды) и слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ). [137–139] Графеноподобные материалы значительно различаются по функциональным свойствам, что открывает значительные возможности для проектирования кристаллических структур и создания широкого спектра гибридных материалов на их основе. Одними из наиболее перспективных представителей данного класса материалов являются полупроводниковый дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  и уникальный класс слоистых соединений - слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) с анионообменными свойствами.

## **1.7. Дихалькогениды переходных металлов**

Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) представляют собой семейство слоистых материалов, сочетающих уникальные оптические и полупроводниковые свойства на наномасштабе. [140,141] Свойства данных квазидвумерных наночастиц, возникающие при уменьшении толщины материала до одного или нескольких атомных слоев, кардинально отличаются от свойств объемных материалов и определяются эффектами квантового ограничения и большой удельной поверхностью.

[140,141] В таких условиях движение носителей заряда ограничено, что приводит к появлению дискретных энергетических уровней, модуляции ширины запрещенной зоны и, как следствие, к изменению электронных и оптических характеристик. [142] Благодаря этому ДПМ вызывают значительный научный интерес для применения в областях нанoeлектроники, оптоэлектроники, катализе и биомедицине, для создания полевых транзисторов, инверторов, фотодетекторов, светодиодов, носителей лекарственных препаратов и платформ для биодетектирования. [143–148]

ДПМ описываются общей формулой  $MX_2$ , где  $M$  — атом переходного металла (элементы группы 4–12), а  $X$  — халькоген (элемент группы 16). [141,146,148] Всего на данный момент известно более 40 типов стабильных дихалькогенидов переходных металлов, которые также подразделяют на 2 основные категории: ДПМ с металлическими и полупроводниковыми свойствами. [146] Наиболее активно в настоящий момент исследуются полупроводниковые ДПМ, в частности дисульфиды молибдена и вольфрама ( $MoS_2$  и  $WS_2$ ), которые находят широкое применения в катализе и фотокатализе, включая синтез водорода, конверсию углекислого газа и очистку воды, благодаря комбинации большой удельной поверхности, высокой каталитической активности, высокой механической стабильности и способности к модификации для улучшения характеристик. [149–151] Таким образом, благодаря сочетанию фундаментально значимых свойств и большого технологического потенциала, ДПМ занимают устойчивую позицию в современных исследованиях функциональных наноматериалов. Тем не менее, их рациональное применение для каталитических и фотокаталитических приложений требует постоянного углубления понимания их физических и химических свойств, а также поиска новых подходов для улучшения их характеристик. [150]

### **1.8. Дисульфид молибдена**

Наиболее изученным и перспективным представителем семейства дихалькогенидов переходных металлов является дисульфид молибдена  $MoS_2$  — слоистый материал, добываемый в виде минерала молибденита. При переходе на наномасштаб открываются возможности для применения  $MoS_2$  в качестве электро- [38] и фотокатализаторов, [39] компонентов устройств для хранения энергии [40] и фотоэлектронных приборов, [41] а также в биовизуализации [42,152] и биосенсорике [43] за счет создания функциональных наноструктур: квантовых точек, [34,152] двумерных монослоев, [35,153] дисперсных наночастиц, [36,154] а также гибридов с другими 2D-наноматериалами и органическими соединениями, [37,155].

Графеноподобный монослой  $\text{MoS}_2$  также обладает гексагональной кристаллической решеткой, но отличается по строению: он представляет собой трехслойную сэндвич-структуру, в которой плоскость атомов молибдена ковалентно связана и располагается между двумя плоскостями атомов серы. Каждый катион  $\text{Mo}^{4+}$  находится в тригонально-призматической (или октаэдрической) координации с шестью анионами  $\text{S}^{2-}$ . Отдельные монослои толщиной  $\sim 0.65$  нм связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, формируя объемный кристалл. [141,156]

В зависимости от взаимной ориентации слоев кристаллическая структура многослойного  $\text{MoS}_2$  может существовать в нескольких полиморфных модификациях. Основными являются тригональная 1Т, гексагональная 2Н и ромбоэдрическая 3R, где цифры обозначают количество слоев в элементарной ячейке. Фаза 1Т характеризуется октаэдрической координацией атомов металла, а фазы 2Н и 3R — тригонально-призматической. Наиболее стабильной и распространенной в природе является полупроводниковая фаза 2Н, в то время как фазы 1Т и 3R метастабильны. При этом фаза 1Т обладает металлической проводимостью. [151,157] Помимо этого, известна искаженная металлическая фаза 1Т', которая образуется из фазы 1Т за счет димеризации атомов Мо и понижения симметрии решетки. Она более стабильна, чем 1Т, и обладает узкой запрещенной зоной, что делает ее перспективной для электронных применений. [158]

Морфология наноматериалов на основе  $\text{MoS}_2$  также чрезвычайно разнообразна и определяется методом синтеза. Контролируя условия получения, можно создавать наноленты, наноцветки, наночешуйки, нанотрубки, нанопроволоки, нанопластины и квантовые точки. [159–165] Переход к наномасштабу, особенно к изолированным монослоям расщепленного  $\text{MoS}_2$ , кардинально меняет свойства материала. Это связано с эффектами квантового ограничения и с резким увеличением удельной поверхности, что ведет к значительному усилению поверхностной реакционной способности и каталитической активности. [166] Ключевая особенность  $\text{MoS}_2$  состоит в сильной зависимости его зонной структуры от толщины материала. В однослойной форме это прямой полупроводник с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 1.8$  эВ. Начиная с толщины в два слоя, материал переходит в состояние с непрямой запрещенной зоной ( $E_g \sim 1.2$  эВ для объемного кристалла). При уменьшении количества слоев  $\text{MoS}_2$  происходит увеличение энергии минимума зоны проводимости за счет квантового ограничения, что определяет переход от непрямой к прямой

запрещенной зоне. Следствием этого является значительный сдвиг фотолюминесценции из ближней инфракрасной области в видимый диапазон, что сопровождается кардинальным изменением электронных и оптических свойств материала и расширяет спектр его потенциальных применений. [142,167,168]

Таким образом, оптоэлектронные свойства наноразмерного MoS<sub>2</sub> определяются рядом взаимосвязанных факторов: типом кристаллической структуры, связанной с ней зонной диаграммой, количеством слоев, размером и геометрией полученной наноструктуры, а также концентрацией дефектов и примесей. [167,169] Управление этими параметрами открывает путь к целенаправленной оптимизации свойств MoS<sub>2</sub> для конкретных приложений.

### **1.9. Способы получения низкоразмерного MoS<sub>2</sub> методами конденсации**

Синтез наноструктурированного MoS<sub>2</sub> привлекает все большее внимание исследователей благодаря его потенциальному применению в катализе, электрохимии и оптоэлектронике, благодаря чему в последние десятилетия был разработан широкий спектр синтетических методов получения наноразмерного MoS<sub>2</sub>. [34,35,43,170–174] Слабые Ван-дер-Ваальсовы силы, обеспечивающие межслоевые взаимодействия в объемном кристалле, позволяют применять широкий диапазон методов диспергирования объемно-кристаллического MoS<sub>2</sub>, обеспечивающих переход из макроскопического состояния в наноразмерное. В то же время, свое применение находят и методы конденсации, позволяющие собирать материал из отдельных атомов путем конденсации из раствора или газовой фазы, что обеспечивает высокий контроль над качеством кристаллической структуры MoS<sub>2</sub> и распределением размеров наночастиц, но приводит к удорожанию стоимости синтеза. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки и может быть использован в зависимости от конкретных прикладных задач.

Методы конденсации подразделяются на методы гидротермального синтеза и методы химического осаждения из газовой фазы. Гидротермальные методы позволяют получать квантовые точки MoS<sub>2</sub> в виде свободных дисперсий [43,170,171] или в виде композитов на поверхности других наноматериалов, например наноллистов оксида графена [172]. Метод гидротермального синтеза обеспечивает высокий термодинамический над размером получаемых квантовых точек MoS<sub>2</sub>, что позволяет контролировать оптоэлектронные свойства получаемых наночастиц и получать дисперсии с узким распределением размеров в диапазоне 1,5 - 10 нм. [43,170] При этом,

метод гидротермального синтеза мало пригоден для получения квазидвумерных наноструктур MoS<sub>2</sub> с большими латеральными размерами. Подобные монослойные ультратонкие пленочные покрытия MoS<sub>2</sub> на твердых подложках получают методами химического осаждения из газовой фазы. [173,174] Высокое качество подобных покрытий, достигающих латеральных размеров вплоть до сантиметрового диапазона, сочетается с высокой стоимостью оборудования и сложностью промышленного масштабирования производства таких тонкопленочных материалов, что ограничивает применение данного подхода наиболее требовательными к качеству материала областями, в первую очередь сенсорикой и микроэлектроникой.

#### **1.10. Получение низкоразмерных частиц MoS<sub>2</sub> методами диспергирования**

Методы диспергирования используют объемно-кристаллический MoS<sub>2</sub> в качестве исходного материала для получения дисперсий однослойных наночастиц в диапазоне размеров 5–100 нм. [35,44,153] Эти методы включают в себя химическое, жидкофазное [44,175] и механическое расщепление, [35,117] а также электрохимические [34] и эмульсионные методы [42].

Метод химического расщепления, наиболее распространенный и самый ранний метод масштабируемого синтеза наноразмерного MoS<sub>2</sub>, основан на введении ионов или молекул в межслоевое пространство объемного кристалла MoS<sub>2</sub> путем интеркаляции. Эти интеркалянты создают расклинивающее давление, ослабляющее ван-дер-ваальсовы связи между слоями и приводящее к их разделению. Процесс может быть интенсифицирован за счет применения внешнего воздействия, в первую очередь ультразвуковой обработки, что позволяет облегчить процесс интеркаляции и способствует механическому разделению слоев. [176] Ключевым этапом является выбор интеркалирующего агента. Наиболее широко используются ионы лития (Li<sup>+</sup>) благодаря малому ионному радиусу, обеспечивающему быструю и глубокую интеркаляцию, обычно из растворов органолитиевых соединений, например, n-бутиллития. В качестве альтернативных агентов могут выступать ионы натрия, калия, аммония и другие. [177] Внедрение ионов лития вызывает фазовый переход из полупроводниковой полиморфной модификации 2H в металлическую 1T и увеличивает хрупкость материала, что облегчает последующее разделение слоев, [44,178] но требует дополнительной стадии термического отжига для восстановления желаемой полупроводниковой фазы 2H, что является важным недостатком этого метода. [159,178,179] Кроме того, данный подход приводит к образованию избыточного поверхностного заряда и металлических центров в качестве побочных продуктов на поверхности наночастиц MoS<sub>2</sub>, что может

быть нежелательным фактором при дальнейшей функционализации полученных наночастиц. [44,175]

Метод жидкофазного расщепления дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) заключается в диспергировании кристаллов в подходящем растворителе с последующим расслоением на наноллисты под действием механического воздействия. Этот метод широко применяется благодаря своей простоте, экономичности и эффективности получения наноллистов  $\text{MoS}_2$ . [180] К его ключевым преимуществам относятся возможность контроля толщины и размеров чешуек, простота последующего химического модифицирования поверхности наноллистов  $\text{MoS}_2$ , а также универсальность в выборе твердых подложек для нанесения полученного низкоразмерного  $\text{MoS}_2$ , что обуславливает востребованность данного подхода при создании электронных устройств, сенсоров, гетерогенных катализаторов и фотокатализаторов. [180] Эффективность процесса в значительной степени определяется правильным выбором растворителя. Выбор растворителей зависит от нескольких параметров, таких как поверхностное натяжение и параметры растворимости по Гильдебранду и Хансену. Параметр растворимости Гильдебранда представляет собой величину, характеризующую способность вещества растворяться в выбранном растворителе на основе энергетических взаимодействий между молекулами. Он определяется как квадратный корень из удельной энергии когезии вещества, деленной на молярный объем. Параметр Хансена расширяет теорию Гильдебранда, подразделяя общую энергию когезии на три компонента: энергия дисперсионных сил, энергия межмолекулярных сил и энергия водородных связей между веществом и растворителем, что позволяет предсказать возможность растворения твердого вещества с образованием раствора. [181,182] Оптимальная эксфолиация достигается при близких значениях поверхностного натяжения растворителя и  $\text{MoS}_2$ , что минимизирует изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при расщеплении. [183]

Наиболее распространенные растворители, применяемые в методе жидкофазного расщепления, подразделяются на три основных класса: органические растворители, щелочные растворы и водные системы. Органические растворители, в первую очередь N-метилпирролидон, применяются наиболее часто в силу низкой межфазной свободной энергии на границе с дисульфидом молибдена, что позволяет получать стабильные дисперсии с контролируемой толщиной. Однако высокая стоимость N-метилпирролидона, токсичность и высокая температура кипения стимулируют поиск альтернативных растворителей. [156,184] В частности,

свою эффективность продемонстрировал изопропанол, но полученные с его помощью дисперсии обладают ограниченной стабильностью из-за процессов повторной агрегации. [185] Щелочные растворы, например, растворы карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , гидроксида калия KOH и смешанный раствор гидроксида лития и гидроксида натрия LiOH/NaOH, имеют потенциальные преимущества перед органическими растворителями для применения в качестве растворителей для жидкофазного расщепления  $\text{MoS}_2$ , поскольку позволяют проводить более экологически чистый синтез без снижения эффективности, а также получать более тонкие нанолиты с толщинами в диапазоне 2-9 молекулярных слоев. [186] Свое применение также находят методы жидкофазного расщепления  $\text{MoS}_2$  в водных дисперсиях. Хотя вода и не является идеальным растворителем для двумерных материалов из-за несоответствия поверхностных энергий, [183] она может использоваться для получения дисперсий  $\text{MoS}_2$  с размерами чешуек от 500 нм до 50 мкм, стабилизированных за счёт заряда. [187] Более низкоразмерные частицы могут быть получены при добавлении в раствор поверхностно-активных веществ, что приводит к образованию наночастиц с латеральными размерами 50-200 нм, но покрытых адсорбционным слоем ПАВ, который затрудняет дальнейшую функционализацию их поверхности. [45] Наиболее перспективными системами являются растворы водорастворимых гетероциклических или полициклических органических соединений, таких как 2-метилимидазол [188], проявляющие свойства слабых ПАВ. Такие агенты позволяют обеспечить стабилизацию поверхности частиц в процессе расщепления, при этом легко удаляются по завершении синтеза с помощью промывания через диализную мембрану или методом последовательного центрифугирования-диспергирования, обеспечивая тем самым высокую эффективность расщепления, контроль размера и химическую чистоту получаемых наночастиц  $\text{MoS}_2$  и экологичность. Таким образом, жидкофазная эксфолиация  $\text{MoS}_2$  представляет собой гибкий и технологичный метод, позволяющий варьировать свойства конечного продукта за счёт выбора растворителя и условий процесса.

Последний из распространенных методов расщепления дисульфида молибдена - электрохимическое расщепление. Процесс осуществляется в электролитической ячейке, где прикладывается постоянное напряжение между рабочим электродом, состоящим из объемно кристаллического  $\text{MoS}_2$ , и противом электродом. Интеркалируемые ионы ослабляют межслоевые связи, а последующее кулоновское отталкивание и выделение газов приводят к расслоению материала. [180] Преимущества метода включают высокую производительность, возможность получения порошков с преобладанием

моно- и бислоев микрометрового размера, быстроту процесса, использование водных сред и простоту оборудования. [180] Механизмы эксфолиации различаются в зависимости от полярности электрода. Анодная эксфолиация основана на интеркаляции анионов. Классический механизм, предложенный для системы MoS<sub>2</sub>/водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, включает электрохимическую генерацию активных радикалов (ОН•, O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) при окислении воды или сульфат-ионов. Их внедрение расширяет межслоевое расстояние, а выделяющиеся в процессе газы (O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) способствует окончательному расслоению. Недостатком является поверхностный характер реакции окисления, что может влиять на качество продукта, хотя и позволяет получать чешуйки размером 5–50 мкм. [189] Катодная эксфолиация в органических средах (например, ДМСО) с катионами Li<sup>+</sup> позволяет получать наноллисты с латеральными размерами ~0.8 мкм. Важно отметить, что координация ионов лития молекулами ДМСО ослабляет передачу электрона на слой MoS<sub>2</sub>, что позволяет сохранить преимущественно полупроводниковую фазу 2H (около 60%), в отличие от методов, приводящих к металлической фазе 1T. [179] Различные комбинированные протоколы демонстрируют дополнительную гибкость. Последовательное анодное и катодное воздействие при интеркаляции катионов тетрабутиламмония TBA<sup>+</sup> даёт выход до 70% с размером частиц до 50 мкм, [190] а попеременная поляризация повышает активную поверхность для каталитических применений. [150] Таким образом, электрохимическое расщепление является эффективным методом контролируемого синтеза наноллистов MoS<sub>2</sub> с заданными структурными характеристиками для электроники, фотовольтаики и катализа, однако обладает теми же ключевыми недостатками, что и методы химического расщепления: использование органических растворителей и образование избыточного поверхностного заряда на наноллистных MoS<sub>2</sub>, а также требует специального оборудования, что снижает привлекательность данного подхода по сравнению с методами жидкофазного расщепления.

### **1.11. Структура и состав слоистых гидроксидов редкоземельных элементов**

Редкоземельные элементы (РЗЭ) включают 15 лантаноидов (от лантана La до лютеция Lu) с электронной конфигурацией [Xe] 4f<sup>n</sup>5d<sup>m</sup>6s<sup>2</sup> (m = 0, 1; n = 0–14), а также скандий Sc ([Ar]3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup>) и иттрий Y ([Kr]4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup>). Несмотря на наличие нескольких химических валентностей, трехвалентные ионы редкоземельных элементов (РЗЭ<sup>3+</sup>) являются наиболее распространенными и стабильными. Неспаренные 4f-электроны ионов РЗЭ<sup>3+</sup>, как правило, не участвуют в химической связи, но определяют уникальные свойства РЗЭ в

области люминесценции, магнитной восприимчивости, времен электронной и магнитной релаксации, каталитической активности и т. д. [191–194]

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) представляют собой уникальный тип неорганических слоистых соединений, обладающих фотолюминесцентными и анионообменными свойствами. СГ РЗЭ сочетают в себе основные структурно-физические свойства неорганических слоистых материалов, богатую анионообменную химию и уникальные оптические свойства ионов редкоземельных элементов, что закладывает основу для проектирования и синтеза многофункциональных оптических и каталитических материалов. Активный интерес со стороны исследователей начал появляться после первых работ, связанных интеркаляцией СГ РЗЭ органическими анионами, что открыло новое направление в химии гибридных материалов.[195] В последние годы было опубликовано множество работ, посвященных СГ РЗЭ. [195–198]

Структура и состав СГ РЗЭ типичны для всего класса данных соединений, и отображаются с помощью общей формулы  $\text{Ln}^{3+}_2(\text{OH})_{6-m}(\text{A}^{x-})_{m/x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где L - трехвалентный катион редкоземельного элемента А - межслойный анион, а m, в основном, принимает значение 1 или 2. В соответствии с этим выделяют две основные группы СГ РЗЭ.

Для первой группы  $m = 1$ , а общая формула принимает вид  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Структура соединения состоит из положительно заряженного планарного слоя гидроксидов  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5^+$  и отрицательно заряженного слоя одновалентных анионов  $\text{A}^-$ , располагающихся между гидроксидными слоями.[24] Катионы РЗЭ имеют координационные числа 8 или 9 с окружением из 7 гидроксильных групп и одной молекулы воды  $\{\text{Ln}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})\}$ , образующим додекаэдр, или с окружением из восьми гидроксильных групп и одной молекулой воды  $\{\text{Ln}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})\}$ , которое образует одностороннюю квадратную антипризму. Гидроксильные группы и молекулы воды участвуют в образовании связей между соседними катионами РЗЭ, причем каждый многогранник  $\{\text{Ln}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})\}$  связан по ребрам с двумя другими многогранниками  $\{\text{Ln}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})\}$  и четырьмя многогранниками  $\{\text{Ln}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})\}$ . Эти многогранные единицы образуют квазидвумерный положительно заряженный гидроксидный слой. Анионы, находящиеся в межслоевом пространстве, связывают соседние гидроксидные слои за счет электростатических взаимодействий, что определяет анион-специфические свойства СГ РЗЭ в области химии интеркаляции, позволяя вводить в структуру СГ РЗЭ новые анионы путем анионного обмена.

СГ РЗЭ второго типа образованы двухвалентными анионами ( $m = 2$ ) и имеют общую структурную формулу  $Ln_2(OH)_4A \cdot nH_2O$ . В частности, известны слоистые сульфаты  $Ln_2(OH)_4SO_4 \cdot 2H_2O$ , которые могут быть образованы для ряда редкоземельных элементов, включая Pr, Nd, Sm и Tb. [199] Анализ их кристаллической структуры показал, что ионы редкоземельных элементов имеют только один тип координационного окружения с координационным числом 9, при этом, в отличие от СГ РЗЭ с одновалентными анионами, двухвалентные сульфат-анионы образуют координационные связи между гидроксидными слоями помимо электростатических взаимодействий. Ион редкоземельного элемента координирован с девятью атомами кислорода, шесть из которых представлены гидроксильными группами, два — молекулами воды, а последний — межслоевым сульфат-анионом. Поскольку координационные связи сильнее, чем межмолекулярные электростатические взаимодействия, СГ РЗЭ с двухвалентными анионами гораздо тяжелее подвергаются анионному обмену, даже при повышенных температурах и длительной выдержке в реакционном растворе, [200] либо вместо прямого анионного обмена происходит многостадийный процесс растворения и перекристаллизации с захватом нового аниона. [199] Таким образом, основной интерес со стороны исследователей получили СГ РЗЭ с одновалентными анионами, для которых возможно осуществить прямой анионный обмен, в том числе с введением в межслоевое пространство крупных органических функциональных анионов.

### **1.12. Способы получения слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с анионообменными свойствами**

Поскольку при прямом смешении растворов соли и осадителя неизбежно возникновение высоких локальных градиентов концентраций реагентов, то при осаждении веществ с достаточно низким произведением растворимости, как в случае СГ РЗЭ, это приводит к высокому локальному пересыщению концентрации образующегося вещества и к крайне неравновесным условиям синтеза. Как следствие, затруднен направленный контроль морфологии образующихся твердофазных продуктов. В связи с этим, в качестве альтернативных способов осаждения СГ РЗЭ были предложены методы, позволяющие контролировать локальный градиент концентрации основания, подразделяющиеся на метод гомогенного осаждения, гидротермальный и сольвотермальный синтез.

Метод гомогенного осаждения [201–203] основан на использовании водорастворимых реагентов, которые медленно гидролизуются в водных растворах с образованием гидроксил-ионов, что позволяет контролировать

степень пресыщения за счет равномерного повышения pH во всем объеме реакционной смеси. Наиболее широкое применение получили такие медленно гидролизующиеся реагенты, как гексаметилентетрамин. [204] В процессе гидролиза гексаметилентетрамина образуется формальдегид и гидроксид аммония, выступающий в качестве осадителя. Для получения СГ РЗЭ смешивают водный раствор соли РЗЭ, например нитрат или хлорид РЗЭ(III), эквимолярное количество гексаметилентетрамина и избыток соли, содержащей встраиваемый в межслоевое пространство СГ РЗЭ анион (берется в избытке). Полученная смесь подвергается кипячению в атмосфере азота или нагреву в автоклаве при температуре 90°C в течение порядка 8-12 ч. Гидролиз гексаметилентетрамина инициирует гидролиз соли РЗЭ, что приводит к образованию СГ РЗЭ, содержащего в межслоевом пространстве противоион. Метод гомогенного осаждения позволяет получать однородные продукты с высокой степенью кристалличности разного состава: слоистые гидроксонитраты РЗЭ, гидроксохлориды, гидроксосульфаты, гидроксосульфонаты и др. [64]

Другим широко распространенным методом получения СГ РЗЭ выступает метод гидротермальной синтеза, который заключается в последовательном осаждении рентгеноаморфных СГ РЗЭ сильными основаниями, такими как гидроксиды калия и натрия, с последующей кристаллизацией полученного осадка в результате гидротермальной обработки. [205,206] Первоначально данным методом получали только СГ РЗЭ только для ионов редкоземельных элементов с относительно небольшими радиусами (Gd–Lu и Y). [207] Впоследствии было обнаружено, что регулирование pH растворов при гидротермальном синтезе позволяет получать СГ РЗЭ с ионами большего радиуса, такими как  $\text{Eu}^{3+}$ , что сделало данный метод одним из наиболее востребованных в области синтеза СГ РЗЭ. [208] Для получения СГ РЗЭ раствор щелочи смешивают с нитратом или хлоридом РЗЭ в мольном соотношении  $\text{OH}:\text{Ln}^{3+}$  равным 2:1 с добавлением хлорида или нитрата натрия или калия в качестве дополнительного источника анионов для повышения выхода. Оптимальное значение pH реакционной смеси лежит в диапазоне 6.5-7. При меньшем значении pH уменьшается выход, а при превышении оптимального значения pH происходит образование примесной фазы  $\text{РЗЭ}(\text{OH})_3$ . Образующийся в результате осадок подвергают гидротермальной обработке в течение 12-48 ч при температуре до 170 °С. В результате образуются СГ РЗЭ с морфологией в виде небольших бесформенных пластинчатых кристаллов с латеральными размерами порядка 100 нм и толщиной от нескольких нанометров, в отличие от формирующихся

в условиях гомогенного гидролиза пластинчатых частиц СГ РЗЭ, с выраженной огранкой и сросшихся в агрегаты.

Сольвотермальный синтез [209,210] также является относительно распространенным методом получения СГ РЗЭ. В качестве растворителя используются неводные растворители, среди которых наиболее распространенным является этанол.[211] Преимуществом данного подхода является использование рН-независимой безводной среды, позволяющей получать высококристаллические СГ РЗЭ, такие как  $\text{La}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , с высоким выходом и низкой примесью фазы объемного гидроксида РЗЭ(ОН)<sub>3</sub>. [212]

На данный момент метод гомогенного осаждения является наиболее распространенным методом синтеза СГ РЗЭ благодаря мягким условиям, высокой универсальности, простоте проведения и высокой чистоте продуктов и является перспективным методом синтеза в промышленности. Методы гидротермального и сольвотермального синтеза схожи между собой синтетическом протоколе и находят свое применение для синтеза ряда конкретных материалов СГ РЗЭ с известными свойствами.

Одной из наиболее важных особенностей СГ РЗЭ являются их анионообменные свойства. Целевые анионы могут быть интеркалированы путем диспергирования предварительно полученных СГ РЗЭ в растворе целевого аниона при перемешивании. В межслоевом пространстве могут присутствовать различные анионные виды, включая отрицательно заряженные неорганические анионы (например,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и др.), отрицательно заряженные органические анионы (например, олеиновая кислота, фталевая кислота, терефталевая кислота и др.), а также электрически нейтральные молекулы или полимеры (например, диклофенак, ибупрофен, напроксен и др.) [213,214] Благодаря анионному обмену межслоевое расстояние может регулироваться и варьироваться от 0,8 нм до 5,2 нм в зависимости от вида аниона.

### **1.13. Получение низкоразмерных частиц СГ РЗЭ методами расщепления**

Эксфолиация слоистой структуры СГ РЗЭ до однослойных или многослойных наноллистов не только обеспечивает изменение размерности, но и существенно увеличивает удельную поверхность материала, открывая новый путь для синтеза и проектирования оптических функциональных материалов нового поколения. Было показано, что слоистые гидроксиды иттрия, гадолиния и европия, интеркалированные анионами додецилсульфата,

реагируют с формамидом с образованием соединений состава  $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$  ( $Ln = Y, Gd$  или  $Eu$ ), образуя золи квазидвумерных кристаллов СГ РЗЭ в формамиде. [215] Другим часто применяемым методом эксфолиации СГ РЗЭ является расслоение в толуоле. [216,217] Этот метод применяется к СГ РЗЭ, интеркалированным олеат-анионами, причём процесс проводят под действием ультразвука. Взаимодействие с толуолом вызывает сольватацию гидрофобных фрагментов интеркалированных анионов, ослабляя ван-дер-ваальсовы взаимодействия между ними. Интенсивное перемешивание и ультразвуковая обработка полученной суспензии способствуют формированию золь, содержащих эксфолиированные частицы. Такие золи сохраняют стабильность в течение месяца и более. Вышеупомянутые методы расщепления слоистых соединений имеют ряд недостатков, связанных в первую очередь с модификацией поверхности конечных наноллистов СГ РЗЭ трудно удаляемыми органическими анионами. Кроме этого степень расщепления слоистого гидроксосоединения в приведенных методиках не слишком велика, а сами методики не являются экологически чистыми. В качестве альтернативного варианта рассматривается расщепления слоистых соединений РЗЭ в водных средах с использованием слабых поверхностных агентов, что позволяет решить вышеупомянутые проблемы. В частности, в литературе представлен метод жидкофазного расщепления с использованием водного раствора глицина при обработке ультразвуком.[218]

#### **1.14. Заключение по литературному обзору**

Анализ вышеприведенных литературных данных указывает на высокую актуальность разработки и исследований в области гибридных материалов на основе органических хромофоров и низкоразмерных неорганических матриц с бифункциональными каталитическими свойствами. Формирование металлорганических каркасных структур на поверхности квазидвумерных низкоразмерных неорганических матриц с использованием органических хромофоров в качестве координирующих линкеров, образующих поверхностные пленки ПОВМОК, позволяет добиться высокой функциональной активности в области гетерогенного катализа благодаря развитой поверхности и микропористости, а также в области фотокатализа благодаря эффективному связыванию света поли- и макроциклическими молекулами органических красителей и низкоразмерными частицами нанополупроводников. Метод ион-управляемой самосборки обеспечивает эффективную гибридизацию органического хромофора и неорганического носителя, что позволяет добиться неаддитивной синергетической интеграции

функциональных свойств полупроводниковых части дисульфида молибдена и каталитических наночастиц слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с органическими ПОВМОК. Реализация данного универсального подхода позволяет получать широкий класс мультимодальных гибридных материалов с фотокаталитической активностью и биомиметической активностью. Эффективное взаимодействие компонентов на наномасштабе обеспечивает синергию свойств в таких гибридных системах. Координация функциональных органических линкеров через связующие металлокластеры позволяет контролировать упаковку хромофоров, избегая контактного тушения люминесценции вследствие ароматического стекинга молекул с поверхностью неорганической матрицы. Кроме того, обеспечивается эффективное разделение фотоиндуцированных зарядов между полупроводниковым носителем и хромофором, а в результате образования пленок ПОВМОК формируются рецепторные слои, способные обеспечивать функциональную биомиметическую активность нанозимов. Тем не менее, актуальными задачами остаются необходимость поиска нового эффективного метода получения химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ с оптимальными латеральными размерами для формирования координационных каркасов органических хромофоров, а также недостаточная изученность механизмов возникновения синергии в подобных гибридных системах.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы

5,10,15,20-Тетракис(4-карбоксифенил)цинк(II) порфирилат (ZnTCPP) был синтезирован в Лаборатории новых физико-химических проблем ИПХФ РАН согласно методике, описанной в литературе [219]. Ацетат цинка дигидрат ( $Zn(OAc)_2$ ),  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ , гексаметилентетрамин, NaCl, бис(4-нитрофенил)фосфат (БНФФ), натриевая соль НЕРЕС, 2-Метилимидазол (2-MeIm), дисульфид молибдена (средний размер частиц ~6 мкм) ( $MoS_2$ ), триэтиламин, 3,4,9,10-перилентетракарбоновый диангидрид, глутаминовая кислота, пропионовая кислота, терефталевая кислота (ТФК), дигидроксинафталин (ДГН), дигидроэтидий (ДГЭ), родамин 6G, нитрат тербия(III), пентагидрат ( $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ), диоксид титана ( $TiO_2$ ) были получены коммерчески и использованы без дополнительной очистки. Индикатор синглетного кислорода Сенсор Грин приобретён у Invitrogen/Molecular Probes. Вода, деионизованная до удельной электропроводности  $0,2 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ , использовалась для приготовления растворов. Метанол (Acros) применялся в качестве растворителя для приготовления растворов ZnTCPP и  $Zn(OAc)_2$ . *n*-Гексан получен от компании ChemReactive (Россия) и очищен перегонкой над  $CaH_2$ .

Гидрозоль ОГ ( $pH 4,2 \pm 0,1$ ) был синтезирован из эксфолиированного графитового порошка модифицированным методом Хаммерса, описанным в работе [220] (толщина листов ОГ составляет около 1,5 нм). *N,N'*-ди(глутаровой кислоты)-перилена-3,4,9,10-тетракарбоновый диимид (glu-ПДИ) и *N,N'*-ди(пропановой кислоты)-перилена-3,4,9,10-тетракарбоновый диимид (ПК-ПДИ) были синтезированы методами, описанными в работах [221] и [222] соответственно. Слоистый гидроксихлорид европия (СГ Eu) и слоистый гидроксихлорид тербия (СГ Tb) были синтезированы по методикам, описанным в работах [223] и [224] соответственно.

### 2.2. Оборудование и измерительные приборы

Рентгеновская порошковая дифракция: Дифрактограммы полученных порошков регистрировали на дифрактометре EMPYREAN (PANalytical B.V.) с Ni-фильтрованным излучением Cu K $\alpha$  в геометрии Брэгга–Брентано.

КР спектроскопия: Измерения рамановского рассеяния и фотолюминесценции проводили на системе Senterra (Bruker) с возбуждением на длине волны 532 нм и объективом 50×. Все измерения выполняли при мощности падающего лазерного излучения менее 2 мВт во избежание повреждения образца. Спектры регистрировали в течение 100–500 с в зависимости от образца.

ИК-спектроскопия: ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре System-2000 (Perkin Elmer) в геометрии поглощения.

Измерения по методу БЭТ: Значения удельной поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). Удельную поверхность образцов рассчитывали с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне парциальных давлений 0,05–0,25. Перед измерениями образцы дегазировали в потоке азота при 100 °С в течение 35 мин.

Масс-спектрометрия MALDI-TOF: Масс-спектры MALDI-TOF регистрировали на масс-спектрометре Ultraflex Bruker Daltonics в режиме отрицательных ионов при напряжении 20 мВ на мишени. Для анализа использовали суспензии в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /метанол (1:1 по объёму).

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ: Микроструктура (сканирующая электронная микроскопия, СЭМ) и химический состав (энергодисперсионный рентгеновский анализ) гибридного материал ПОВМОК/СГ Eu и СГ Eu анализировали на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40, оснащённом детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм<sup>2</sup>), при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (ТГА/ДСК) проводили на термоанализаторе Pyris Diamond (Perkin-Elmer) в температурном диапазоне 20–1000 °С при скорости нагрева 10 °С·мин<sup>-1</sup> на воздухе.

Спектроскопия электронного поглощения и флуоресцентная спектроскопия: Спектры поглощения дисперсий нанопластин  $\text{MoS}_2$  до и после отмывки от 2-MeIm регистрировали на двухлучевом спектрофотометре JASCO V-760 в диапазоне 200–600 нм (длина оптического пути 10 мм). Спектры флуоресценции промытых дисперсий нанопластин  $\text{MoS}_2$  регистрировали на спектрофлуориметре JASCO FP-8350. Длина волны возбуждения варьировалась в диапазоне 320–440 нм.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ): Измерения АСМ проводили на многофункциональном атомно-силовом микроскопе Nanoscope V (Veeco Instruments, Санта-Барбара, Калифорния). Изображения получали в полуконтактном режиме (tapping mode) на воздухе с использованием высокоразрешающих кремниевых зондов NSG01 (Tipsnano, Таллинн, Эстония) с жёсткостью 5,1 Н/м и радиусом кривизны 6 нм. Скорость сканирования обычно составляла 2 Гц. Обработка изображений выполнялась с помощью программного обеспечения Gwyddion. Образец для атомно-силовой микроскопии готовили из золя нанопластин сульфида молибдена методом капельного нанесения на подложку из слюды.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА): Просвечивающая электронная микроскопия использовалась для оценки морфологии и распределения нанопластин MoS<sub>2</sub> по размерам. Образец для анализа готовили методом капельного нанесения порции разбавленного золя нанопластин MoS<sub>2</sub> на ПЭМ-сетку. Анализ проводили на углеродной подложке с медной сеткой с размером ячейки 400 меш. Исследование проводили на сканирующем/просвечивающем электронном микроскопе (S/TEM) Osiris (Thermo Fisher Scientific, США), оснащённом кольцевым детектором тёмного поля с высоким углом рассеяния (HAADF) (Fischione, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super X (ChemiSTEM, Bruker, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА): Размеры и морфология нанопластин MoS<sub>2</sub> определялись методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды), оснащённого энергодисперсионным рентгеновским детектором Octane Elect Plus (EDAX, США). Для подготовки образцов к анализу порошки наносили на алюминиевый держатель с помощью двусторонней токопроводящей углеродной ленты, после чего помещали в камеру прибора и исследовали в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 2 кВ. Рентгеноспектральный анализ проводили при ускоряющем напряжении 30 кВ. Спектры анализировали с помощью фирменного программного обеспечения EDAX Genesis.

Конфокальная флуоресцентная микроскопия: Изображения и спектры конфокальной флуоресцентной микроскопии получали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе CLSM FluoView FV1000 (Olympus), оснащённом спектральным конфокальным модулем. Данное оборудование

позволяет получать локальные спектры излучения с пространственным разрешением порядка квадратного микрометра.

Измерения электропроводности: Электропроводность плёнок рассчитывали на основе данных, полученных четырёхзондовым методом в конфигурации с четырьмя параллельными полосками. Данные электрической характеристики были получены для серии из трёх образцов. Контакты напыляли термическим методом с использованием установки Edwards Auto 500 Evaporation System, установленной в перчаточном боксе (M.Braun MB200MOD) в атмосфере аргона. Четыре параллельные полоски имели ширину 10 мм и толщину линии 0,1 мм с равным расстоянием 0,9 мм между центрами ближайших полосок. В сочетании с зондовой станцией MPI-TS50 и ПК блоки источников-измерителей Keithley 236 и 2400 служили в качестве источника тока и вольтметра соответственно. При измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) ток подавался через два внешних зонда, а падение напряжения измерялось между двумя внутренними зондами. Измерения проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона при комнатной температуре. Удельное сопротивление  $\rho$  материала оценивали с использованием сопротивления  $R$  образцов, рассчитанного в линейном (омическом) диапазоне ВАХ ( $I=V/R$ ), по формуле  $\rho = R \cdot (W \cdot t)/d$ , где  $t$  — толщина плёнки, измеренная методом АСМ. Основные погрешности измерений вносятся расстоянием  $d$  между потенциальными измерительными полосками и отклонением от средней толщины плёнки. Ширина линии составляет  $L = 0,1$  мм. Медианное расстояние между двумя потенциальными измерительными полосками равно  $d_M = 0,9$  мм, поскольку расстояние между ближайшими (наиболее удалёнными) краями полосок составляет 0,8 мм (1 мм). Таким образом, погрешность измерений, обусловленная «геометрией контактов», оценивается как  $(0,1/0,9) \times 100 \approx 11$  %. Точность устройств источника тока (Keithley 2400) и источника-измерителя (Keithley 236) находится в пределах 0,1 %. Отклонение от средней толщины нанесённой плёнки не превышает 10 %. Следовательно, общая погрешность измерений составляет около 15 %.

Время-разрешённая флуоресцентная спектроскопия: для исследования люминесцентного отклика образцов использовалась установка люминесцентного микроскопа-спектрометра, оснащённая техникой подсчёта одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC). Для возбуждения образцов на длине волны 405 нм использовался пикосекундный лазер InTop (длительность импульса <50 пс). Фемтосекундный лазер TOPOL Avesta (длительность импульса ~180 фс) применялся для проведения

дополнительного детального исследования композита MoS<sub>2</sub>/СГ Ть/ПОВМОК при 560 нм. Для одновременного возбуждения на длинах волн 405 и 560 нм лазерные пучки InTop и TOPOL совмещались в экспериментальной схеме, а лазерные импульсы синхронизировались во времени с помощью электрооптического модулятора (Avesta). Для фокусировки лазерных пучков и сбора люминесцентного сигнала использовалась сухая микролинза с коррекцией на толщину покровного стекла Nikon CFI 40X, 0,95 NA. Усреднённый люминесцентный сигнал от образцов регистрировался при сканировании площади 50×50 мкм с помощью пьезо-управляемого столика (NanoScanTechnology). Спектры ФЛ регистрировались имиджевым спектрометром (SOL Instruments MS520). Кинетика фотолюминесценции измерялась с помощью однофотонного лавинного фотодиода (SPAD) MPD (MicroPhoton Devices) с электроникой TCSPC (TimeTagger, Swabian Instruments). Временное разрешение ~100 пс. Для регистрации в различных спектральных диапазонах использовались интерференционные фильтры: FELH500 (Thorlabs) для диапазона от 500 нм и выше, FELH600 (Thorlabs) для диапазона свыше 600 нм, FELH700 (Thorlabs) для диапазона свыше 700 нм и NB650 для узкого спектрального диапазона (~40 нм) в области 650 нм.

Детектирование гидроксильного и супероксид-радикалов: Флуоресценцию водного раствора терефталевой кислоты (ТПА) или дигидроэтидия (ДГЭ) в присутствии порошка MoS<sub>2</sub>/СГ Ть/ ПОВМОК или смеси порошков MoS<sub>2</sub>/ПОВМОК и СГ Ть/ ПОВМОК (50 мол.%/50 мол.%) регистрировали в кварцевой кювете 1×1 см<sup>2</sup> на спектрофлуориметре Jasco модели FP8350 при возбуждении 312 нм и регистрации излучения 426 нм для ТПА, а также при возбуждении 450 нм и регистрации излучения 620 нм для ДГЭ. Как правило, 2 мг порошка добавляли к 4 мл раствора (C = 1×10<sup>-5</sup> M). Раствор флуоресцентного зонда уравнивали с гибридным материалом для адсорбции в течение 12 ч, после чего облучали в течение 30 мин на солнечном симуляторе (Ceaulight CEL-PF-300-T6, Китай); затем отбирали аликвоту 3 мл и центрифугировали 1 мин для анализа.

## **2.3. Синтез низкоразмерных неорганических частиц цинка**

### **2.3.1. Синтез наноллистов MoS<sub>2</sub>**

К 15 мл водного раствора, содержащего 11,7 г 2-метилимидазола, добавляли 0,500 г MoS<sub>2</sub>. Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 3 ч при непрерывном перемешивании и температуре 80 °С с использованием ультразвукового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750.

Полученную дисперсию центрифугировали при 4000 об/мин в течение 10 мин (центрифуга Eppendorf Centrifuge 5804 R) для отделения неэкслолированного MoS<sub>2</sub> от целевого золя. Тёмно-зелёную надосадочную жидкость, содержащую нанопластины MoS<sub>2</sub>, собирали и очищали с помощью диализной целлюлозной мембраны (Merck) в деионизованной воде до снижения pH с 11,5 до 5,8–6,2, что свидетельствует о полном удалении 2-MeIm. Измерения pH проводили на pH-метре Ecotest-2000 (Россия), оснащённом комбинированным электродом.

### **2.3.2. Синтез нанолитов СГ РЗЭ**

К 15 мл водного раствора, содержащего 11,7 г 2-метилимидазола, добавляли 0,500 г СГ Tb или 0,500 г СГ Eu. Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 3 ч при непрерывном перемешивании и температуре 80 °С с использованием ультразвукового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750. Полученную дисперсию центрифугировали при 4000 об/мин в течение 10 мин (центрифуга Eppendorf Centrifuge 5804 R) для отделения неэкслолированных слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) от целевой дисперсии. Белую надосадочную жидкость, содержащую нанопластины СГ Tb или СГ Eu, собирали и очищали с помощью диализной целлюлозной мембраны (Merck) в деионизованной воде до снижения pH с 11,5 до 5,8–6,2, что свидетельствует о полном удалении 2-MeIm. Измерения pH проводили на pH-метре Ecotest-2000 (Россия), оснащённом комбинированным электродом.

### **2.3.3. Синтез композитных матриц СГ Tb/MoS<sub>2</sub> и СГ Eu/MoS<sub>2</sub>**

Композиты СГ Tb/MoS<sub>2</sub> и СГ Eu/MoS<sub>2</sub> синтезировали из смешанных водных зольей, содержащих нанопластины СГ Tb (или СГ Eu) и MoS<sub>2</sub> в молярном соотношении 1:100. Смешанные золи получали из 20,0 мл золя MoS<sub>2</sub> (C = 0,3 мг/мл) и 0,7 мл золя СГ Tb или СГ Eu (C = 1,2 мг/мл). Смесь помещали в колбу и подвергали ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне в течение 12 ч. Образовавшийся зелёный осадок центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 мин с последующим декантированием и промывали деионизованной водой. После завершения процедуры полученный порошок нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> или СГ Eu/MoS<sub>2</sub> высушивали в вакууме в течение ночи.

Для одностадийного синтеза нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> смесь, содержащую 1 мг порошка массивного СГ Tb и 100 мг порошка объёмного MoS<sub>2</sub>, диспергировали в 15 мл водного раствора, содержащего 11,7 г 2-метилимидазола. Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 3 ч при непрерывном перемешивании и температуре 80 °С с использованием

ультразвукового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750. Полученную дисперсию очищали с помощью диализной целлюлозной мембраны (Merck) в деионизованной воде до снижения pH с 11,5 до 5,8–6,2, что свидетельствует о полном удалении 2-MeIm. Измерения pH проводили на pH-метре Ecotest-2000 (Россия), оснащённом комбинированным электродом. Целевой порошок СГ Tb/MoS<sub>2</sub> отделяли от раствора центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 мин (центрифуга Eppendorf Centrifuge 5804 R) и высушивали в вакууме в течение ночи.

#### **2.3.4. Синтез композитов Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>**

Композит Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> синтезировали из смешанного раствора, содержащего Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и нанопластины MoS<sub>2</sub> в мольном соотношении 1:1 и 1:100. Смешанный раствор получали из 20,0 мл золя MoS<sub>2</sub> (C = 0,3 мг·мл<sup>-1</sup>) и 7,1 мл водного раствора Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C = 5×10<sup>-3</sup> М). Смесь помещали в колбу и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 12 ч. Полученный осадок зелёного цвета центрифугировали при 10 000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 10 мин с последующим декантированием и очищали деионизованной водой. После завершения процедуры полученный порошок нанокompозита Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> сушили в вакууме в течение ночи.

#### **2.3.5. Синтез композитов СГ Tb/ОГ и СГ Tb/TiO<sub>2</sub>**

Композиты СГ Tb/ОГ и СГ Tb/TiO<sub>2</sub> синтезировали в мольном соотношении 1:100. Для получения нанокompозитов СГ Tb/ОГ и СГ Tb/TiO<sub>2</sub> методом ультразвуковой механоактивации 2,3 мл золя СГ Tb (C = 1,2 мг·мл<sup>-1</sup>) смешивали со 100 мл 1,5 мас.% водного золя оксида графена (размер пластин 5 мкм) или с 9,6 мл водной суспензии TiO<sub>2</sub> (C = 1 мг·мл<sup>-1</sup>, размер частиц 32 нм). Смесь помещали в колбу и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 12 ч. Полученный осадок центрифугировали при 10 000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 10 мин с последующим декантированием и очищали деионизованной водой. После завершения процедуры полученный порошок нанокompозита СГ Tb/ОГ или СГ Tb/TiO<sub>2</sub> сушили в вакууме в течение ночи.

Для получения нанокompозита СГ Tb/TiO<sub>2</sub> методом механоактивации растиранием в ступке 10 мг осаждённых и высушенных нанопластин СГ Tb смешивали с 1000 мг порошка TiO<sub>2</sub> и 5 мл 2-пропанола (Acros) в агатовой ступке и растирали вручную в течение 30 мин. Полученный порошок промывали 2-пропанолом, центрифугировали при 10 000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 10 мин с последующим декантированием и сушили в вакууме в течение ночи.

## **2.3. Синтез гибридных материалов**

### **2.3.1. Синтез гибридных материалов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПДИ**

2,5 мас.% водный раствор оксида графена (8 мл) с размером пластин ОГ 5 мкм и 0,5 мл водного раствора ацетата цинка ( $5 \cdot 10^{-2}$  М) смешивали в герметичном флаконе и обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Затем во флакон добавляли 33 мл водного раствора ПК-ПДИ или glu-ПДИ; смесь встряхивали и помещали в термостат на 24 ч при 70 °С. Полученный порошок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и метанолом и сушили в вакууме в течение ночи. Был получен чёрный порошок.

### **2.3.2. Синтез композитов ОГ/ПДИ**

2,5 мас.% водный золь оксида графена (33 мл) с размером пластин ОГ 5 мкм и  $1,4 \cdot 10^{-5}$  М водный раствор ПК-ПДИ или glu-ПДИ (8 мл) смешивали в герметичном флаконе, обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин и помещали в термостат на 24 ч при 70 °С. Полученный чёрный порошок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и метанолом и сушили в вакууме в течение ночи.

### **2.3.3. Синтез порошка ZnTCPP-МОК**

Порошок МОК на основе ZnTCPP/ $Zn(OAc)_2$  получали в сольвотермальных условиях в метаноле. Равные объёмы растворов ZnTCPP (0,1 мМ) и  $Zn(OAc)_2$  ( $2,4 \cdot 10^{-3}$  мМ) в метаноле смешивали и помещали в термостат при 70 °С на 24 ч. Полученный порошок отделяли на стеклянном фильтре, несколько раз промывали метанолом и затем сушили при температуре 50 °С.

### **2.3.4. Синтез интеркалята ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>**

20 мг СГ Eu и 2 мл водного раствора ацетата цинка ( $5 \cdot 10^{-2}$  мМ) помещали в пробирку для ДНК объёмом 2 мл и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 20 мин. Твёрдый осадок центрифугировали и декантировали, после чего промывали деионизованной водой. Промытый осадок повторно центрифугировали и декантировали аналогичным образом и ещё раз промывали водой. Далее раствор ZnTCPP в метаноле ( $5 \cdot 10^{-6}$  или  $5 \cdot 10^{-5}$  мМ) и водный раствор ацетата цинка ( $1 \cdot 10^{-4}$  или  $1 \cdot 10^{-3}$  мМ, соответственно) смешивали в мольном соотношении ZnTCPP: $Zn(OAc)_2$  = 1:4, и 2 мл этой смеси добавляли в пробирку для ДНК с СГ Eu, модифицированным ацетатом цинка. Осадок и раствор перемешивали вручную в закрытой пробирке для ДНК и оставляли на 24 ч при комнатной температуре. На следующий день осадок отделяли и промывали водой и метанолом (дважды

каждым растворителем) аналогично описанной выше процедуре. Полученный твёрдый осадок сушили в открытой пробирке для ДНК при 50 °С в течение 24 ч.

### **2.3.5. Синтез гибридов ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> и ПОВМОК/СГ Tb<sub>(н.ч.)</sub>**

К водному золю MoS<sub>2</sub> или СГ Tb ( $V = 12$  мл,  $C = 3$  г·л<sup>-1</sup>) добавляли водный раствор ацетата цинка ( $V = 1,5$  мл,  $C = 10^{-3}$  М). Смесь обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне Stegler 3DT (120 Вт) в течение 30 мин при 25 °С. Затем к полученному гидрозолу добавляли 37,5 мл метанольного раствора ZnTCPP ( $C = 10^{-5}$  М) и помещали в термостат при 80 °С на 48 ч. Полученные осадки собирали фильтрованием, промывали водой и метанолом и высушивали в лиофильной сушильной установке ERSTEVAK EV-DF18SA-TRM.

## **2.3. Исследования биомиметической и фотокаталитической активности**

### **2.3.1. Детектирование гидроксильного и супероксид-радикалов**

Флуоресценцию водного раствора терефталевой кислоты (ТФК) или дигидроэтидия (ДГЭ) в присутствии порошков гибридов (2 мг) регистрировали в кварцевой кювете 1×1 см<sup>2</sup> на спектрофлуориметре Jasco модели FP8350 при возбуждении 312 нм и регистрации излучения 426 нм для ТФК, а также при возбуждении 450 нм и регистрации излучения 620 нм для ДГЭ. Как правило, 2 мг порошка добавляли к 4 мл раствора ( $C = 1 \times 10^{-5}$  М). Раствор флуоресцентного зонда уравнивали с гибридным материалом для адсорбции в течение 12 ч, после чего облучали в течение 30 мин на солнечном симуляторе (Ceaulight CEL-PF-300-T6, Китай); затем отбирали аликвоту 3 мл и центрифугировали 1 мин для анализа.

### **2.3.2. Детектирование синглетного кислорода**

Флуоресценцию водного раствора Сенсор Грин в присутствии порошков гибридов (2 мг) регистрировали в кварцевой кювете 1×1 см<sup>2</sup> на спектрофлуориметре Jasco модели FP-8350. Как правило, 2 мг порошка добавляли к 2,5 мл раствора Сенсор Грин ( $C = 1,16 \times 10^{-3}$  М) и возбуждали при 360 и 440 нм при интенсивном перемешивании со скоростью 300 об·мин<sup>-1</sup> для обеспечения поглощения света максимально возможным количеством твёрдого катализатора.

### **2.3.3. Исследования фотодеградаци**

Для изучения каталитической активности порошков гибридных материалов использовали реакции фотокаталитического разложения 1,5-

дигидроксиафталина, родамина 6G, п-нитрофенола, 2,6-дихлорфенола и левофлоксацина. Порошок катализатора массой 1 мг помещали в кювету объёмом 4 мл, после чего добавляли 4 мл раствора исследуемого вещества. Кинетику разложения модельных соединений изучали спектроскопически: спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2450 в кварцевой кювете толщиной 1 мм в диапазоне 200–600 нм.

Кинетику разложения 1,5-дигидроксиафталина в водно-метанольном растворе (98%/2%,  $C = 10^{-4}$  М) изучали по изменению интенсивности полос поглощения ДГН при 224, 298, 316 и 330 нм, а также по появлению новых пиков, соответствующих полосам поглощения продуктов реакции. Каждые 10 мин отбирали 50 мкл реакционного раствора и добавляли к 2 мл водно-метанольного раствора (98%/2%).

Кинетику разложения родамина 6G в водном растворе ( $C = 10^{-4}$  М) изучали по изменению интенсивности полосы поглощения при 520 нм. Каждые 10 мин отбирали 50 мкл реакционного раствора и добавляли к 2 мл воды.

#### **2.3.4. Измерения биомиметической активности**

Для тестирования каталитической активности гибридных материала ПОВМОК/СГ РЗЭ использовали реакцию гидролиза БНФФ в кислых условиях. 20 мг порошка катализатора помещали в пробирку для ДНК объёмом 2 мл. Затем добавляли 2 мл водного раствора БНФФ ( $1 \times 10^{-2}$  мМ, рН  $2,7 \pm 0,05$ ). Реакционную смесь нагревали на водяной бане при 50 °С в течение 96 ч без перемешивания. Кинетику гидролиза БНФФ изучали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2450 путём измерения изменений интенсивности полосы поглощения БНФФ (287 нм) и продуктов гидролиза — НФФ (315 нм) и 4-нитрофенола (400 нм) при рН  $7,4 \pm 0,05$ . Для этого каждые 24 ч отбирали аликвоту 6 мкл прореагировавшего раствора БНФФ и добавляли к 0,6 мл раствора натриевой соли HEPES ( $25 \times 10^{-3}$  мМ, рН  $7,4 \pm 0,05$ ). Спектры поглощения растворов измеряли в кварцевой кювете толщиной 2 мм в диапазоне 200–600 нм. Перед проведением анализа MALDI-TOF порошки промывали водой.

#### **2.3.5. Тест на выживаемость бактерий.**

Для оценки антибактериальной активности гибридного материала ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> использовали штамм грамотрицательных бактерий *E. coli* T61. На первом этапе дисперсию ПОВМОК /MoS<sub>2</sub> в ДМСО (3 мг гибридного материала в 100 мкл ДМСО) вносили в чашки Петри диаметром 10 см, после чего заливали 20 мл 1,5% агаровой среды (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури,

США) и инкубировали в течение 24 ч при комнатной температуре. Контрольные образцы готовили аналогичным образом, добавляя 100 мкл ДМСО без порошка ПОВМОК/MoS<sub>2</sub>. Затем отдельную бактериальную колонию инкубировали в 5 мл питательной среды LB (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США) в течение ночи при 37 °С при встряхивании со скоростью 220 об/мин. После этого клетки подвергали серийным разведениям в 10<sup>7</sup> раз, и по 100 мкл аликвот бактериальной суспензии переносили в чашки Петри. Полученные образцы выдерживали в темноте или облучали с помощью светодиодной лампы для роста растений (Uniel, 15 Вт; максимумы длин волн излучения — 460 и 670 нм) в течение 10 мин, после чего инкубировали при 37 °С в течение 16 ч.

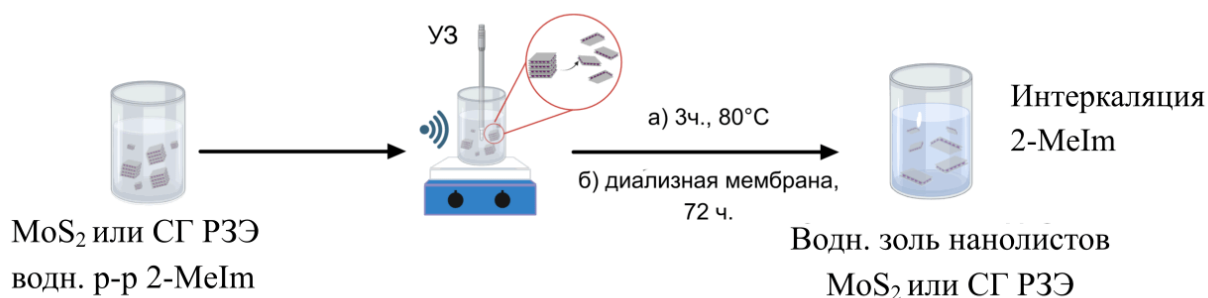
## Глава 3. Обсуждение результатов

### 3.1. Получение низкоразмерных частиц MoS<sub>2</sub> и СГ РЗЭ методом жидкофазного расщепления

Для эффективной гибридизации хромофоров с поверхностью низкоразмерных неорганических частиц требуется поиск новых экспериментальных подходов, позволяющих получать стабильные водные дисперсии неорганических матриц без трудноудаляемых поверхностно-активных веществ. Для решения этой проблемы был предложен новый способ получения наноллистов MoS<sub>2</sub> и СГ РЗЭ методом жидкофазного расщепления микронизированных слоистых материалов в горячих насыщенных водных растворах 2-метилимидазола (2-MeIm) (80 °С) под действием ультразвука.

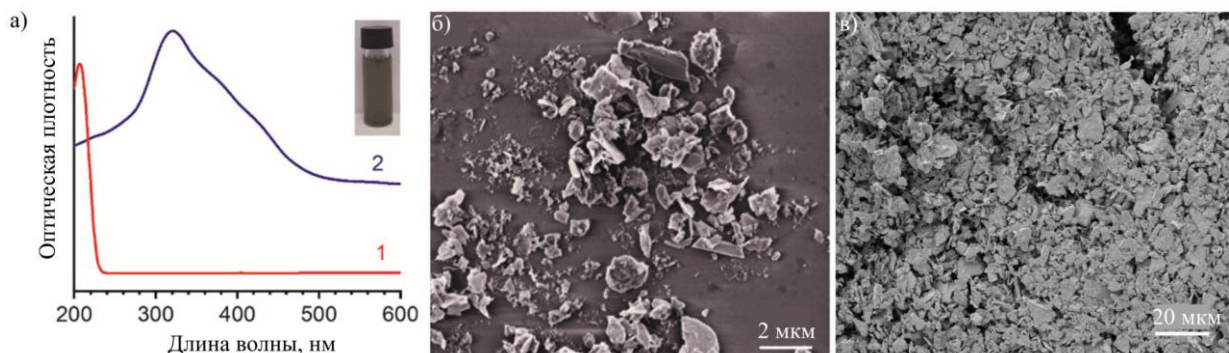
#### 3.1.1. Получение и характеристика низкоразмерных частиц MoS<sub>2</sub>

Разработанный метод жидкофазного расщепления MoS<sub>2</sub> с использованием 2-метилимидазола представляет собой экспериментально простую процедуру (Рис. 1). Порошок MoS<sub>2</sub> смешивают с горячим насыщенным водным раствором 2-метилимидазола при 80 °С при ультразвуковой обработке в течение 3 часов. По завершении этапа расщепления недиспергированный MoS<sub>2</sub> отфильтровывают, а 2-MeIm удаляют путем промывания деионизованной водой в диализной мембране в течение 72 часов до тех пор, пока рН водной дисперсии не снизится с 11,5 (значение для концентрированного раствора чистого 2-MeIm) до 5,8–6,2 чистой воды. Полученная дисперсия представляет собой прозрачный раствор насыщенно-зеленого цвета (Рис. 2а, вставка). Помимо мониторинга рН, в качестве метода контроля чистоты получаемого продукта MoS<sub>2</sub> в ходе синтеза использовалась спектрофотометрия. Спектр гидрозоля MoS<sub>2</sub> демонстрирует характерную полосу поглощения MoS<sub>2</sub> при 320 нм, при этом отсутствует полоса поглощения 2-MeIm при 205 нм (Рис. 2а).



**Рис. 1.** Схема процедуры (а) и механизма (б) жидкофазного расщепления MoS<sub>2</sub> и СГ РЗЭ в присутствии 2-MeIm.

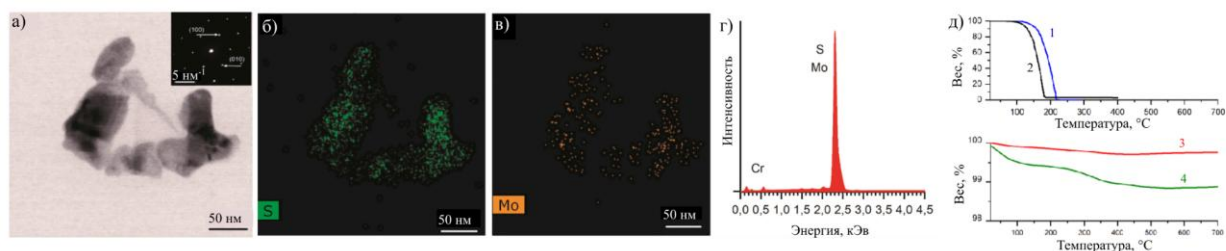
Для изучения морфологии и размеров чистых наноллистов  $\text{MoS}_2$  были использованы методы СЭМ, ПЭМ и АСМ. На микрофотографии СЭМ (Рис.2, б) наблюдаются агрегированные наноллисты  $\text{MoS}_2$ , полученные в виде поверхностной пленки, нанесенной методом раскапывания из водной дисперсии расщепленного  $\text{MoS}_2$ . Латеральный размер этих агрегатов не превышает 2 мкм, что значительно меньше, чем размер частиц в исходном материале (Рис. 2, в).



**Рис. 2.** (а) ЭСП насыщенного раствора 2-метилимидазола (1) и водной дисперсии наноллистов  $\text{MoS}_2$  (2); вставка: фотография свежеприготовленной дисперсии чистых наноллистов  $\text{MoS}_2$ . (б) СЭМ-микрофотография агрегатов наноллистов  $\text{MoS}_2$  в плёнке, нанесённой методом раскапывания на кремниевую подложку. (в) СЭМ-изображение исходных наноллистов  $\text{MoS}_2$ .

Образцы для анализа методами ПЭМ и АСМ были подготовлены из 100-кратно разбавленной дисперсии, чтобы избежать агрегации наноллистов. На микроизображении ПЭМ (Рис. 3а) наблюдаются тонкие наноллисты  $\text{MoS}_2$  с неравномерной угловой морфологией. Электронная дифракция наноллистов соответствует гексагональной кристаллической структуре, аналогичной структуре исходного материала (Рис. 3а, вставка).[174] Для изучения состава наноллистов был применен РСМА-анализ. РСМА-картирование по S и Mo показывает равномерное распределение этих элементов на поверхности нанопластинок (Рис. 3б, в). РСМА-спектр наноллистов, осажденных на свежеччищенной кремниевой подложке, подтверждает чистоту полученных наночастиц, которые состоят из молибдена и серы без углеродных примесей 2-MeIm (Рис. 3г). Кислород также не был обнаружен, что позволяет предположить, что наноллисты  $\text{MoS}_2$  не подвергаются значительному окислению во время их расщепления и подготовки образцов, что может быть важно для дальнейшего применения этих наночастиц в качестве полупроводниковых материалов. Данные ТГА также указывают на то, что 2-MeIm не остается на поверхности наноллистов  $\text{MoS}_2$ . Мы не наблюдали снижения массы при 200 °С, которое соответствовало бы испарению 2-MeIm

(Рис. 3д). Таким образом, полученные результаты подтверждают химическую чистоту полученных наноллистов  $\text{MoS}_2$ .

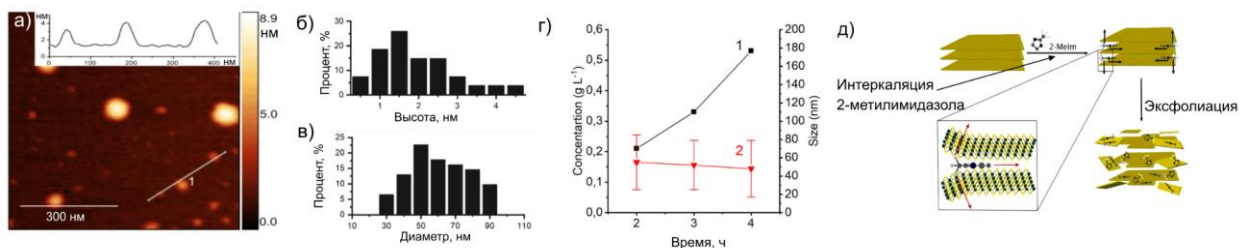


**Рис. 3.** (а) ПЭМ-изображение и соответствующая электронная дифракция (вставка) наноллистов  $\text{MoS}_2$ . (б, в) Карты распределения элементов (S, Mo) в наноллистах  $\text{MoS}_2$ , полученные методом РСМА. (г) РСМА-спектр расщепленных наноллистов  $\text{MoS}_2$ . (д) Кривые ТГА: 2-метилимидазола (1), смеси  $\text{MoS}_2$  с 2-метилимидазолом, полученной после ультразвуковой обработки при  $80^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (2), эксфолированных наноллистов  $\text{MoS}_2$  (3) и исходного порошка  $\text{MoS}_2$  (4).

Исследование методом АСМ (Рис. 4а) пленки наноллистов  $\text{MoS}_2$  показало, что толщина наноллистов варьируется от 1,5 до 6 нм со средним значением 1,5–2,0 нм, что соответствует одиночным или двухслойным листам  $\text{MoS}_2$  (Рис. 4б). [42] Распределение наноллистов по латеральным размерам было рассчитано на основе данных ПЭМ как среднее значение максимальной и минимальной длин для каждой частицы (Рис. 4в). Полученное распределение является сравнительно узким и варьировалось в диапазоне от 40 до 90 нм со средним размером около 50 нм. Важной особенностью предложенного метода является хорошая воспроизводимость размеров расщепленного  $\text{MoS}_2$ . Их размер и толщина существенно не зависят от продолжительности процесса расщепления (Рис. 4г, кривая 2). Однако увеличение времени эксфолиации в диапазоне от 2 до 4 ч привело к увеличению концентрации  $\text{MoS}_2$  в дисперсиях с 0,21 до 0,53 г·л (Рис. 4г, кривая 1). Таким образом, мы предположили, что данное распределение по размерам является равновесным для наноллистов  $\text{MoS}_2$ , при котором слабо адсорбированные молекулы 2-MeIm выступают в роли стабилизаторов в насыщенном растворе данного гетероциклического соединения в применяемых условиях.

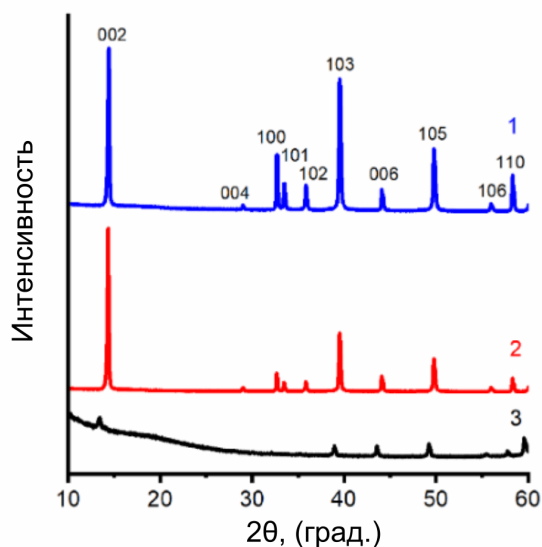
Механизм эксфолиации заключается в интеркаляции молекул 2-MeIm между плоскостями  $\text{MoS}_2$  (Рис. 4д). Процесс эксфолиации протекает за счет межмолекулярных взаимодействий между небольшими плоскими гетероциклическими молекулами 2-MeIm и электронной системой плоскостей  $\text{MoS}_2$ . Кроме того, метильная группа метил-имидазола обеспечивает стерическое давление для увеличения расстояния между плоскостями  $\text{MoS}_2$ . Однако 2-MeIm может быть легко удален с поверхности  $\text{MoS}_2$ , поскольку водорастворимое интеркалирующее соединение не содержит

функциональных групп, обеспечивающих более сильную специфическую адсорбцию с наночастицами  $\text{MoS}_2$ . При этом важно отметить, что взаимодействие между  $\text{MoS}_2$  и органическими соединениями имеет решающее значение для протекания процесса расщепления, поскольку аналогичная обработка исходного  $\text{MoS}_2$  ультразвуком в горячей воде при  $90^\circ\text{C}$  не приводит к образованию аналогичной дисперсии наночастиц. Осадок  $\text{MoS}_2$  остается практически неизменным после такой обработки в течение 2–3 ч.



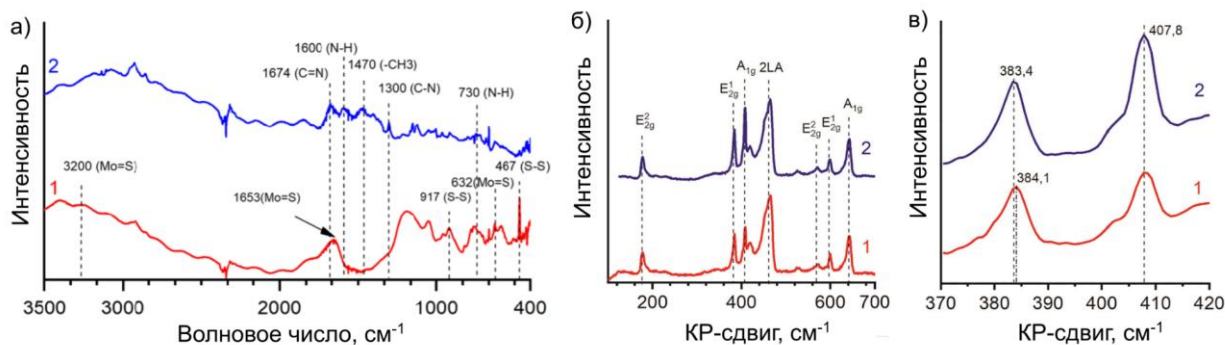
**Рис. 4.** (а) АСМ-изображение плёнки наноллистов  $\text{MoS}_2$ , нанесённой методом раскапывания, и соответствующий профиль высоты. (б–в) Распределение наноллистов  $\text{MoS}_2$  по толщине, определённое методом АСМ (б), и по латеральным размерам, определённое методом ПЭМ (в). (г) Схематическая иллюстрация процесса жидкофазного расщепления  $\text{MoS}_2$  с использованием 2-метилимидазола.

Дифрактограмма сухого порошка наноллистов (Рис. 5, 1) демонстрирует ту же гексагональную упаковку, что и у исходного  $\text{MoS}_2$  (Рис. 5, 2) [152], что свидетельствует о стабильной кристаллической структуре наноллистов. Данные рентгеновской дифракции также подтверждают отсутствие интеркалированных или кристаллизованных примесей 2-MeIm в полученном продукте. Наблюдались только пики, соответствующие кристаллической структуре  $\text{MoS}_2$ , с наибольшей дифракцией при  $2\theta = 14,4^\circ$  (002) и  $39,56^\circ$  (103). Сходство дифрактограмм объемного и низкоразмерного  $\text{MoS}_2$  является следствием переупаковки нанопластинок при сушке. Однако дифракционная картина увлажненного порошка, в котором переупаковка затруднена, демонстрирует сдвиг пика (002) к меньшим углам и отсутствие пиков серии (001), что указывает на преобладание однослойных частиц в образце (Рис. 5, 3). [35,225] Межслойное расстояние  $d_{002}$ , рассчитанное по пику (002), увеличивается с  $6,15 \text{ \AA}$  для исходного  $\text{MoS}_2$  до  $6,17$  и  $6,6 \text{ \AA}$  для расщепленных сухих и увлажненных наночастиц, соответственно. Эти изменения свидетельствуют об эффективном ослаблении межслоевых взаимодействий вследствие их разрушения в ходе процесса жидкофазного расщепления.



**Рис. 5.** Дифрактограммы исходного объёмного MoS<sub>2</sub> (1), сухих расщепленных наноллистов MoS<sub>2</sub> (2) и влажного образца наноллистов MoS<sub>2</sub> (3).

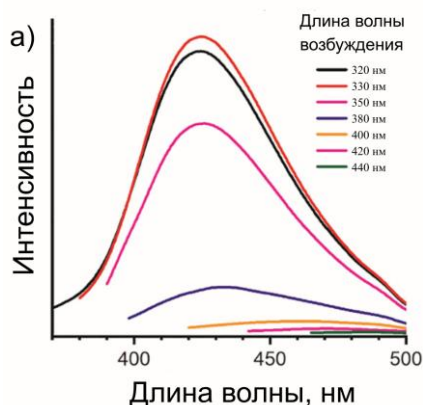
Для изучения состава низкоразмерных частиц MoS<sub>2</sub> были применены ИК- и КР- спектроскопия. В ИК-спектре наноллистов MoS<sub>2</sub> не обнаружено характерных пиков 2-MeIm, что подтверждает отсутствие примесей 2-MeIm (Рис. 6а). На Рис. 6б представлены КР-спектры исходного материала и наноллистов MoS<sub>2</sub>. Отсутствие характерных пиков 2-MeIm в спектре порошкообразного наноматериала MoS<sub>2</sub> также подтверждает его химическую чистоту. Спектральная картина типична для наноструктур MoS<sub>2</sub>, полученных методами жидкофазного расщепления. [35] Наблюдаются две характерные полосы: интенсивная полоса E<sub>2g</sub><sup>1</sup> при 384 см<sup>-1</sup>, соответствующая межслоевой колебательной моде S–Mo–S, и полоса A<sub>g</sub><sup>1</sup> при 407 см<sup>-1</sup>, относящаяся к внеплоскостным колебаниям атомов серы (Рис. 6в). Интенсивность обеих полос резко снижается в расщепленном MoS<sub>2</sub> вследствие разрушения объёмной кристаллической структуры MoS<sub>2</sub> с образованием наноллистов. [226] Хотя положения этих полос изменились незначительно, их ширина несколько уменьшилась. Отношение интенсивностей E<sub>2g</sub><sup>1</sup>/A<sub>g</sub><sup>1</sup> в спектрах объёмного и расщепленного MoS<sub>2</sub> изменилось с 0,88 до 0,73, тогда как отношение интегральных площадей полос E<sub>2g</sub><sup>1</sup> и A<sub>g</sub><sup>1</sup> уменьшилось с 1,50 до 1,21. Эти изменения характерны для формирования ультратонких расщепленных наноллистов кристаллического MoS<sub>2</sub>. [35]



**Рис. 6.** (а) ИК-спектры наноллистов MoS<sub>2</sub> (1) и 2-метилимидазола (2). (б) КР-спектры исходного объёмного MoS<sub>2</sub> (1) и эксфолиированных наноллистов MoS<sub>2</sub> после удаления 2-метилимидазола (2). (в) Фрагмент КР-спектров в области 370–410 см<sup>-1</sup>.

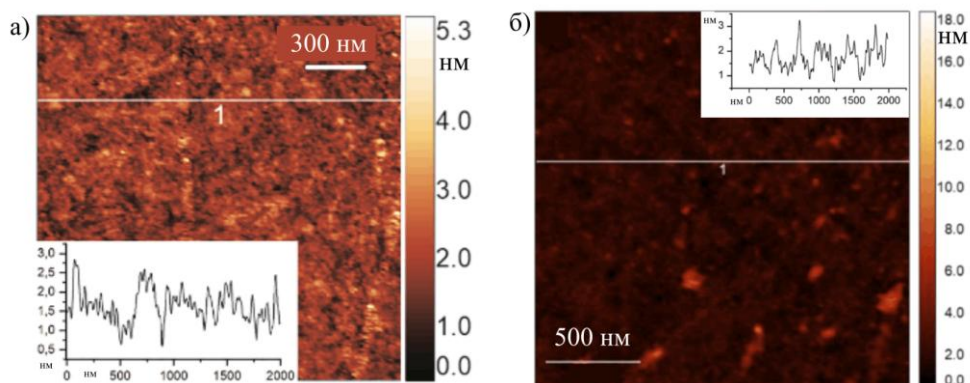
### 3.1.2. Оптические и полупроводниковые свойства низкоразмерных частиц MoS<sub>2</sub>

Оптические свойства дисперсий наноллистов MoS<sub>2</sub> были исследованы методом флуоресцентной спектроскопии. Люминесценция водной дисперсии наноллистов MoS<sub>2</sub> измерялась при различных длинах волн возбуждения (Рис. 7). Основная полоса фотолюминесценции при 430 нм сохраняет стабильное положение при возбуждении в диапазоне 320–350 нм. Дальнейшее увеличение длины волны возбуждения в диапазоне 380–440 нм приводит к нарастающему красному сдвигу полосы фотолюминесценции от 430 до 480 нм, сопровождающемуся постепенным снижением интенсивности излучения. Эта спектральная картина отражает квантоворазмерный эффект фотолюминесценции MoS<sub>2</sub> [35] и соответствует сравнительно узкому распределению размеров наноллистов, что согласуется с данными АСМ. Для полидисперсных наноллистов MoS<sub>2</sub> среднего размера зависимость их излучения от длины волны возбуждения обычно наблюдается в диапазоне  $\lambda_{\text{возб}} = 350\text{--}550$  нм с соответствующими сдвигами полосы люминесценции на 200–250 нм. [35,42] Однако в данной системе доля крупных частиц, поглощающих свет при длине волны >400 нм и излучающих при длинах волн >450 нм, сравнительно невелика, и смещение полосы фотолюминесценции в зависимости от возбуждения не превышает 50 нм.



**Рис. 7.** Спектры фотолюминесценции водных дисперсий наноллистов MoS<sub>2</sub> в зависимости от длины волны возбуждения.

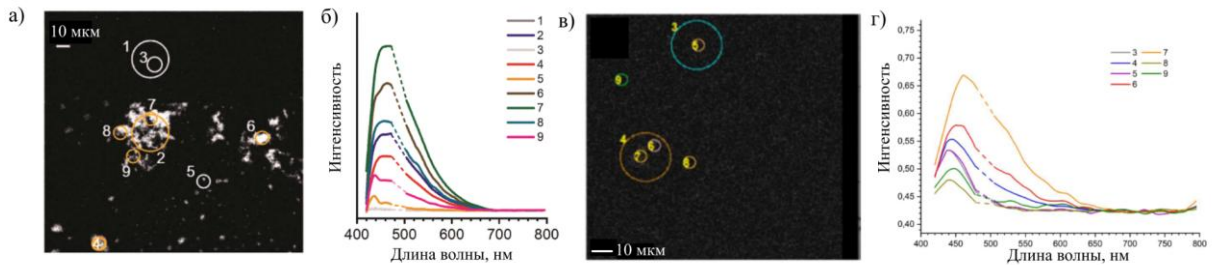
Для изучения полупроводниковых свойств наноллистов MoS<sub>2</sub> были получены тонкие пленки MoS<sub>2</sub> методами нанесения на вращающуюся подложку и раскапывания из водных дисперсий. Исследование методом АСМ пленки, нанесенной на вращающуюся подложку на поверхность слюды, показывает, что такая пленка обладает однородной морфологией со средней толщиной 1,5–1,7 нм, что соответствует монослою или неполному бислою (Рис. 8а).



**Рис. 8.** (а) АСМ-изображение пленки наноллистов MoS<sub>2</sub>, полученной методом нанесения на вращающуюся подложку, и соответствующий профиль высот (вставка). (б) АСМ-изображение плёнки наноллистов MoS<sub>2</sub>, полученной методом раскапывания, и соответствующее распределение профиля высоты (вставка).

Исследование аналогичной пленки на полированном кварце с помощью конфокальной флуоресцентной микроскопии (Рис. 9а) показало, что люминесцентные свойства слегка варьируются по поверхности, давая различные спектральные характеристики с максимальным излучением в диапазоне 430–480 нм (Рис. 9б). Эти спектральные изменения коррелируют с состоянием агрегации наноллистов в этой пленке. Пленка, полученная методом раскапывания из той же дисперсии наноллистов MoS<sub>2</sub>, также состоит из агрегатов разного размера (Рис. 8б). Объемные агрегаты демонстрируют

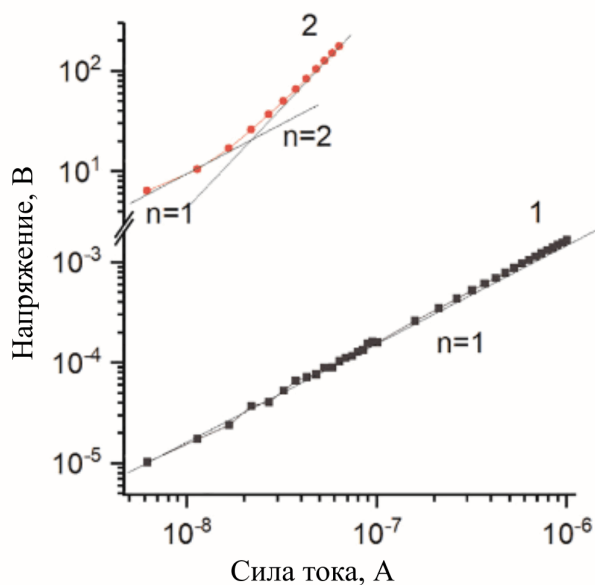
излучение на больших длинах волн, чем мелкие разрозненные скопления частиц MoS<sub>2</sub> (Рис. 9в, г). Таким образом, неоднородная оптическая картина пленок является следствием морфологической неоднородности поверхностного покрытия, вызванной агрегацией. Оптические свойства MoS<sub>2</sub> на твердой подложке, следовательно, можно регулировать путем изменения их состояния агрегации.



**Рис. 9.** (а) Микробразражения конфокальной микроскопии и (б) соответствующие точечные спектры люминесценции плёнки нанолистов MoS<sub>2</sub>, полученной методом нанесения на вращающуюся подложку. Пунктирные линии показывают вырезанные участки спектров, отфильтрованные при 488 нм. (в) Микробразражения конфокальной микроскопии и (г) соответствующие точечные спектры люминесценции плёнки нанолистов MoS<sub>2</sub>, нанесённой методом раскапывания.

Электрические свойства пленок, полученных методами нанесения на вращающуюся подложку и раскапывания измеряли с помощью 4-контактной методики с использованием установки, ранее описанной в. [227] Удельное сопротивление  $\rho$  материала оценивалось с использованием сопротивления  $R$  образцов, рассчитанного в линейном (омном) диапазоне кривых I-V  $I=V/R$  (Рис. 10) в соответствии с выражением  $\rho = R (W \times t)/d$ , где  $t$  — толщина пленки, измеренная с помощью АСМ. В пленке MoS<sub>2</sub>, нанесенной на вращающуюся подложку, за линейным участком кривой I-V следует нелинейная зависимость  $I \sim V^n$  с  $n = 2$  (Рис. 10, кривая 2). Квадратичный участок кривой I-V соответствует режиму тока, ограниченного пространственным зарядом, и означает, что концентрация инжектированных носителей заряда становится сопоставимой по порядку величины с концентрацией собственных носителей заряда. Значения удельного сопротивления пленок, полученных методом капельного нанесения и нанесения на вращающуюся подложку, составили  $7,9 \times 10^{-2}$  и  $1,6 \times 10^4$  Ом·см соответственно. Пленка, нанесенная на вращающуюся подложку, по-видимому, имеет худшие характеристики перколяции, чем пленка, нанесенная методом раскапывания. Порядок величины удельного сопротивления для пленки, нанесенной методом раскапывания, сопоставим с тем, что обычно измеряется для монослоев MoS<sub>2</sub>, полученных методом химического осаждения из паровой фазы. [228] Результаты показывают, что полученные нанопластины обладают хорошими

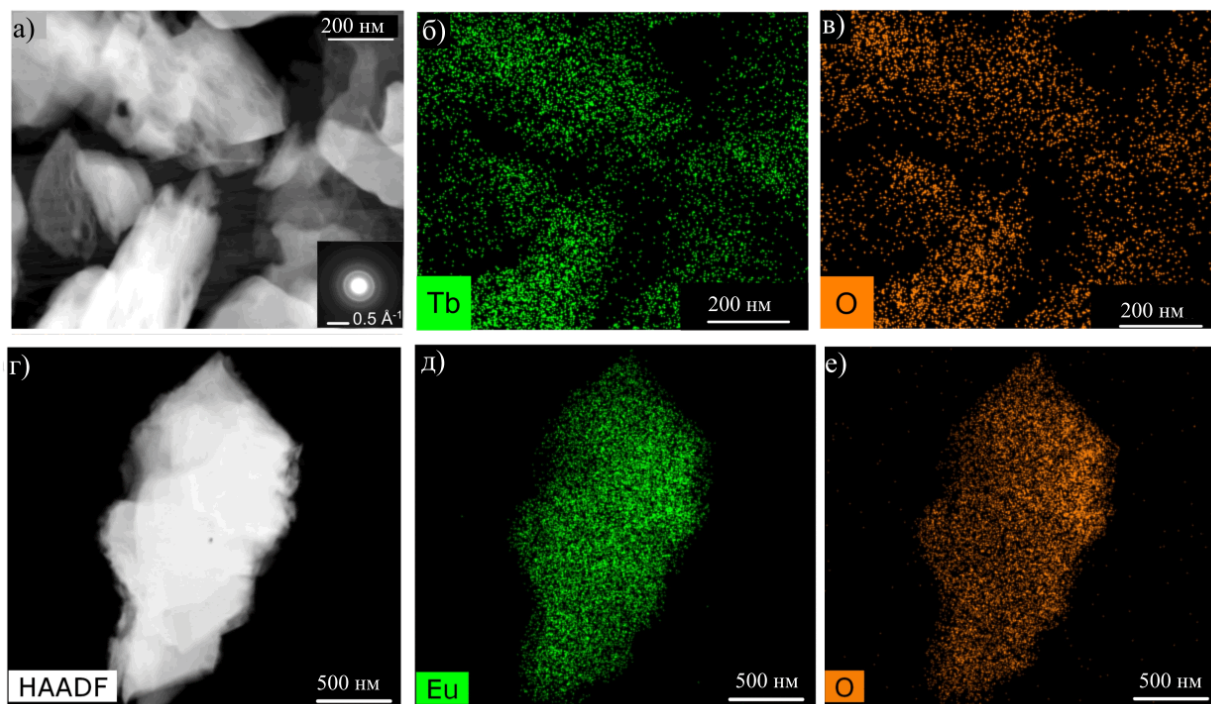
электрическими свойствами, которые, в сочетании с их оптическими характеристиками, могут быть использованы для изготовления полупроводниковых композитов и гибридов на основе  $\text{MoS}_2$  и ультратонких пленок на различных твердых телах.



**Рис. 10.** Вольт-амперная характеристика плёнок нанолитов  $\text{MoS}_2$  на полированных кварцевых подложках, полученных методом раскапывания (1) и методом нанесения на вращающуюся подложку (2).

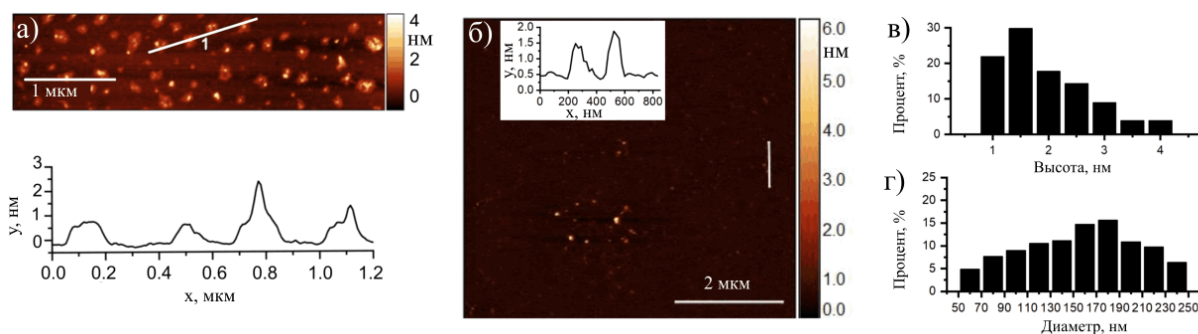
Таким образом, разработанный метод жидкофазного расщепления  $\text{MoS}_2$  в горячих водных растворах 2-MeIm позволяет получать химически чистые нанолиты  $\text{MoS}_2$  со средней толщиной 1,0–2,0 нм и сравнительно узким поперечным распределением размеров  $50 \pm 25$  нм, что, соответствует равновесному распределению при данных условиях. Механизм расщепления обусловлен интеркаляцией небольших ароматических гетероциклических молекул в исходный материал. Электронная структура ароматического ядра 2-метилимидазола способствует его проникновению в межслоевое пространство кристалла  $\text{MoS}_2$ , тогда как положение метильной группы способствует расщеплению по плоскостям кристалла. Полученные нанолиты  $\text{MoS}_2$  демонстрируют выраженную люминесценцию, зависимую от степени агрегации, в диапазоне 420–480 нм и полупроводниковые характеристики в пленках, нанесённых на твёрдые подложки. Такое сочетание свойств особенно полезно для создания гибридных материалов, использующих синергию химических, оптических, электромагнитных и других свойств органических и неорганических компонентов для различных применений, в том числе для фотокатализа.

### 3.1.3. Получение и характеристика низкоразмерных частиц СГ РЗЭ



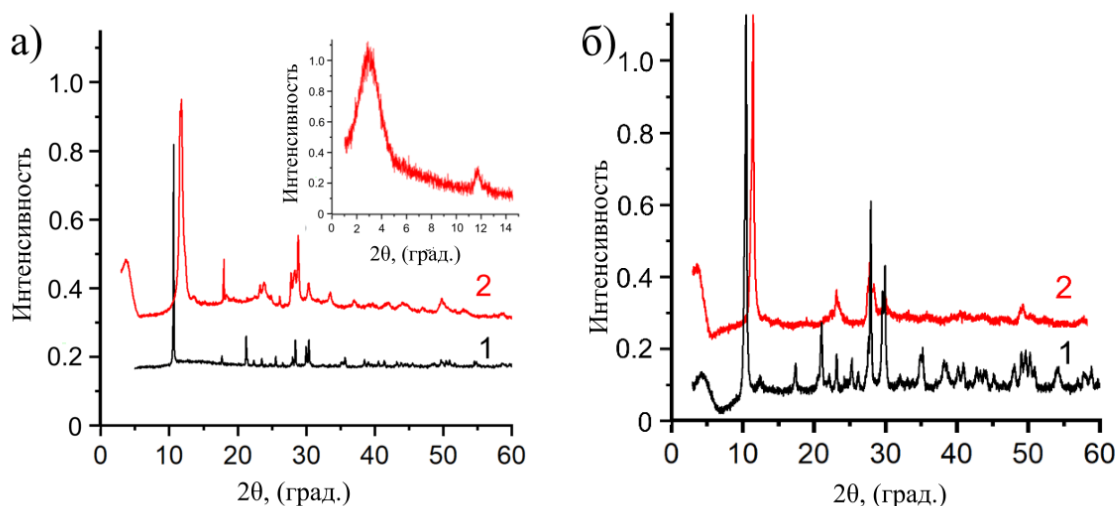
**Рис. 11.** (а) ПЭМ-изображение нанолистов СГ Tb и электронная дифракция (вставка) и (б, в) соответствующие карты распределения элементов (Tb, O) по данным РСМА. (г) ПЭМ-изображение нанолистов СГ Eu и (д, е) соответствующие карты распределения элементов (Eu, O) по данным РСМА.

Нанолисты СГ РЗЭ были получены аналогичным методом жидкофазного расщепления в горячих насыщенных растворах 2-метилимидазола под действием ультразвука (Рис. 1). На основании данных ПЭМ (Рис. 11) и АСМ (Рис. 12а, б) было установлено, что полученные наночастицы СГ Tb и СГ Eu имеют средние толщины 1,5–3,0 нм, что соответствует 1–2 молекулярным слоям (Рис. 12е), и латеральные размеры 100–250 нм (Рис. 12 ж).



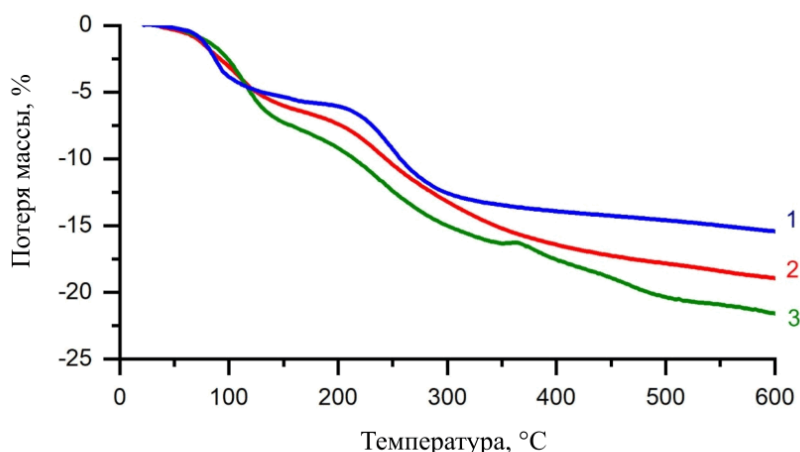
**Рис. 12.** (а) АСМ-изображение и профиль высот нанолистов СГ Tb. (б) АСМ-изображение нанолистов СГ Eu с соответствующим профилем высот (вставка). (в-г) Распределение нанолистов СГ РЗЭ по толщине, определённое методом АСМ (в), и по латеральным размерам, определённое методом ПЭМ (г).

Данные рентгеновской дифракции (Рис. 13) подтверждают сохранение кристалличности после расщепление, хотя уширение пиков указывает на возрастание дефектности, что также согласуется с кольцевым паттерном электронной дифракции (Рис. 11а, вставка). Пик при малых углах  $3^\circ$  ( $2\theta$ ) соответствует межплоскостному расстоянию 3 нм (Рис. 13а, вставка). Анализ по Шерреру полной ширины на половине высоты этого пика свидетельствует о том, что эксфолиированный материал состоит из ультратонких кристаллитов ( $\leq 2$  межплоскостных расстояния, кристаллиты не более 4,5 нм). [229]



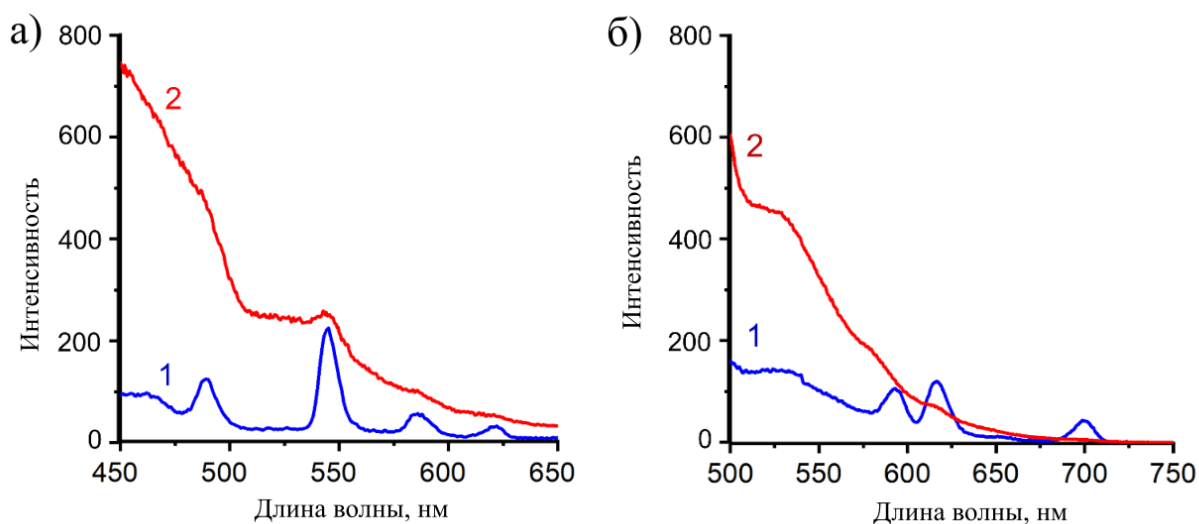
**Рис. 13.** (а) Дифрактограммы объёмного СГ Tb (1) и расщепленных наноллистов СГ Tb (2); малоугловая рентгеновская дифрактограмма (вставка). (б) Дифрактограммы объёмного СГ Eu (1) и расщепленных наноллистов СГ Eu (2).

Термогравиметрический анализ (Рис. 14) подтвердил химическую чистоту наноллистов СГ РЗЭ. Наблюдаемые участки кривых соответствуют потерям массы в результате удаления физически адсорбированной воды ( $< 200^\circ\text{C}$ ), удаления химически связанной воды и структурному разложению ( $200\text{--}400^\circ\text{C}$ ). Остаточное содержание 2-метилимидазола ( $\sim 3$  масс.%) было количественно определено путём сравнения исходных (кривая 1) и расщепленных образцов (кривые 2, 3).



**Рис. 14.** Кривые термогравиметрического анализа: (1) объёмный СГ Tb, (2) расщепленные наноллисты СГ Tb и (3) наноллисты СГ Eu.

Спектры фотолюминесценции (Рис. 14, кривые 1) чётко демонстрируют характеристические переходы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $Eu^{3+}$ ) и  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $Tb^{3+}$ ), что подтверждает, что ни структурные дефекты, ни остаточные примеси 2-MeIm существенно не изменяют координационное окружение люминесцентных центров СГ РЗЭ в водной фазе.



**Рис. 15.** (а) Спектры фотолюминесценции водного золя СГ Tb (1) и органозоля СГ Tb в гексане, стабилизированного додецилсульфатом натрия (2), измеренные при  $\lambda_{\text{возб}} = 245$  нм. (б) Спектры фотолюминесценции водного золя СГ Eu (1) и органозоля СГ Eu в гексане, стабилизированного додецилсульфатом натрия (2), измеренные при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм.

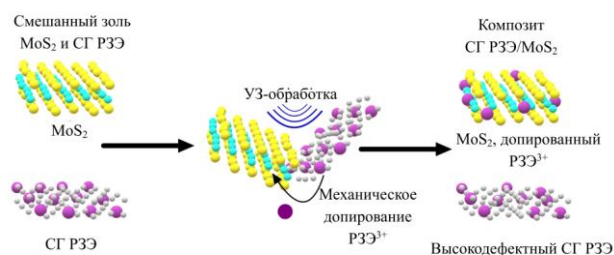
Наноллисты СГ РЗЭ также сохраняют свою люминесценцию после межфазного переноса из водной фазы в гексан посредством стабилизации додецилсульфатом натрия (Рис. 14, кривые 2) с образованием органозолой.

Наблюдаемое гашение фотолюминесценции и небольшой синий сдвиг спектров люминесценции наноллистов объясняются эффектами полярности растворителя и стабилизацией, опосредованной поверхностно-активным веществом. [230]

## 3.2. Ультразвук-индуцированное контактное допирование и фотосенсибилизация двумерных частиц полупроводников ионами РЗЭ

### 3.2.1. Получение композитов СГ РЗЭ/MoS<sub>2</sub> методом ультразвук-индуцированного контактного допирования

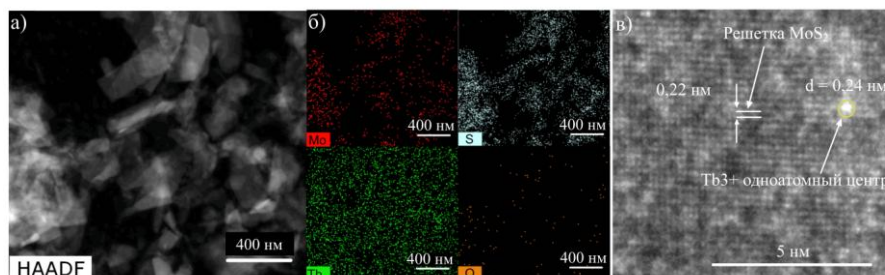
Чистые нанопластины СГ Tb и СГ Eu, обогащённые дефектами, способны обеспечить контактное допирование MoS<sub>2</sub> анионами РЗЭ<sup>3+</sup> посредством ультразвуковой механической активации в смешанных водных дисперсиях. Наличие нескомпенсированных поверхностных зарядов и высокая плотность дефектов могут способствовать переносу отдельных атомов или кластеров Tb и Eu в дефекты кристаллической решетки низкоразмерного MoS<sub>2</sub>, что принципиально отличается от традиционного подхода к допированию с использованием растворимых солей РЗЭ, приводящего к формированию адсорбционного слоя на поверхности наноллистов MoS<sub>2</sub>. Данный ультразвук-индуцированный процесс, предположительно, приводит к образованию стабильных одноатомных гетерогенных фотокаталитических центров на границе раздела фаз, позволяя избежать неконтролируемого образования объёмной фазы РЗЭ.



**Рис. 16.** Схема процесса ультразвук-индуцированного допирования наноллистов MoS<sub>2</sub> наноллистами СГ РЗЭ в смешанных водных дисперсиях при ультразвуковой обработке.

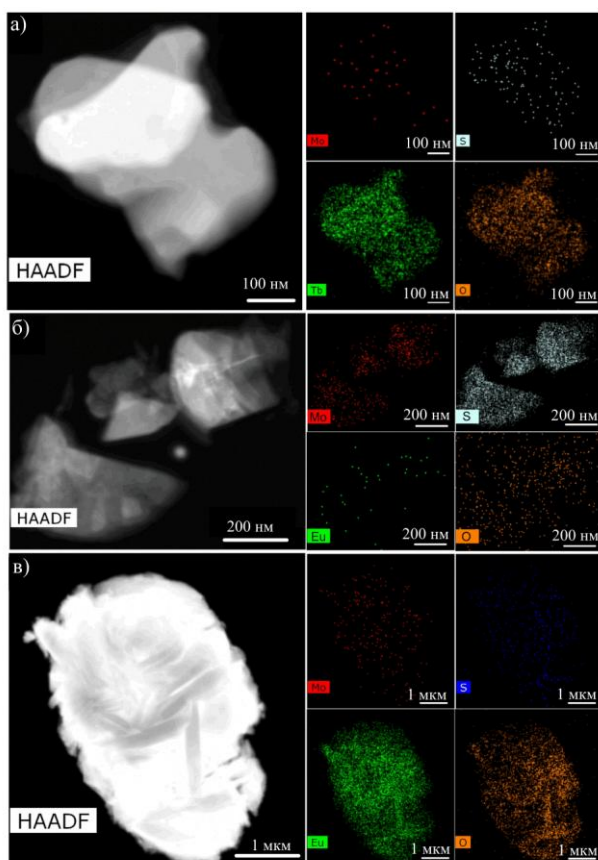
В процессе допирования смешивали водные дисперсии СГ РЗЭ (1 мол. %) и водную дисперсию MoS<sub>2</sub> при ультразвуковой обработке. Данный подход позволяет обеспечить миграцию атомов исключительно в результате непосредственного контакта частиц (Рис. 16). В результате образуются смешанные низкоразмерные композитные матрицы СГ РЗЭ/MoS<sub>2</sub>. Полученные композитные матрицы представляют собой смесь фазы допированного MoS<sub>2</sub> и высокодефектных наноллистов СГ РЗЭ, что подтверждается данными ПЭМ и РСМА (Рис. 17, Рис. 18, Рис. 19в). На

полученных картах элементного распределения наблюдаются либо частицы допированного MoS<sub>2</sub> (Рис. 17б, Рис. 18б), либо частицы СГ РЗЭ (Рис. 18а, в), что обусловлено различием в полярности данных материалов и, соответственно, низкой адгезией между двумя типами наночастиц.



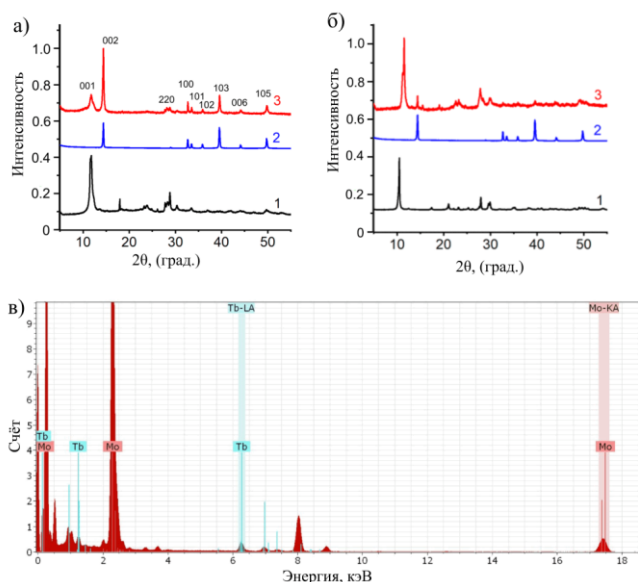
**Рис. 17.** (а) ПЭМ-изображение нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> и (б) соответствующие карты распределения элементов (Mo, S, Tb, O) по данным PCMA; (в) ПЭМ-изображение высокого разрешения, идентифицирующее одиночный допированный ион Tb<sup>3+</sup> (дефект 0,24 нм, выделен жёлтым кругом) в кристаллической решётке MoS<sub>2</sub> (межплоскостное расстояние 0,22 нм).

Данные рентгеновской дифракции (Рис. 19а, б) также подтверждают наличие как фазы MoS<sub>2</sub>, так СГ РЗЭ в полученных композитах СГ РЗЭ/MoS<sub>2</sub>.



**Рис. 18.** (а) ПЭМ-изображение и соответствующие карты распределения элементов нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub>. (б, в) ПЭМ-изображение и соответствующие карты распределения элементов нанокompозита СГ Eu/MoS<sub>2</sub>.

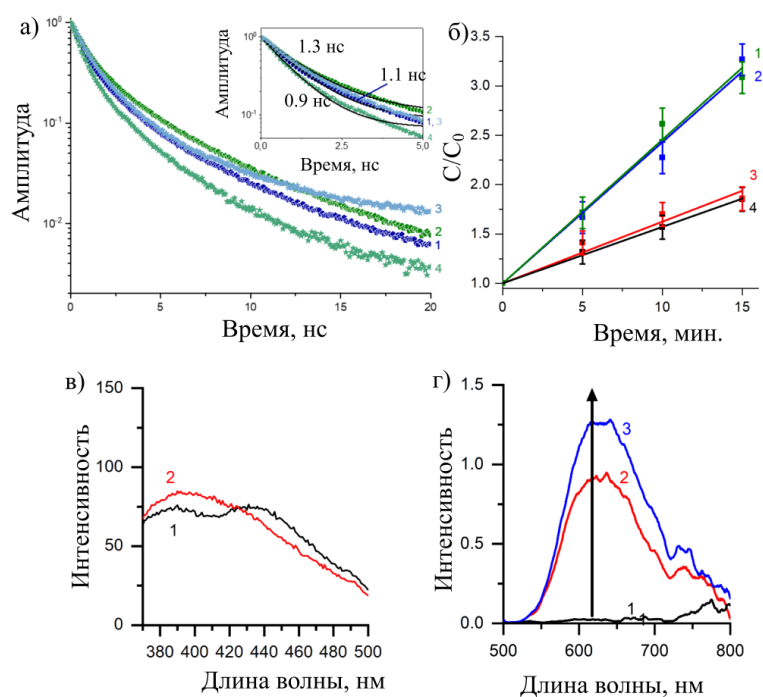
По данным ПЭМ высокого разрешения (Рис. 17в) обнаружены локальные изменения межатомных расстояний в гексагональной решётке  $\text{MoS}_2$ , связанные с включением изолированных дефектов диаметром 0.24 нм при межатомном расстоянии в решётке  $\text{MoS}_2$  0.22 нм. Это свидетельствует о замещении узлов или внедрении  $\text{Tb}^{3+}$  на уровне отдельных атомов, что создаёт потенциально активные одноатомные фотокаталитические центры.



**Рис. 19.** (а) Рентгенограммы объёмного СГ Tb (1), объёмного  $\text{MoS}_2$  (2) и нанокompозита СГ Tb/ $\text{MoS}_2$  (3). (б) Рентгенограммы объёмного СГ Eu (1), объёмного  $\text{MoS}_2$  (2) и нанокompозита СГ Eu/ $\text{MoS}_2$  (3). (в) РСМА-спектр нанокompозита СГ Tb/ $\text{MoS}_2$ .

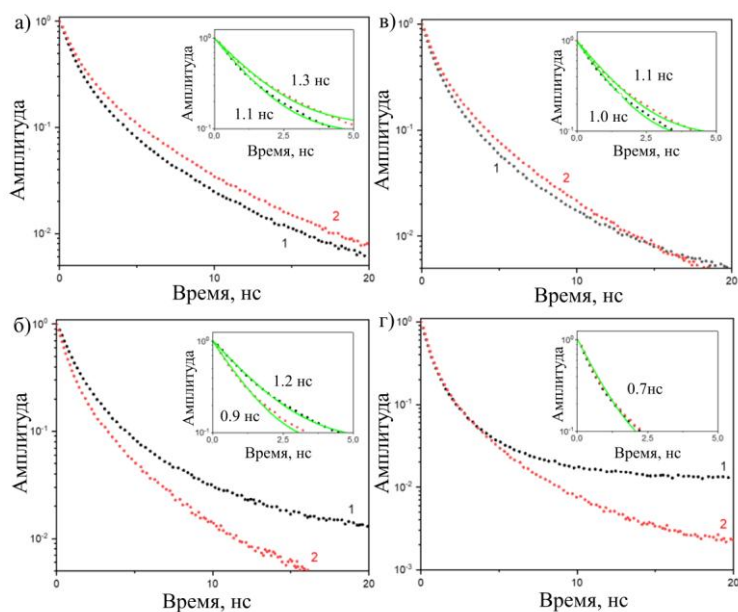
### 3.2.2. Фотосенсибилизация двумерных частиц полупроводников ионами РЗЭ

Результаты время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии гибрида СГ Tb/ $\text{MoS}_2$  (Рис. 20а) в контролируемых условиях (частота повторения 10 МГц, интенсивность  $\sim 100$  Вт/см<sup>2</sup>) демонстрирует зависящее от длины волны изменение времени жизни возбужденного состояния. Возбуждение при 520 нм увеличивает время жизни фотолюминесценции образцов, допированных тербием (1,3 нс), по сравнению с возбуждением при 405 нм (1,1 нс; Рис. 20а, вставка). Напротив, чистый  $\text{MoS}_2$  демонстрирует противоположную тенденцию: время жизни возбужденного состояния составляет 1,2 нс при возбуждении длиной волны 405 нм против 0,9 нс при 520 нм. Время жизни возбужденного состояния при 520 нм для допированного тербием  $\text{MoS}_2$  превышает таковое для чистого  $\text{MoS}_2$  в 1,4 раза, что подтверждает роль Tb в изменении динамики носителей заряда. Встраивание ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в кристаллическую решётку  $\text{MoS}_2$  создаёт анионные вакансии, которые могут выступать в качестве центров захвата заряда и существенно снижать скорость рекомбинации электрон-дырочных пар.



**Рис. 20.** (а) Нормированная кинетика фотолюминесценции образцов СГ Тб/МоS<sub>2</sub> (1, 2) и МоS<sub>2</sub> (3, 4) при возбуждении на длинах волн 405 нм (синие кривые) и 520 нм (зелёные кривые). Вставка: аппроксимация кинетики моноэкспонентами. (б) кинетические кривые разгорания фотолюминесценции индикатора Сенсор Грин в присутствии порошков СГ Тб/МоS<sub>2</sub> (1, 2) и СГ Тб (3, 4) при режимах УФ- (1, 3) и видимого (2, 4) облучения ( $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм). (в) Спектры фотолюминесценции водного раствора терефталевой кислоты (ТФК): (1) до облучения и (2) после 30 мин облучения при  $\lambda > 300$  нм в присутствии порошка СГ Тб/МоS<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{возб}} = 315$  нм). (г) Спектры фотолюминесценции водного раствора дигидроэтидия (ДГЭ): (1) до облучения, (2) после 30 мин и (3) 60 мин облучения при  $\lambda > 300$  нм в присутствии порошка СГ Тб/МоS<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм).

Контрольные эксперименты подтверждают влияние на время жизни носителей заряда (Рис. 21). Индивидуальные наночастицы СГ Тб демонстрируют минимальное изменение времени жизни: 1,0 нс при возбуждении 405 нм, 1,1 нс при 520 нм. Эти результаты подтверждают, что наблюдаемое увеличение времени жизни в гибриде СГ Тб/МоS<sub>2</sub> обусловлено результатом допирования МоS<sub>2</sub> тербием, а не присутствием остаточной фазы СГ Тб. Наночастицы МоS<sub>2</sub>, допированные европием, демонстрируют противоположное поведение: время жизни уменьшается с 1,2 нс при возбуждении 405 нм до 0,7 нс при возбуждении 520 нм.

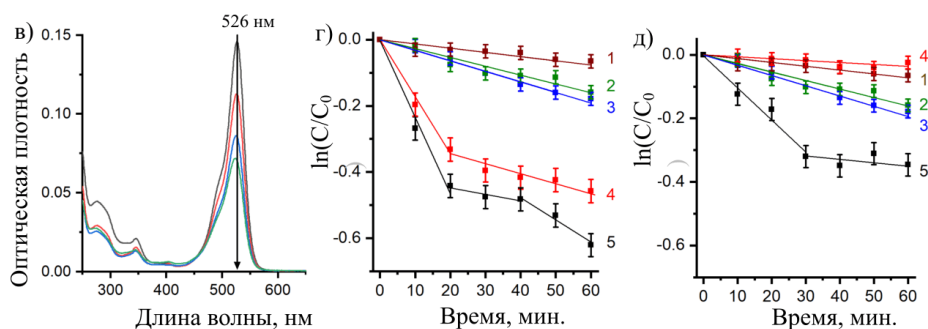


**Рис. 21.** Нормированные кинетики фотолюминесценции композита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> (а), исходного MoS<sub>2</sub> (б), исходного СГ Tb (в) и композита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> (г), измеренная при возбуждении на длинах волн 405 нм (кривые 1) и 520 нм (кривые 2).

Полученные результаты указывают на то, что нанокompозит СГ Tb/MoS<sub>2</sub> проявляют фотокаталитическую активность при облучении видимым светом. Для количественной оценки эффективности мы измерили способность композита к генерации активных форм кислорода с использованием флуоресцентных ловушек: терефталевой кислоты (ТФК) для гидроксил-радикала  $\cdot\text{OH}$ , дигидроэтидия (ДГЭ) для  $\text{O}_2^{\cdot-}$  и индикатора Сенсор Грин для синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ . Композит СГ Tb/MoS<sub>2</sub> не генерирует детектируемых количеств гидроксильных радикалов при облучении (Рис. 20в), однако демонстрирует в 2,5 раза большую активность к генерации синглетного кислорода по сравнению с исходным СГ Tb (Рис. 20б). Примечательно, что скорости образования  $^1\text{O}_2$  были сопоставимы как при УФ- ( $\lambda < 420$  нм), так и при видимом ( $\lambda > 450$  нм) облучении как для образца СГ Tb/MoS<sub>2</sub> (Рис. 20в, кривые 1–2), так и для контрольного образца СГ Tb (Рис. 20в, кривые 3–4). Более того, СГ Tb/MoS<sub>2</sub> проявляет значительную активность в генерации супероксид-аниона  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (Рис. 20г).

На Рис. 22а представлены характерные спектры фотодеструкции модельного субстрата родамина 6G. Контрольные образцы исходных компонентов демонстрировали минимальную активность в широком диапазоне длин волн ( $\lambda > 300$  нм) (Рис. 22б). Эффективные константы скоростей реакции составили  $k_{\text{эфф}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для чистого MoS<sub>2</sub>,  $k_{\text{эфф}} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для СГ Tb и  $k_{\text{эфф}} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для СГ Eu (Рис. 22б, кривые 1–3). Нанокompозиты показали более чем на порядок высокую эффективность:

$k_{\text{эфф}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  для СГ Тб/MoS<sub>2</sub> и  $k_{\text{эфф}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  для СГ Eu/MoS<sub>2</sub> при облучении  $\lambda > 300 \text{ нм}$  (Рис. 5б, кривые 4–5).

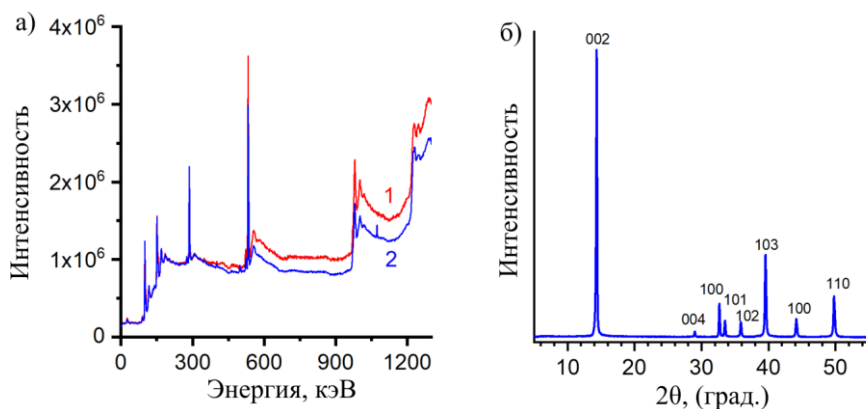


**Рис. 22.** (в) ЭСП фотодеградации родамина 6G. (г-д) Кинетика фотодеструкции родамина 6G в присутствии (1) MoS<sub>2</sub>, (2) СГ Eu, (3) СГ Тб, (4) композитов СГ Eu/MoS<sub>2</sub> и (5) СГ Тб/MoS<sub>2</sub> при облучении широким диапазоном длин волн ( $\lambda > 300 \text{ нм}$ ) (г) и видимым ( $\lambda > 450 \text{ нм}$ ) светом (д).

Важно подчеркнуть, что только нанокompозит СГ Тб/MoS<sub>2</sub> сохранял активность при облучении видимым светом  $\lambda > 450 \text{ нм}$  ( $k_{\text{эфф}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ; Рис. 5в, кривая 5), тогда как СГ Eu/MoS<sub>2</sub> и все исходные компоненты (MoS<sub>2</sub>, СГ Тб, СГ Eu) проявляли активность исключительно при облучении в широком диапазоне длин волн  $\lambda > 450 \text{ нм}$ , что демонстрирует уникальную роль тербия в обеспечении фотокатализа под действием видимого света. Это различие показывает, что эффекты допирования ионами РЗЭ<sup>3+</sup> могут выходить за рамки простого эффекта повышения эффективности разделения электрон-дырочных пар и увеличения времени жизни экситонов.

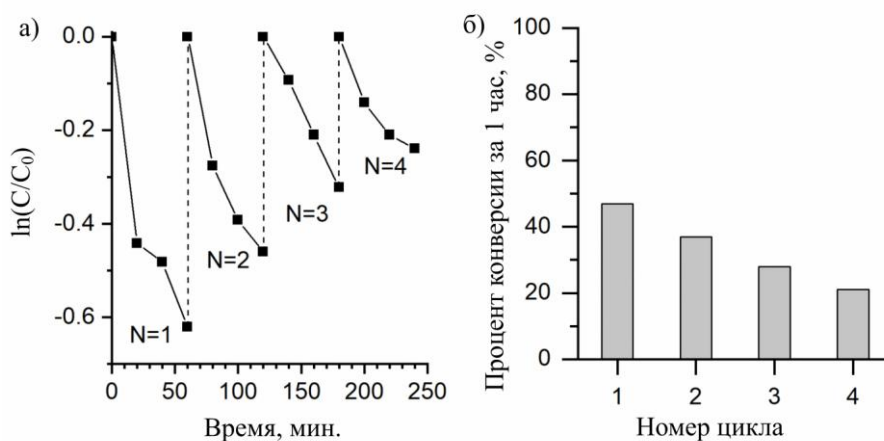
Увеличение константы скорости в полученных композитах на порядок при УФ-облучении (как для допированного тербием, так и для допированного европием) представляет собой значимый результат для гетерогенного фотокатализа на основе MoS<sub>2</sub>, поскольку среднее повышение активности среди других материалов на основе MoS<sub>2</sub>, представленных в литературе, находится в диапазоне 2–10 раз [234]. Такое усиление подтверждает успешность допирования для обоих лантаноидов. Однако только допированием тербием расширяет фотокаталитическую активность в видимую область спектра, что свидетельствует об изменении зонной структуры MoS<sub>2</sub>, зависящей от типа допированного иона РЗЭ<sup>3+</sup>. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия нанокompозита СГ Тб/MoS<sub>2</sub> до (Рис. 23а, кривая 1) и после реакции фотодеструкции родамина 6G (Рис. 23а, кривая 2) подтверждает, что тербий сохраняет степень окисления Тб<sup>3+</sup> (пик Тб 3d при 1260 эВ) по завершении фотокаталитического процесса, что исключает необратимые изменения степени окисления в качестве причины повышенной

активности. Таким образом, измеренная фотокаталитическая активность коррелирует с изменениями времени жизни фотолюминесценции, определёнными методом время-разрешённой спектроскопии, для всех исследованных материалов.



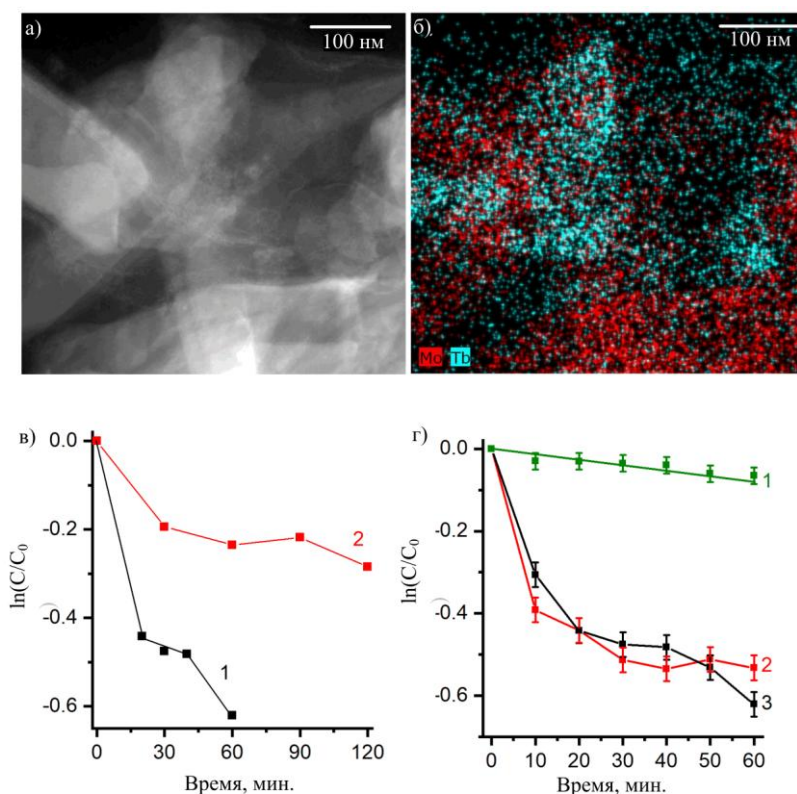
**Рис. 23.** (а) Рентгенофотоэлектронные спектры (XPS) нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> (1) до и (2) после реакции фотодеструкции родамина 6G, демонстрирующие характерные пики S 2p (180 эВ), O 1s (542 эВ) и Tb 3d (1260 эВ). (б) Рентгенограмма нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> после 4 фотокаталитических циклов.

Фотокаталитическая стабильность нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> оценивалась в ходе четырёх последовательных фотокаталитических циклов (Рис. 24а). СГ Tb/MoS<sub>2</sub> сохранял повышенную фотокаталитическую активность даже после четырёх циклов. Однако степень конверсии родамина 6G за 1 час реакции снизилась на 26 % (с 47 % в первом цикле до 21 % в четвёртом цикле) (Рис. 24б). Тем не менее, скорость реакции в четвёртом цикле ( $k_{эфф} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ) всё ещё в 3 раза превышает скорость реакции в присутствии чистого MoS<sub>2</sub> ( $k_{эфф} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ), что демонстрирует значительное фотокаталитическое усиление. Снижение активности может быть обусловлено агрегацией, вызванной адсорбцией продуктов реакции на поверхности фотокатализатора, а также вымыванием остаточных частиц СГ Tb из композита, так что после четвёртого цикла в кристаллической решётке MoS<sub>2</sub> остаются только легированные ионы Tb<sup>3+</sup>. Данное предположение также подтверждается рентгенограммой нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> после завершения циклических исследований (Рис. 23б), на которой наблюдаются только пики фазы MoS<sub>2</sub>. Контрольная рентгенограмма исходного нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> демонстрирует пики обеих фаз — СГ Tb и MoS<sub>2</sub> (Рис. 13а).



**Рис. 24.** (а) Кинетика фотодegradации родамина 6G при УФ-видимом облучении для нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> и (б) соответствующая степень degradation родамина 6G в течение 4 фотокаталитических циклов.

Эффективность ультразвук-индуцированного допирования MoS<sub>2</sub> ионами Tb<sup>3+</sup> в результате контакта с нанолитами СГ Tb существенно превышает показатели традиционного жидкофазного допирования с использованием растворимых солей тербия, в частности Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [235]. Даже при эквивалентном мольном соотношении Tb/Mo в исходном водном растворе Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> полученный композит Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> проявлял в 4 раза меньшую фотокаталитическую активность (Рис. 25в, кривая 2), чем композит СГ Tb/MoS<sub>2</sub> (Рис. 25в, кривая 1), тогда как допирование с использованием соли при на порядок более низком мольном соотношении не привело к повышению активности. Этот разрыв в производительности подчёркивает термодинамическое преимущество обогащённой дефектами структуры СГ Tb для атомарного допирования по сравнению с внедрением сольватированных ионов Tb<sup>3+</sup>. Частицы MoS<sub>2</sub>, легированные ионами Tb<sup>3+</sup> из растворимой соли, демонстрируют наличие поверхностно-прикреплённых нанокристаллитов соли тербия, а не высокоактивных одноатомных центров Tb<sup>3+</sup>, формирующихся при ультразвук-индуцированном допировании (Рис. 25а, б).

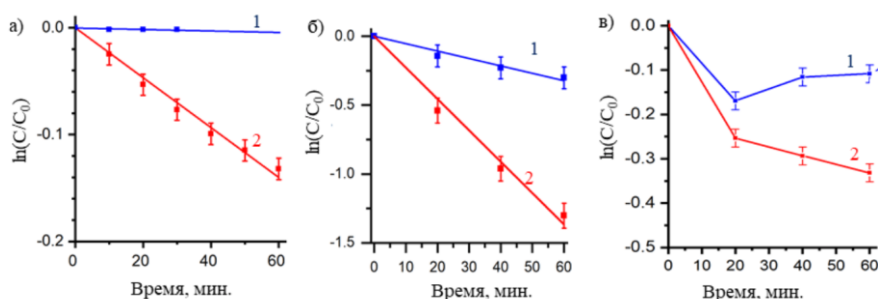


**Рис. 25.** (а) ПЭМ-изображение и (б) соответствующая карта распределения элементов (Тб, О) композита Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>. (в) Кинетика фотодеградации родамина 6G в водном растворе при УФ-видимом облучении для нанокompозитов: (1) СГ Tb/MoS<sub>2</sub> и (2) MoS<sub>2</sub>/Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. (г) Кинетика фотодеградации при УФ-видимом облучении для чистых нанопластинок MoS<sub>2</sub> (1), а также нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub>, полученного по одностадийному (2) и двухстадийному (3) синтетическим протоколам.

Поскольку исходные нанопластики MoS<sub>2</sub> и СГ РЗЭ, а также итоговый нанокompозит СГ РЗЭ/MoS<sub>2</sub> получали методом ультразвуковой обработки, была исследована возможность прямого одностадийного получения нанокompозита СГ Tb/MoS<sub>2</sub> из объёмных MoS<sub>2</sub> и СГ Tb в насыщенном растворе 2-MeIm. Полученный одностадийный композит СГ Tb/MoS<sub>2</sub> продемонстрировал фотокаталитическую активность на том же уровне, что и двухстадийный аналог ( $k_{эфф} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ) (Рис. 25г). Эти результаты указывают на возможность адаптации синтетической методики к одностадийному протоколу без потери активности при использовании объёмных материалов в качестве прекурсоров.

Наблюдаемая активация способности допированного тербием MoS<sub>2</sub> к фотокатализу под действием видимого света предполагает, что нанопластики СГ Tb способны повышать активность и других полупроводников, что было проверено на ряде полупроводников (ОГ, TiO<sub>2</sub>, h-BN) с использованием 1 мол. % Tb. Композит СГ Tb/ОГ проявляет фотокаталитическую активность ( $k_{эфф} = 2,17 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ) по сравнению с нереакционным исходным чистым ОГ

(Рис. 26а), что свидетельствует об успешном легировании путём ультразвуковой обработки в растворе. Композит на основе  $\text{TiO}_2$  также продемонстрировал трехкратное усиление фотокаталитической активности ( $k_{\text{эфф}} = 1,24 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ), по сравнению с исходным  $\text{TiO}_2$  ( $k_{\text{эфф}} = 3,18 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ) (Рис.26б). Композит на основе нитрида бора h-BN и СГ Ть продемонстрировал сопоставимое относительное повышение фотодеградации:  $k_{\text{эфф}} = 8 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  против  $k_{\text{эфф}} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  (Рис. 26в). Закономерности фотокаталитической эффективности нанокompозитов на основе СГ Ть ( $\text{MoS}_2$ , ОГ,  $\text{TiO}_2$ , h-BN) могут быть связаны с дефектной структурой матричного полупроводника, что согласуется с временем жизни экситонов в результате допирования  $\text{Tb}^{3+}$  по данным время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии (Рис. 20а).



**Рис. 26.** Кинетика фотодеструкции родамина 6G в видимой области ( $\lambda > 450 \text{ нм}$ ) для ОГ (а),  $\text{TiO}_2$  (б), h-BN (в) (кривые 1) и соответствующих композитов СГ Ть/ОГ (а), СГ Ть/ $\text{TiO}_2$  (б), СГ Ть/h-BN (в) (кривые 2).

Повышение фотокаталитической активности обусловлено разделением заряда, опосредованным редкоземельными элементами, стабилизирующим возбуждённые триплетные состояния. Данный механизм, вероятно, универсален для различных полупроводников, однако требует индивидуальной адаптации. Помимо создания центров захвата заряда, увеличивающих время жизни возбуждённого состояния и вероятность его участия в фотокаталитическом цикле, внедрение ионов РЗЭ<sup>3+</sup> изменяет зонную структуру  $\text{MoS}_2$  и других полупроводников. В случае  $\text{Eu}^{3+}$  низкоэнергетические вакантные 5d-уровни расположены близко к зоне проводимости  $\text{MoS}_2$ , тогда как для  $\text{Tb}^{3+}$  основное состояние ( $4f^8$ ) является наиболее высокоэнергетическим среди всего ряда РЗЭ<sup>3+</sup>, за исключением  $\text{Ce}^{3+}$ , и находится всего на 2,0–2,5 эВ ниже уровня валентной зоны  $\text{MoS}_2$  [236]. В обоих случаях эффективность связывания света повышается либо за счёт создания сильно восстановительного возбуждённого состояния  $\text{Eu}^{2+}$  посредством переноса электрона из валентной зоны, либо за счёт удаления электрона из  $\text{Tb}^{3+}$  для заполнения дырки в валентной зоне. Образующийся в

результате ион  $Tb^{4+}$  является очень сильным окислителем, способным даже к окислению воды. Цикл замыкается после обратного окисления  $Eu^{2+}$  до  $Eu^{3+}$  молекулярным кислородом или интермедиатами реакции, а также восстановления  $Tb^{4+}$  органическим субстратом. Таким образом, полупроводники, допированные тербием, можно рассматривать как функциональные аналогии для комбинации фотосистем I и II в фотосинтезе. Поскольку d-уровни  $Eu^{3+}$  лежат выше границы зоны проводимости, легирование европием не приводит к существенному улучшению связывания света в видимой области спектра. В случае  $Tb^{3+}$ , чьё основное состояние расположено на 2,0–2,5 эВ ниже валентной зоны  $MoS_2$ , видимый свет способен переносить электроны с  $Tb^{3+}$  на дырку в валентной зоне, генерируя  $Tb^{4+}$ , который является значительно более мощным окислителем, чем дырка в валентной зоне  $MoS_2$ .

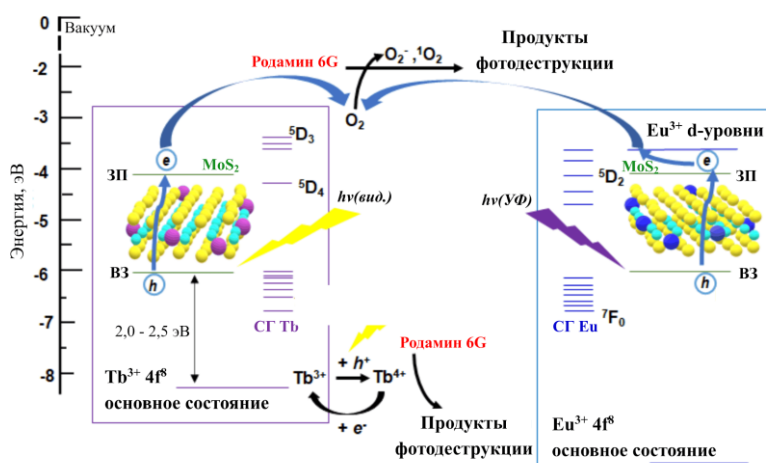


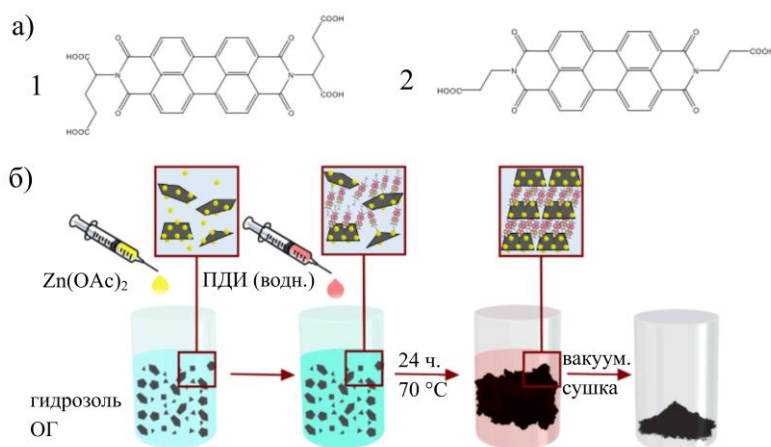
Рис. 27. Механизмы фотокатализа композитов СГ Tb/MoS<sub>2</sub> (1) и СГ Eu/MoS<sub>2</sub> (2).

Нанолисты слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) проявляют себя как эффективные допанты для полупроводниковых фотокатализаторов при условии получения их в виде свободных от ПАВ, квантово-размерных структур толщиной 1–3 нм с высокой плотностью дефектов и развитой удельной поверхностью. Метод жидкофазного расщепления с использованием 2-метилимидазола делает это возможным, поскольку сочетает лёгкое удаление органических компонентов и контроль размеров частиц. Это позволяет получать наноматериалы с большей эффективностью, чем традиционным жидкофазным допированием с использованием растворов солей даже при минимальных концентрациях редкоземельных элементов. Ультразвук-индуцированное допирование оказывается особенно эффективным при оптимальной структуре дефектов

нанолистов полупроводникового материала, что позволяет обеспечить формирование высокоэффективных одноатомных фотокаталитических центров. Кроме того, полученные композитные матрицы СГ Тб/МоS<sub>2</sub> могут служить исходными материалами для разработки более сложных гибридных и супергибридных фотокаталитических систем с широким спектром функциональных возможностей и высокой активностью в отношении разнообразных субстратов.

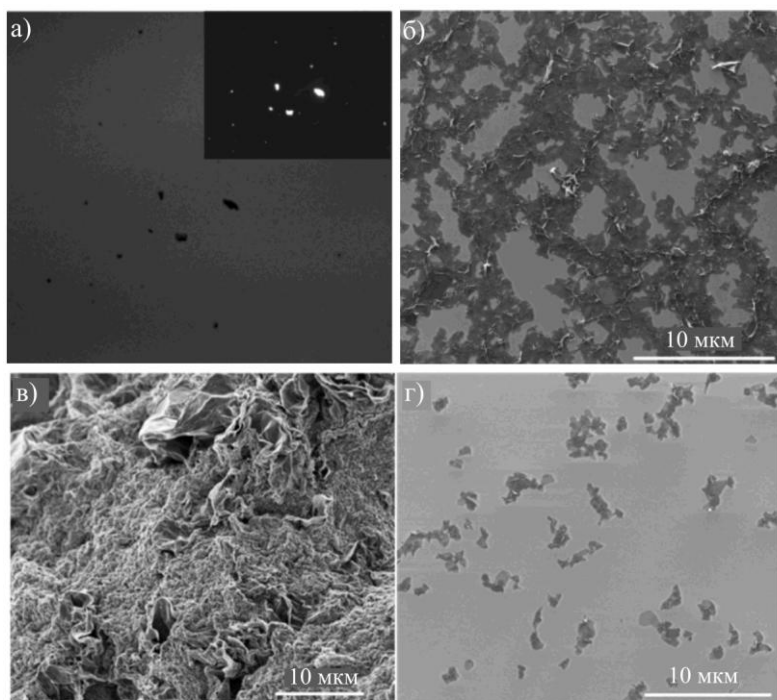
### 3.3. Нековалентная самосборка гибридов ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПК-ПДИ и их фотокаталитическая активность

#### 3.3.1. Получение и характеристика гибридов ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПК-ПДИ



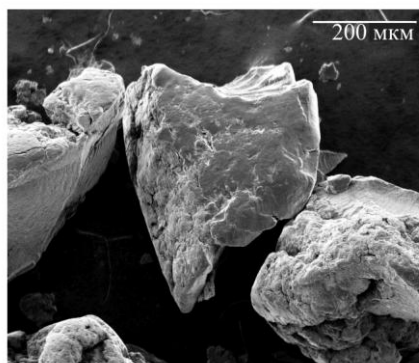
**Рис. 28.** (а) Структуры компонентов гибридов ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПДИ: 1 – glu-ПДИ, 2 – ПК-ПДИ; (б) Схема процесса формирования гибридов ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПДИ.

Следующий этап работы был посвящен изучению возможности расширить область применения метода ион-управляемой нековалентной самосборки хромофоров на планарных неорганических частицах различного состава. Данная стратегия была успешно использована ранее для получения ПОВМОК на основе порфиринов цинка и металлокластеров Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> на поверхности наноллистов ОГ [237]. В данной работе была изучена возможность замены порфирина в гибриде на основе ОГ на производные перилендиимида (ПДИ): перилендиимид глутаровой (glu-ПДИ) и пропионовой кислоты (ПК-ПДИ) (Рис. 28, а). Синтез осуществляли по двухстадийному протоколу, включавшему последовательное введение в водный золь ОГ растворов ацетата цинка и производных ПДИ (Рис. 8, б). Функциональные группы на поверхности ОГ промотируют адсорбцию металлокластеров Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>, формирующих якорный слой с последующей координацией на нем молекул ПДИ.



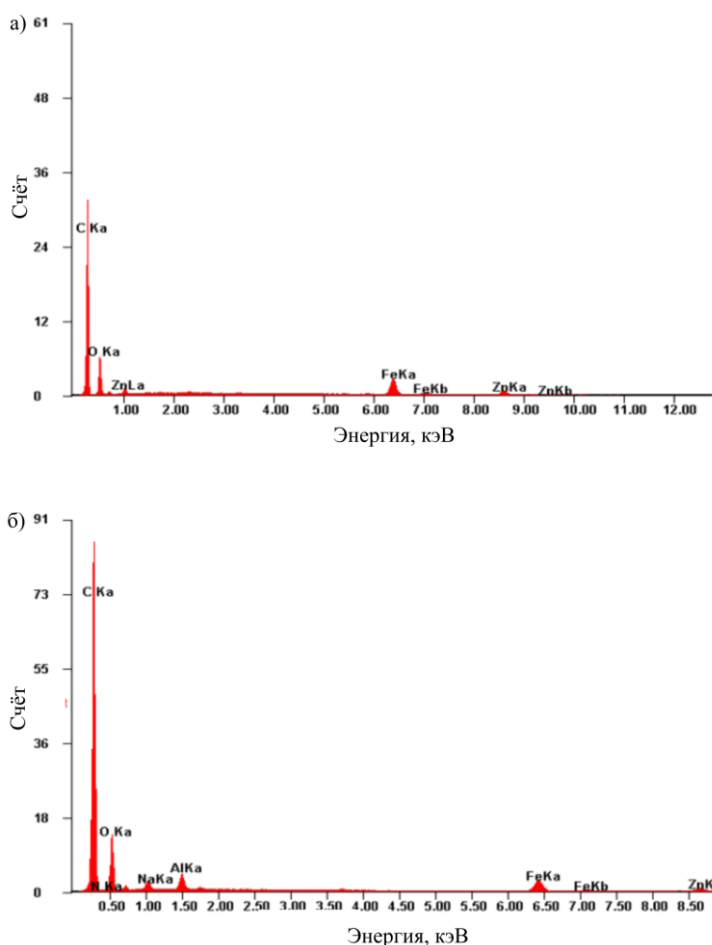
**Рис. 29.** (а) Оптические и флуоресцентные (вставка) микроскопические изображения высушенного гибридного материала  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПК-ПДИ}$ . (б-г) СЭМ-микрофотографии: (б) гибридного материала  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПК-ПДИ}$ , (в) гибридного материала  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$  и (г) композита  $\text{OG}/\text{ПК-ПДИ}$ .

Для оценки эффективности этого метода сборки гибридных фотокатализаторов также были получены контрольные системы  $\text{OG}/\text{glu-ПДИ}$  и  $\text{OG}/\text{ПК-ПДИ}$  путем прямого соосаждения из раствора. В таких безметалльных композитах взаимодействие компонентов обеспечивается преимущественно за счет ароматического стэкинга полициклических молекул и неокисленных фрагментов графеновой матрицы. Полученные материалы были охарактеризованы с помощью комплекса методов, включая оптическую и флуоресцентную микроскопию (Рис. 29а), СЭМ (Рис.29, б-г, Рис. 30), РСМА (Рис. 31), ТГА (Рис. 32), рентгеновскую дифракцию и КР-спектроскопию (Рис. 33).



**Рис. 30.** СЭМ-микроизображение композита  $\text{OG}/\text{glu-ПДИ}$ .

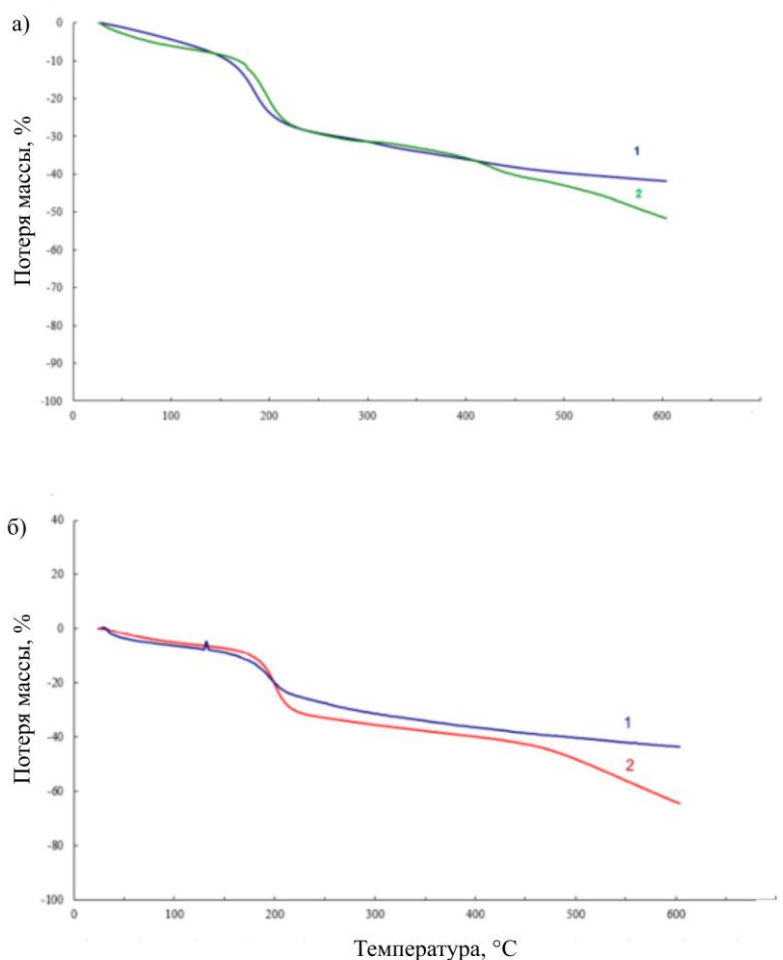
Полученные гибриды ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ демонстрирует гелеобразную морфологию согласно данным СЭМ (Рис. 29б), тогда как гибриды ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ обладает консолидированной губчатой структурой (Рис. 29в). В обоих гибридных материалах мы не наблюдали никаких признаков фазового расслоения, таких как формирование массивных кристаллитов хромофоров ПДИ или выраженных фракций ОГ. Данные РСМА (Рис. 31) подтверждают присутствие цинка в обоих гибридах, что свидетельствует о связывании металлических кластеров ацетата цинка с компонентами гибридных материалов.



**Рис. 31.** РСМА-спектры гибридных материалов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ (а) и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ (б).

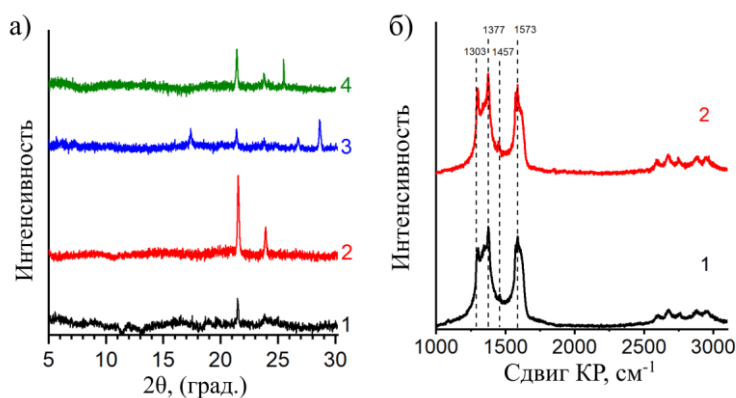
На Рис. 29г и Рис. 30 показана типичная морфологическая картина контрольных образцов ОГ/ПК-ПДИ и ОГ/glu-ПДИ, полученных без использования ацетата цинка. Оба контрольных образца представляют собой дисперсии неинтегрированных пластин ОГ. Однако контрольный образец ОГ/glu-ПДИ также содержит отдельные массивные кристаллиты, что указывает на фазовое расслоение компонентов в процессе приготовления материала по стандартному протоколу, основанному исключительно на

ароматическом стекинге между ОГ и хромофором (Рис. 30). Полученные результаты свидетельствуют о том, что молекулярная структура производных ПДИ определяет морфологию итоговых гибридных материалов, поскольку количество функциональных карбоксильных групп контролирует способность молекулы связываться с матрицей ОГ. При ион-опосредованном связывании за счет образования координационных связей с металлическими кластерами цинка четыре якорные группы glu-ПДИ способствуют агрегации пластин ОГ в трёхмерном пространстве с формированием перколированной структуры ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ. ПК-ПДИ, имеющий лишь две симметрично присоединённые карбоксильные группы, не может обеспечить достаточное количество центров связывания для индуцирования перколяции формирующейся сетчатой структуры ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ, которая остаётся стабильной вплоть до стадии сушки. Для контрольных образцов, сформированных за счёт ароматического стекинга периленовых ядер с неокисленными участками матрицы ОГ, структура glu-ПДИ неблагоприятна для сильных взаимодействий из-за стерического эффекта глутаминовых цепей. С наибольшей вероятностью данный хромофор взаимодействует с ОГ преимущественно посредством водородных связей между карбоксильными группами ОГ и соответствующими группами glu-ПДИ. Прочность таких взаимодействий недостаточна для обеспечения стабильности материала в водной среде.



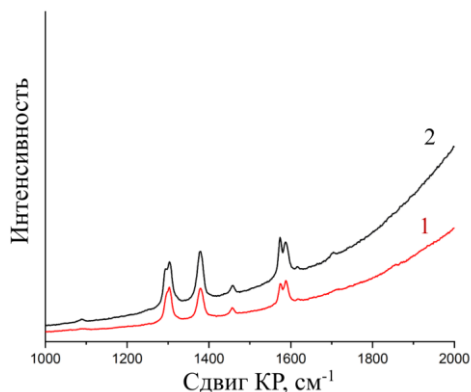
**Рис. 32.** (а) Кривые ТГА гибридных материалов  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu}$ -ПДИ (1) и  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПК}$ -ПДИ (2). (б) Кривые ТГА композитов  $\text{OG}/\text{glu}$ -ПДИ (1) и  $\text{OG}/\text{ПК}$ -ПДИ (2).

Соотношения органических и неорганических компонентов в гибридах были определены методом ТГА. Среднее относительное массовое содержание компонентов ПДИ, рассчитанное по данным ТГА, составило 19 % для  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПК}$ -ПДИ и 18 % для  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu}$ -ПДИ (Рис. 32а). Важно отметить, что ион-опосредованный гидротермальный синтез позволяет аккумулировать сравнительно большие количества производных перилена в итоговых гибридах, что свидетельствует о реализации сильных взаимодействий между компонентами при данном типе связывания [237]. Контрольные образцы, не содержащие цинк, демонстрировали нестабильное термическое поведение. Для  $\text{OG}/\text{ПК}$ -ПДИ и  $\text{OG}/\text{glu}$ -ПДИ рассчитанное среднее относительное массовое содержание компонентов ПДИ составило 19 и 14 % соответственно (Рис. 32б). Данное различие коррелирует с меньшей эффективностью интеграции четырехзамещённого glu-ПДИ с ОГ по сравнению с ПК-ПДИ.



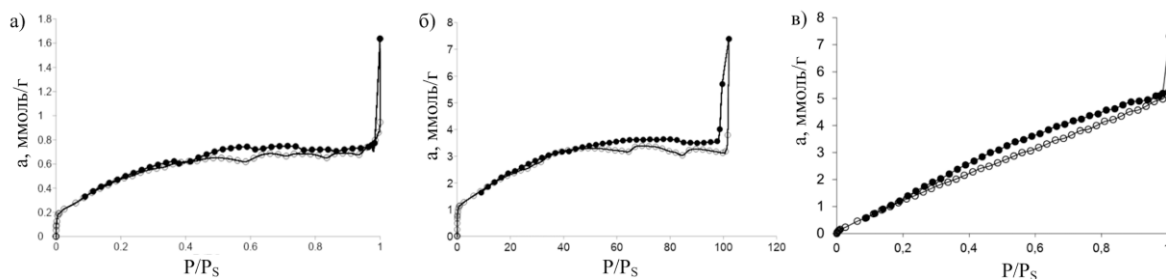
**Рис. 33.** (а) рентгенограммы гибридов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ (1) и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ (2) и композитов ОГ/ПК-ПДИ (4) и ОГ/glu-ПДИ (4). (б) КР-спектры гибридов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ (1) и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ (2).

На Рис. 33а представлены дифрактограммы гибридных материалов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ (кривые 1 и 2 соответственно), а также контрольных образцов ОГ/ПК-ПДИ и ОГ/glu-ПДИ (кривые 3 и 4 соответственно). Структурная картина для всех синтезированных материалов указывает на то, что производные ПДИ не образуют объёмных кристаллических фаз, о чём свидетельствует отсутствие пиков при малых углах. Все разрешённые пики наблюдаются в диапазоне  $20\text{--}30^\circ$  ( $2\theta$ ), что соответствует дифракции углеродных каркасов, агрегированных за счёт ароматического стекинга. Конкретное положение пиков зависит от степени агрегации, определяемой структурой ароматических молекул. Отчётливые пики при  $21$  и  $24^\circ$  появляются на дифрактограммах гибридов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ, а также на дифрактограммах контрольных образцов. Однако на дифрактограммах композитов ОГ/ПК-ПДИ и ОГ/glu-ПДИ также присутствуют несколько пиков при больших углах, что указывает на высокую степень ароматической конъюгации. Наблюдаемое различие в дифракционных картинах для цинк-связанных гибридов и контрольных образцов свидетельствует о том, что ионы цинка препятствуют сильным взаимодействиям адсорбированных на ОГ молекул хромофора посредством  $\pi$ - $\pi$ -стекинга между ароматическими системами.



**Рис. 34.** КР-спектры glu-ПДИ (1) и ПК-ПДИ (2).

КР-спектры гибридных материалов (Рис. 33б) демонстрируют две широкие полосы ОГ в диапазоне 1250–1700  $\text{см}^{-1}$ . В том же диапазоне наблюдаются характерные полосы периленового ядра: 1303, 1377, 1457 и 1573  $\text{см}^{-1}$ . Полосы в диапазоне 2500–3000  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям второго порядка как для ОГ, так и для периленов. Наличие выраженных обертонов и существенно более высокая интенсивность основных колебательных полос молекул перилена по сравнению с КР-спектрами исходных периленов (Рис. 34) указывает на усиление сигнала КР вследствие взаимодействия ОГ и перилена.



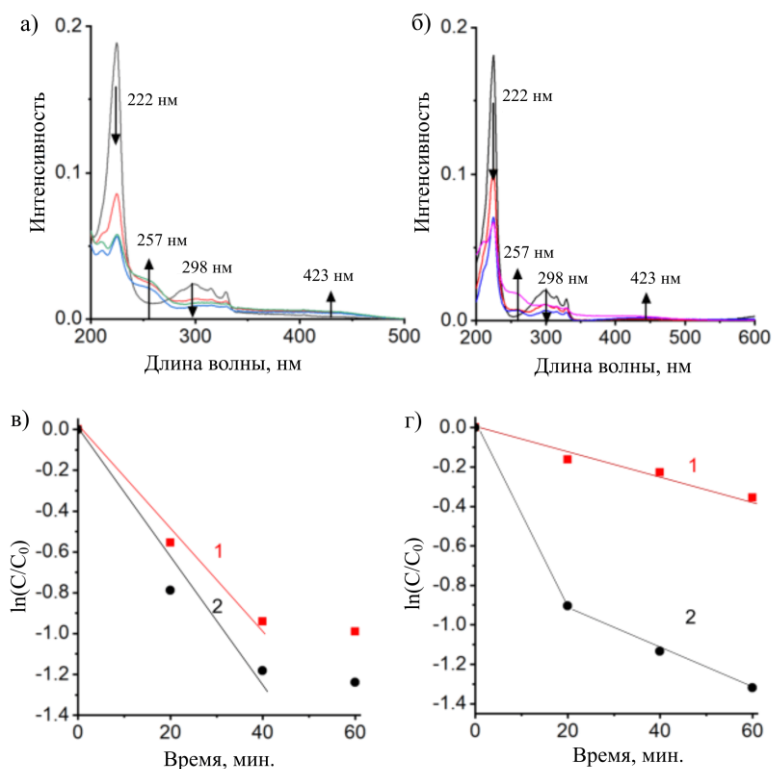
**Рис. 35.** (а) Изотермы адсорбции (открытые символы) и десорбции (заполненные символы) азота на композите ОГ/ПК-ПДИ при 77 К в линейных координатах. Линии — сплайн-аппроксимация. (б) Изотермы адсорбции (открытые символы) и десорбции (заполненные символы) азота на гибридном материале ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ /glu-ПДИ при 77 К в линейных координатах. Линии — сплайн-аппроксимация. (в) Изотермы адсорбции (открытые символы) и десорбции (заполненные символы) азота на гибридном материале ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ /ПК-ПДИ при 77 К в линейных координатах. Линии — сплайн-аппроксимация.

Для характеристики сорбционных свойств полученных материалов был применён метод адсорбции азота по БЭТ [238]. Изотермы адсорбции-десорбции стандартного пара азота при 77 К для контрольного образца ОГ/ПК-ПДИ, а также гибридов ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ /glu-ПДИ и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ /ПК-

ПДИ представлены на Рис. 35. Изотермы контрольного образца ОГ/ПК-ПДИ и гибрида  $\text{OГ/Zn(OAc)}_2/\text{ПК-ПДИ}$  в координатах  $a = f(P/P_s)$  имеют форму, характерную для типа VI. Такой тип изотермы свидетельствует о послойной адсорбции на высокооднородной поверхности, что типично для чистого контрольного оксида графена. Изотерма гибрида  $\text{OГ/Zn(OAc)}_2/\text{glu-ПДИ}$  имеет форму типа III с гистерезисом типа H1 [239]. Объем мезо- и макропор для  $\text{OГ/Zn(OAc)}_2/\text{ПК-ПДИ}$  составляет около  $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ , при этом микропоры не были обнаружены. Материал  $\text{OГ/Zn(OAc)}_2/\text{glu-ПДИ}$  содержит определенное количество микропор (до  $0,06 \text{ см}^3/\text{г}$ ), тогда как общий объем пор достигает  $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ . Таким образом, данный гибрид обладает микро-мезопористой структурой, преимущественно сформированной мезо- и макропорами. Это различие в адсорбционных свойствах цинк-связанных гибридов согласуется с их морфологией, наблюдаемой методом СЭМ, и определяется молекулярной структурой хромофоров ПДИ. Увеличение количества якорных групп в glu-ПДИ по сравнению с ПК-ПДИ приводит к появлению микропористости, тогда как открытая гелеобразная морфология гибрида на основе ПК-ПДИ содержит только мезо-/макропоры.

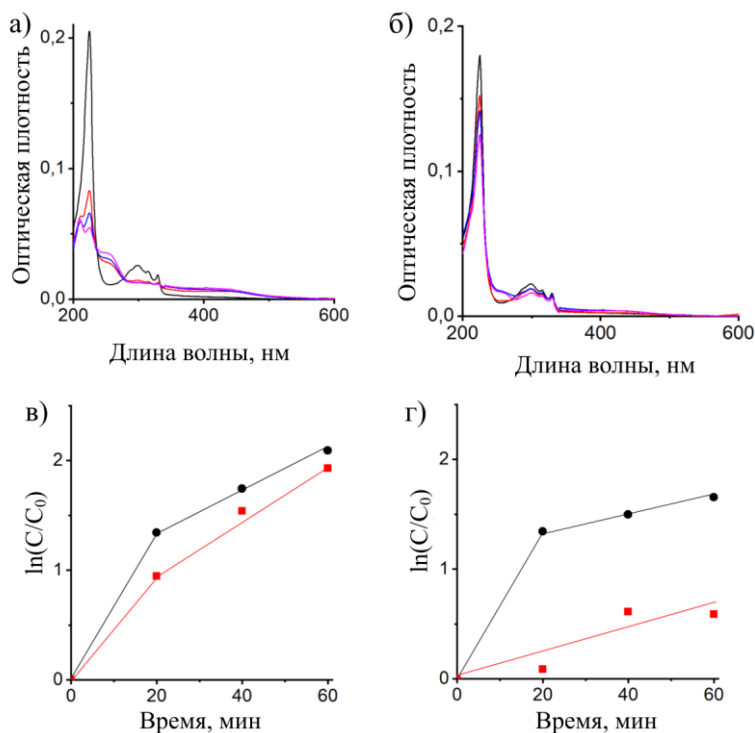
### **3.3.2. Фотокаталитическая активность гибридов $\text{OГ/Zn(OAc)}_2/\text{ПК-ПДИ}$**

Для изучения фотокаталитических свойств гибридных материалов и контрольных образцов все исследуемые в данной работе материалы предварительно уравнивали в растворе ДГН, выступавшего в качестве модельного субстрата. Полученное снижение оптической плотности ДГН на 14–15 % для обоих контрольных образцов не превышало значений, измеренных для чистого порошка ОГ, что свидетельствует о том, что взаимодействия между хромофорами перилена и нефункционализированной матрицей, если они и происходили, не приводили к формированию пористой структуры с высокой адсорбционной способностью. Однако гибрид  $\text{OГ/Zn(OAc)}_2/\text{glu-ПДИ}$  продемонстрировал способность адсорбировать около 34 % субстрата, что подтверждает образование определенного количества микропор в данном материале. После завершения адсорбции реакционные сосуды облучали галогенной лампой при  $\lambda > 410 \text{ нм}$  при постоянном перемешивании. Кинетику фотообесцвечивания регистрировали, отслеживая изменения характерного поглощения субстратов (Рис. 36).



**Рис. 36.** (а) ЭСП фотодегradации ДГН в водном растворе в присутствии гибридов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПДИ-ПК (а) и композита ОГ/ПДИ-ПК (б); кинетические кривые (полоса поглощения  $\lambda = 222$  нм) для гибридов (в) ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ (1) и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПДИ-ПК (2) и композитов (г) ОГ/glu-ПДИ (1) и ОГ/ПДИ-ПК (2). Концентрация ДГН составляла  $10^{-5}$  М.

Динамические спектральные картины фотодеструкции ДГН сходны для обоих гибридных материалов и характеризуются снижением характерного поглощения при 222 нм и прогрессирующим ростом характерной полосы 5-гидрокси-1,4-нафтохинона (юглона) — продукта окисления ДГН — при 423 нм (Рис. 36). Ещё один примечательный аспект данной реакции заключается в том, что спектральные картины разрушения ДГН демонстрируют образование продукта реакции, поглощающего при 257 нм, то есть в диапазоне, характерном для поглощения фталатов, образование которых также наблюдалось при фотовосстановлении в порфириновых гибридах ПОВМОК/ОГ [240]. Аналогичные спектральные картины наблюдались и для контрольных образцов, хотя изменения в оптической картине были менее выражены (Рис. 37). Особо отмечаем, что фталаты не были обнаружены в контрольных пробах растворов ДГН, облучавшихся в течение 24 ч без фотокатализаторов, и все образцы, подготовленные для масс-спектрометрии, были получены в тефлоновых сосудах, то есть фталаты не являются примесями, внесёнными в пробы в ходе экспериментов.



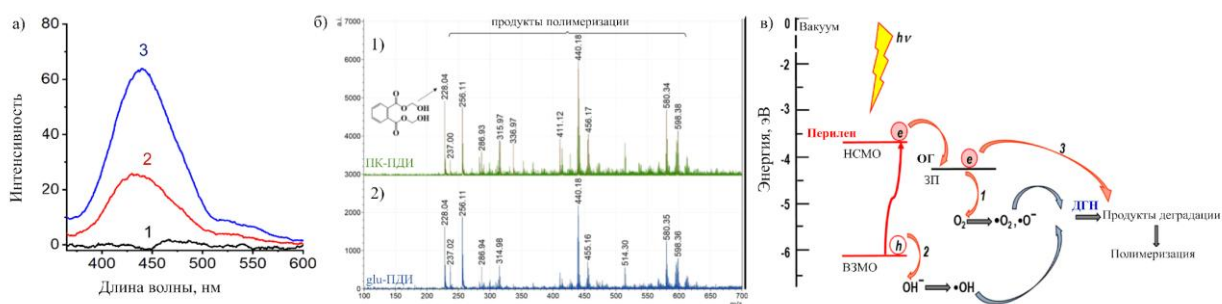
**Рис. 37.** ЭСП фотодеструкции ДГН в водном растворе в присутствии композитов ОГ/ПК-ПДИ (а) и ОГ/glu-ПДИ (б) при  $\lambda > 410$  нм, а также соответствующие кинетические кривые для гибридных материалов ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/glu-ПДИ (в, 1) и ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПК-ПДИ (в, 2) (рассчитанные по полосе при  $\lambda = 257$  нм) и композитов ОГ/glu-ПДИ (г, 1) и ОГ/ПК-ПДИ (г, 2) (рассчитанные по полосе при  $\lambda = 423$  нм). Концентрация ДГН составляла  $10^{-5}$  М.

Константы скорости реакции были рассчитаны как по приросту снижения интенсивности полосы ДГН при 222 нм (Рис. 36в, г), так и по росту полосы юглона при 423 нм (Рис. 37в, г). Относительная конверсия красителя в течение 60 минут в присутствии гибридов ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПК-ПДИ и ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/glu-ПДИ достигла 63 и 57 % соответственно. Константы скорости, рассчитанные по снижению концентрации субстрата, составили  $1,9 \times 10^{-3}$  и  $6 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup> для контрольных образцов ОГ/ПК-ПДИ и ОГ/glu-ПДИ соответственно. Для гибридов ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/glu-ПДИ и ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПК-ПДИ константы скорости составили  $2,9 \times 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> и  $3,3 \times 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> соответственно. Полученные значения для гибридных материалов сопоставимы с данными, приведёнными для других высокоактивных материалов на основе ОГ, обладающих фотокаталитическими свойствами [237]. Эти результаты свидетельствуют о том, что связывание посредством ароматического стекинга не может обеспечить столь же эффективные взаимодействия между ОГ и хромофорами, как координационные связи в ион-связанных гибридных материалах.

Тем не менее, определённое воспроизводимо измеряемое различие в эффективности между ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/glu-ПДИ и ОГ/Zn(OAc)<sub>2</sub>/ПК-ПДИ,

несмотря на схожую массовую нагрузку хромофоров в этих материалах, указывает на то, что морфология гетерогенных катализаторов, а также доступность их поверхности для субстрата является одним из ключевых факторов, определяющих их функциональное поведение. Открытая гелеобразная структура фотокатализаторов на основе ПК-ПДИ более благоприятна для поверхностно-опосредованной фотокаталитической реакции, чем структура консолидированного губчатого материала на основе glu-ПДИ, фотокаталитическая активность которого определяется диффузионными ограничениями. Диффузия как исходного субстрата, так и продуктов его фотодеградации, очевидно, протекает менее быстро в консолидированной микропористой структуре по сравнению с открытой гелеобразной. Однако это различие может проявляться наиболее драматично именно для диффузии продуктов реакции.

Анализ фотокаталитических превращений ДГН методом MALDI-TOF масс-спектрометрии после проведения реакций в надосадочных растворах выявил пики различных фталатов, а также пики полимеризованных продуктов, что свидетельствует о сходстве пути реакции независимо от структуры гибридного фотокатализатора (Рис. 38 б). Данная химическая картина также схожа с той, которая ранее наблюдалась для этой реакции в присутствии порфириновых гибридных материалов [237]. Таким образом, фотоиндуцированные превращения ДГН, протекающие при участии гибридов, осуществлялись через окисление исходного соединения ДГН и последующее восстановление продуктов реакции.



**Рис. 38.** (а) Флуоресценция ( $\lambda_{\text{возб.}} = 312 \text{ нм}$ ) водного раствора терефталевой кислоты (ТФК) (1), образующего ТФК-ОН после облучения видимым светом в течение 15 мин в присутствии гибридного материала  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$  (2) и  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ-ПК}$  (3); (б) MALDI-TOF спектры водных растворов ДГН после реакции в присутствии гибридов  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$  (1) и  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ-ПК}$  (2); (в) предполагаемый механизм фотоиндуцированного разделения заряда в микропорах гибридов  $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ}$ . Для построения энергической диаграммы использованы литературные данные об уровнях ВЗМО/НСМО компонентов и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны.

Данный механизм основан на эффективном разделении зарядов между ОГ и производными ПДИ, поскольку восстановительное разрушение может происходить только путём прямого переноса фото-возбуждённых электронов от периленового ядра к подложке ОГ в сочетании с генерацией дырок на центрах ПДИ для образования гидроксильных радикалов. Формирование этих интермедиатов в водной среде в присутствии катализаторов на основе ПДИ было подтверждено методом фотолюминесцентных проб на активные интермедиаты с использованием терефталевой кислоты (ТФК) в качестве сенсорного агента на гидроксил-радикал. Раствор ТФК уравнивали с гибридными материалами в течение 12 ч для сорбции, после чего облучали в течение 15 мин. Интенсивное облучение в диапазоне 410–450 нм служит специфическим индикатором образования моногидрокситерефталат-иона вследствие взаимодействия с гидроксильными радикалами, выделяемыми фотокатализаторами (Рис. 38 а). Эмиссия ТФК заметно ниже в присутствии ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ по сравнению с ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ, что подтверждает доминирующую роль структуры фотокатализатора в процессе реакции фотодеструкции.

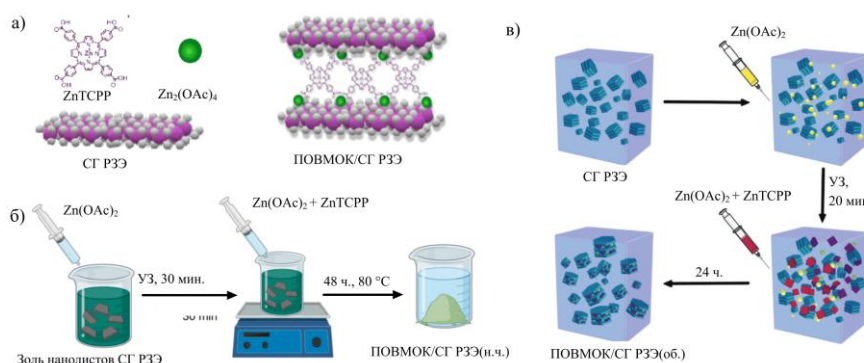
На Рис. 38в представлен предложенный механизм превращений ДГН на поверхности гибридных фотокатализаторов, предполагающий разделение фотоиндуцированного заряда на фотоактивных центрах ПДИ. Дырка взаимодействует с водой, образуя гидроксильные радикалы, которые, в свою очередь, вступают в реакцию с ДГН, формируя продукты деградации (Рис. 38в, процессы 1 и 2). Последующие превращения, включая полимеризацию, являются следствием синергии между ОГ, характеризующимся низким уровнем Ферми, и структурированными центрами ПДИ. По-видимому, в гибридной структуре подавляется рекомбинация электрон-дырочных пар, что обеспечивает высокую подвижность носителей заряда. Фотогенерированные электроны, перенесённые на лист ОГ, могут непосредственно реагировать с продуктами взаимодействия с гидроксильными радикалами (Рис. 38в, процесс 3) и инициировать их димеризацию и последующую полимеризацию.

Таким образом, традиционная сенсбилизация ОГ ароматическими хромофорами за счёт  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга приводит к относительной пассивации их фотокаталитической активности по сравнению с гибридами, полученными путём нековалентной самосборки за счёт координационных связей. Метод позволяет использовать полиароматические хромофоры различного строения для получения таких гибридных структур. Тем не менее различие скоростей фотодеструкции для супрамолекулярных гибридов указывает на ключевую роль молекулярной структуры хромофора, определяющих их конечную

морфологию и, как следствие, их функциональное поведение. В изученной паре гибридов более эффективным фотокатализатором выступает ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ с гелеобразной морфологией с развитой доступной поверхностью, в то время как гибрид на основе глутаминового производного, образующий отдельные компактные микрочастицы, проявляет меньшую активность.

### 3.4. Гибриды-биомиметики ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы

Дальнейший этап работы посвящен развитию метода нековалентной самосборки гибридов с использованием органических хромофоров на двумерных и квазидвумерных низкоразмерных частицах с графеноподобным строением, сходным со строением ОГ. Получение поверхностно-организованных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) на основе тетракарбоксифенилпорфирина цинка и металлокластеров  $Zn_2(OAc)_4$  на полярных матрицах СГ РЗЭ (Рис. 39, а) на низкоразмерных частицах СГ РЗЭ<sub>(н.ч.)</sub> было реализовано с помощью нековалентной самосборки в объеме водной дисперсии (Рис. 39, б) и путем анионообменной интеркаляции в частицы в микронизированного СГ РЗЭ<sub>(об.)</sub> (Рис. 39, в)



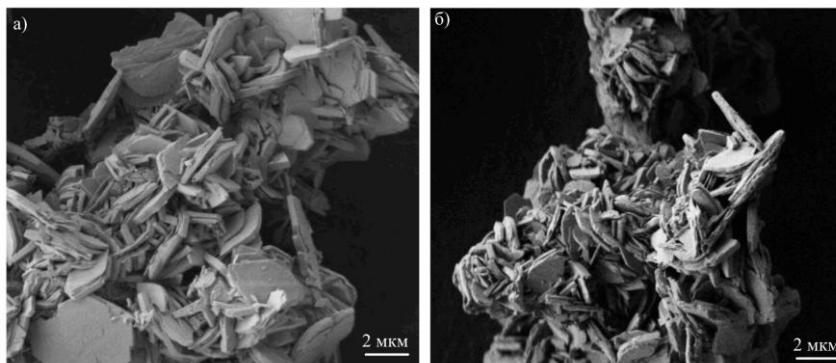
**Рис. 39.** Схема компонентов гибрида ПОВМОК/СГ РЗЭ (а) и схемы синтетического протокола формирования гибрида на основе низкоразмерной (б) и объемной матрицы СГ РЗЭ (в).

#### 3.4.1. Получение гибрида-биомиметика ПОВМОК/СГ РЗЭ<sub>(об.)</sub> в частицах микронизированной объемной матрицы путем

Синтез гибрида ПОВМОК/СГ Еи<sub>(об.)</sub> проводили по двухстадийному протоколу анионного обмена, в котором предварительная интеркаляция координационных кластеров  $Zn_2(OAc)_4$  обеспечивает расширение межслоевого пространства и направленное формирование ПОВМОК, предотвращая выделение объемной фазы  $ZnTCPP$ . После промывки

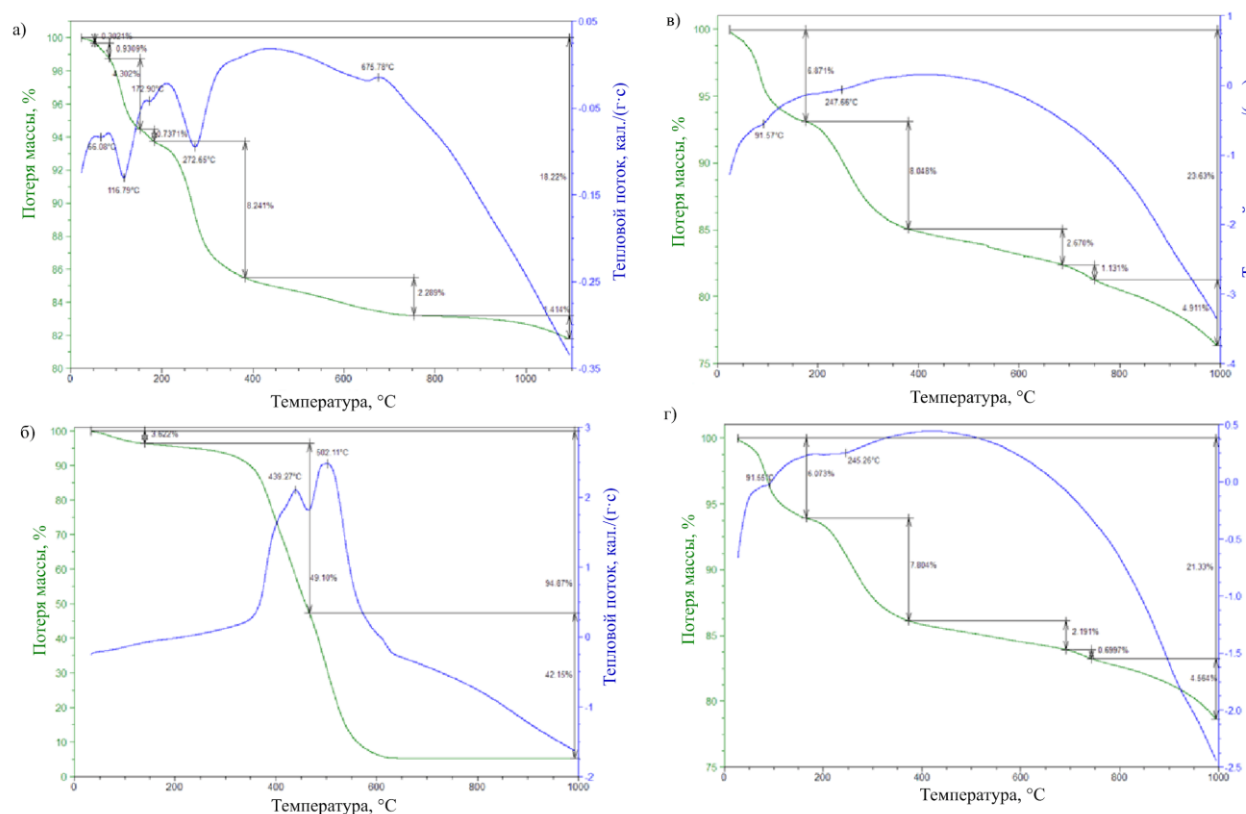
метанолом для удаления избытка ацетата цинка полученный гибридный продукт ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> приобрёл светло-пурпурную окраску вследствие интеркаляции порфирина.

СЭМ-исследование порошка ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> (Рис. 40 б) показало, что полученный гибридный материал обладает морфологией, схожей с морфологией чистого СГ Eu (Рис. 40 а). Состав



**Рис. 40.** СЭМ-микроизображения СГ Eu (1) и гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>.

ТГА-анализ интеркалированного СГ Eu подтвердил формирование гибридного материала ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> (Рис. 41). Если ТГА-кривые чистых ZnTCPP и СГ Eu демонстрировали резкие пики (Рис. 41 а, б), отражающие их кристаллическую структуру, то кривые, зарегистрированные для порошков ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> (Рис. 41 в, г), имели более плавную форму без чётко выраженных переходов. Вследствие перекрытия пиков ZnTCPP и СГ Eu (200 и 600 °С соответственно) практически невозможно рассчитать соотношение компонентов непосредственно по площадям соответствующих пиков. Вместо этого было рассчитано количество интеркалированного ПОВМОК по суммарным потерям массы чистого СГ Eu, порфирина ZnTCPP и гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>. Если предположить, что СГ Eu в материале ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> сохраняет свой состав, то потерю компонентов ПОВМОК можно рассчитать как разность между потерей массы СГ Eu и потерей массы гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>. Соотнеся это значение с потерей массы чистого ZnTCPP, можно приблизительно рассчитать количество интеркалированного материала в матрице СГ Eu. Согласно этим расчётам, относительное количество интеркалированных компонентов ПОВМОК варьировалось от 4,55 до 9,98 % в зависимости от концентрации порфирина в интеркаляционной смеси. В дальнейшем, для ясности изложения, это различие будет обозначаться как низко- и высокоинтеркалированные гибридные материалы соответственно.



**Рис. 41.** Кривые ТГА/ДСК для СГ Eu (а), ZnTCPP (б) и гибридов POVМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> с низким (в) и высоким (г) содержанием порфирина.

Для оценки изменений состава гибридного материала, индуцированных интеркаляцией, был применён метод РСМА (Таблица 1, Таблица 2). Определённое методом РСМА соотношение С/Еu в гибридах POVМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> (0,33–0,34) оказалось существенно ниже, чем в чистом СГ Eu (0,5), что указывает на снижение содержания ионов СГ<sup>-</sup> в слоистой матрице вследствие анионного обмена в процессе интеркаляции. Анализ выявил присутствие как Zn, так и С в гибридах POVМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>. Соотношение С:Eu в гибридных порошках изменялось от 2:1 до 4:1 при увеличении концентрации порфирина в интеркаляционной смеси с  $5 \times 10^{-6}$  моль/л (Таблица 1) до  $5 \times 10^{-5}$  моль/л (Таблица 2). Это изменение количества интеркалированного углерода является прямым свидетельством эффективной интеркаляции порфирина в межслоевое пространство СГ Eu, зависящей от концентрации.

**Таблица 1.** Данные элементного состава по методу РСМА для низкоинтеркалированного гибрида POVМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>

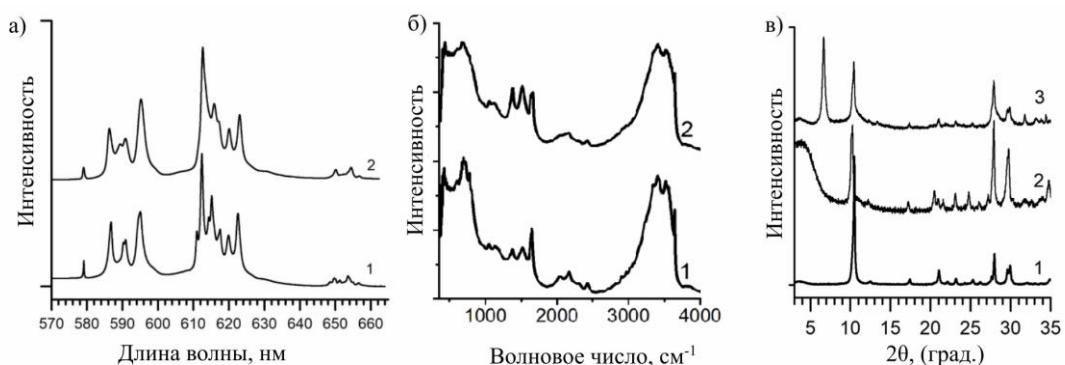
| № | С     | О     | Cl   | Zn   | Eu    |
|---|-------|-------|------|------|-------|
| 1 | 20,62 | 56,16 | 5,66 | 0,21 | 16,88 |
| 2 | 47,84 | 39,54 | 3,13 | 0,11 | 9,11  |
| 3 | 28,21 | 52,11 | 5,01 | 0,11 | 14,15 |

|                      |              |              |             |             |              |
|----------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 4                    | 27,58        | 52,02        | 4,99        | 0,14        | 14,88        |
| 5                    | 20,57        | 56,69        | 5,81        | 0,13        | 16,39        |
| <i>Среднее</i>       | <i>28,96</i> | <i>51,30</i> | <i>4,92</i> | <i>0,14</i> | <i>14,28</i> |
| Станд.<br>отклонение | 11,17        | 6,93         | 1,07        | 0,04        | 3,10         |

**Таблица 2.** Данные элементного состава по методу РСМА для высокоинтеркалированного гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>

| №                    | C            | O            | Cl          | Zn          | Eu           |
|----------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 1                    | 44,64        | 41,46        | 3,38        | 0,07        | 10,16        |
| 2                    | 46,81        | 39,97        | 3,20        | 0,03        | 9,75         |
| 3                    | 33,49        | 47,69        | 4,54        | 0,08        | 13,92        |
| 4                    | 30,23        | 50,27        | 4,87        | 0,11        | 14,16        |
| 5                    | 45,59        | 401,12       | 3,45        | 0,07        | 10,54        |
| <i>Среднее</i>       | <i>40,15</i> | <i>43,90</i> | <i>3,89</i> | <i>0,07</i> | <i>11,71</i> |
| Станд.<br>отклонение | 7,69         | 4,76         | 0,76        | 0,03        | 2,15         |

Для понимания взаимодействий между интеркалированными компонентами ПОВМОК и слоистой матрицей был использован метод флуоресцентной спектроскопии. Сравнение полос люминесценции Eu<sup>3+</sup> в гибриде гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> (Рис. 42 а, 2) с таковыми в исходной матрице (Рис. 42 а, 1) выявило появление отчётливого плеча при переходе <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (максимум при 579,0 нм, плечо при 579,6 нм соответственно). В совокупности с большим числом компонент в других переходах <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>j</sub> эти изменения свидетельствуют о формировании различных центров Eu<sup>3+</sup>. Более того, все переходы <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>j</sub> продемонстрировали значительное уширение, указывающее как на малый размер полученных кристаллитов, так и на определённое разупорядочение в окружении ионов Eu<sup>3+</sup> вследствие анионного обмена в межслоевом пространстве СГ Eu. Данные ИК-спектроскопии также указывают на взаимодействия между компонентами в гибриде ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> (Рис. 42 б).

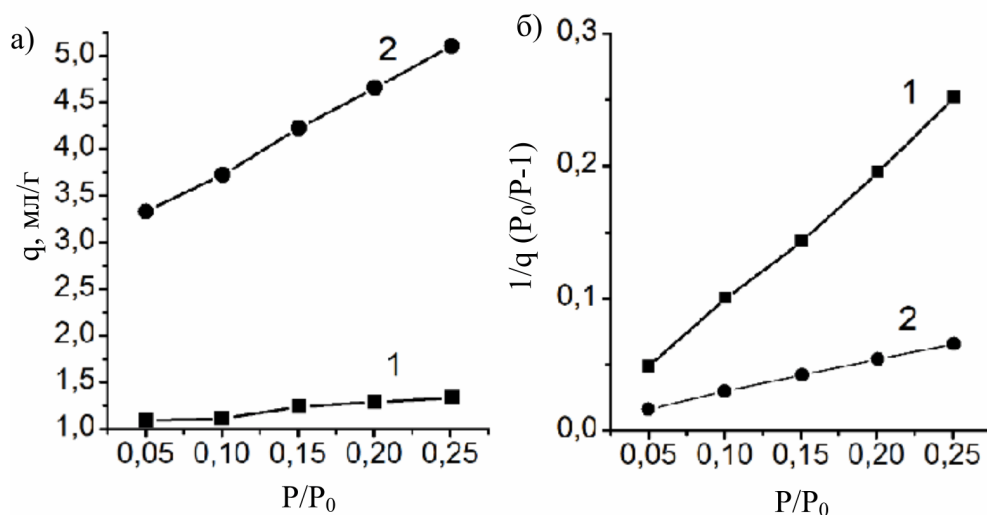


**Рис. 42.** (а) Спектры люминесценции (1) неинтеркалированного СГ Eu и (2) гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>. (б) ИК-спектры (1) неинтеркалированного СГ Eu и (2) гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>. (в) Рентгенограммы объемного СГ Eu (1), СГ Eu, интеркалированного Zn(OAc)<sub>2</sub> (2) и гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>.

Дифрактограммы были зарегистрированы для исходной матрицы СГ Eu, для матрицы после интеркаляции Zn(OAc)<sub>2</sub> и для конечной дисперсии ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> (Рис. 42, кривые 1, 2 и 3 соответственно). Дифрактограмма матрицы СГ Eu, синтезированной в данной работе, соответствует известной структуре этого материала [241] ( $a = 12,93 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,33 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,44 \text{ \AA}$ ; пространственная группа  $P2_12_12_1$ ). Дифрактограмма, полученная для СГ Eu, обработанного Zn(OAc)<sub>2</sub>, демонстрирует лишь незначительные изменения межслоевого расстояния и следы остаточного ацетата цинка (Рис. 42, кривая 2). Дифрактограммы полученных материалов демонстрирует изменение структуры частиц СГ Eu, обусловленное интеркаляцией. Некоторые выводы можно сделать путём сравнительного анализа рентгеновских данных (Рис. 2, кривые 1 и 3). Дифракция СГ Eu хорошо разрешается на дифрактограмме гибридной структуры и демонстрирует лишь незначительные изменения, соответствующие небольшому уменьшению размера кристаллитов, рассчитанному по формуле Шеррера. Однако на дифрактограмме появился новый отчётливый пик при  $6,65^\circ$  ( $13,26 \text{ \AA}$ ) и слабый пик при  $6,6 \text{ \AA}$  ( $\approx 13,26/2$ ), что свидетельствует о присутствии введённых молекул. Тем не менее, дифракционная картина гибридной структуры и картина для чистого ZnTCPP различаются. Это различие не согласуется с кристаллографическими размерами молекулы ZnTCPP ( $19 \text{ \AA}$ ) [242], что исключает возможность простого механического смешения ZnTCPP и СГ Eu в итоговом продукте. Таким образом, гибридный материал представляет собой смесь интеркалированного СГ Eu с определённым количеством исходной матрицы. Рефлексы семейства  $(00l)$ , указывающие на наклонную упаковку молекул ZnTCPP в сочетании с хорошо сохранённой структурой СГ Eu, позволяют предположить, что гибридная фаза образована молекулами порфирина, уложенными с небольшим наклоном между слоями СДГ

посредством координации с кластерами ацетата цинка, адсорбированными во внутреннем пространстве СГ Eu. Данная структура соответствует однослойному ПОВМОК на основе ZnTCPP, собранному посредством координации порфириновых линкеров с металлическими кластерами ацетата цинка [17].

Результаты адсорбции азота по методу БЭТ в гибридном материале МОК/СГ Eu подтвердили формирование структуры ПОВМОК за счёт значительного увеличения удельной поверхности (с 4 до 17 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>), что свидетельствует об образовании внутренних пор вследствие присутствия кластеров ПОВМОК в межслоевом пространстве СГ Eu (табл. S4, вспомогательная информация и рис. S7, вспомогательная информация).

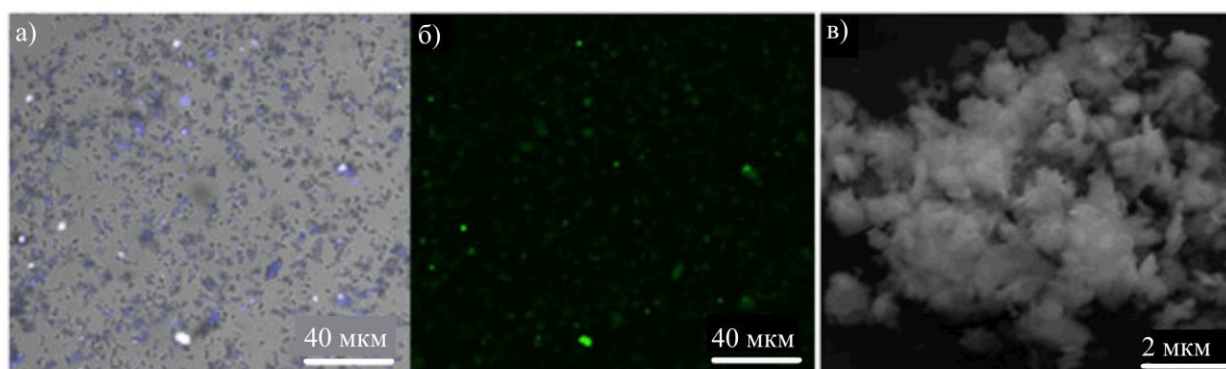


**Рис. 43.** (а) Графики адсорбции и (б) анализа по методу БЭТ для (1) СГ Eu и (2) гибридного материала ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>.

Важно отметить, что двухстадийный протокол формирования гибридной структуры имеет принципиальное значение для успешной интеркаляции порфирина в слоистую матрицу. При попытке интегрировать ZnTCPP с СГ Eu без добавления соли цинка или непосредственно из смеси ZnTCPP/Zn(OAc)<sub>2</sub> приводили к адсорбции линкеров на внешней поверхности частиц СГ Eu, а не в межслоевом пространстве. Полученные материалы оказывались нестабильными в реакционной среде. Таким образом, интеркаляция ацетата цинка в качестве первого этапа является ключевым условием для обеспечения проницаемости матрицы для крупных молекул линкеров.

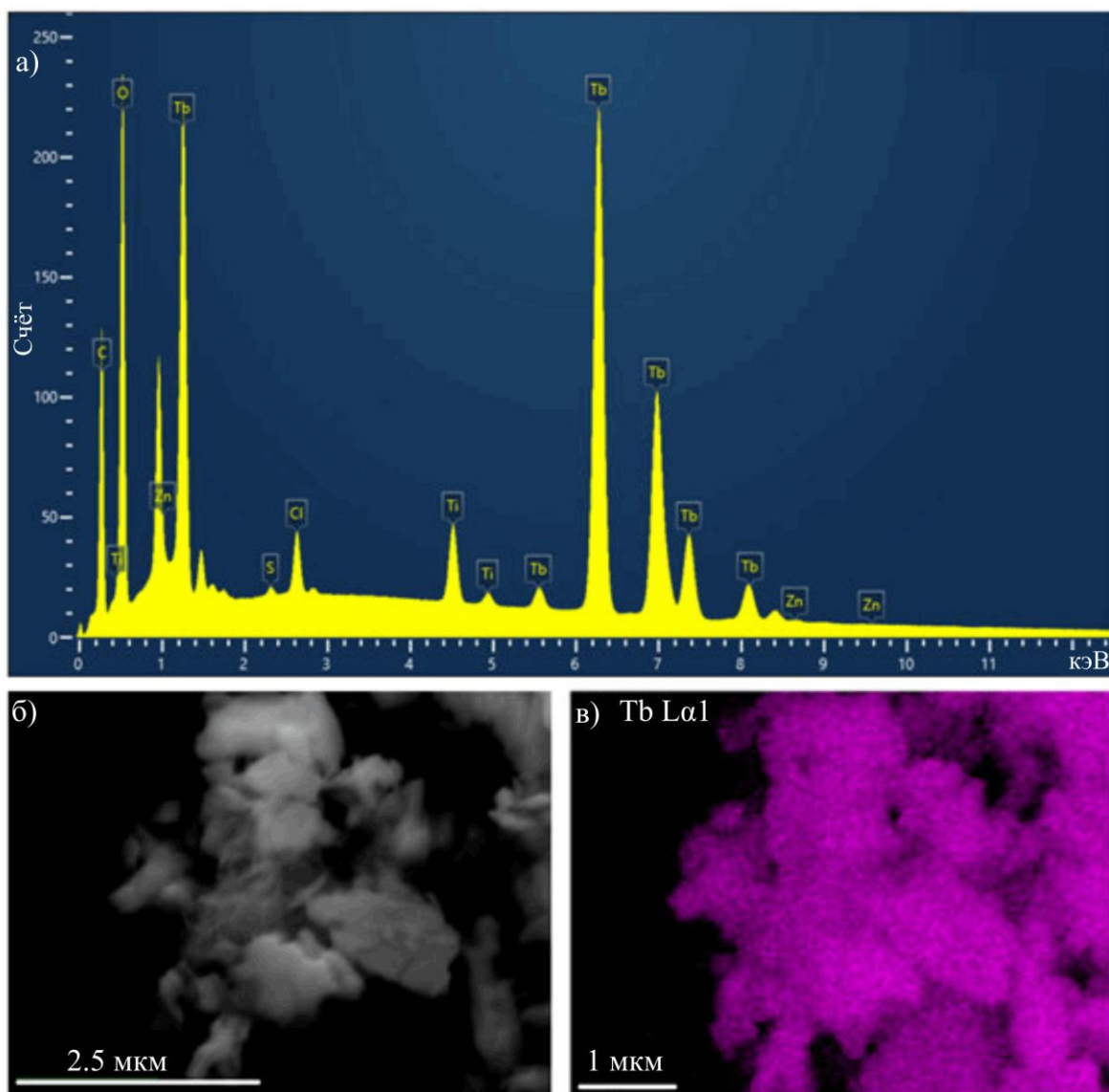
### 3.4.2. Получение гибрида-биомиметика ПОВМОК/СГ РЗЭ<sub>(н.ч.)</sub> на низкоразмерной дисперсной матрице

Сходный двухстадийный протокол был использован для формирования структуры порфиринового ПОВМОК на поверхности предварительно полученных однослойных наночастиц СГ Тб с образованием гибридной структуры ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub>. Конфокальная люминесцентная микроскопия (Рис. 44а, б) показывает равномерное распределение ПОВМОК по поверхности гибрида, причём более яркие области указывают на повышенную концентрацию порфирина (Рис. 44 б). Метод СЭМ (Рис. 44 в) выявил нерегулярные пластинчатые агрегаты размером менее одного микрометра.



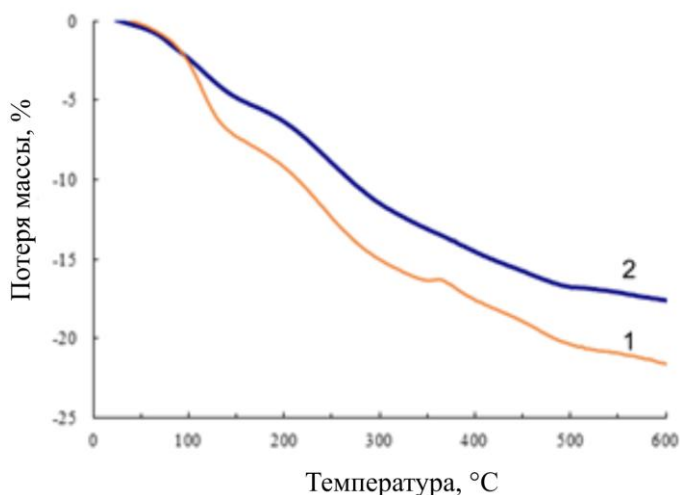
**Рис. 44.** (а) Оптическое и (б) люминесцентное ( $\lambda = 520$  нм) изображения ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub>. (в) СЭМ-изображение гибрида ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub>.

Молярное соотношение Zn:Tb, рассчитанное по результатам элементного анализа методом РСМА (Рис. 45) составляет 1:180, что составляет около 66 % от расчётной нагрузки.



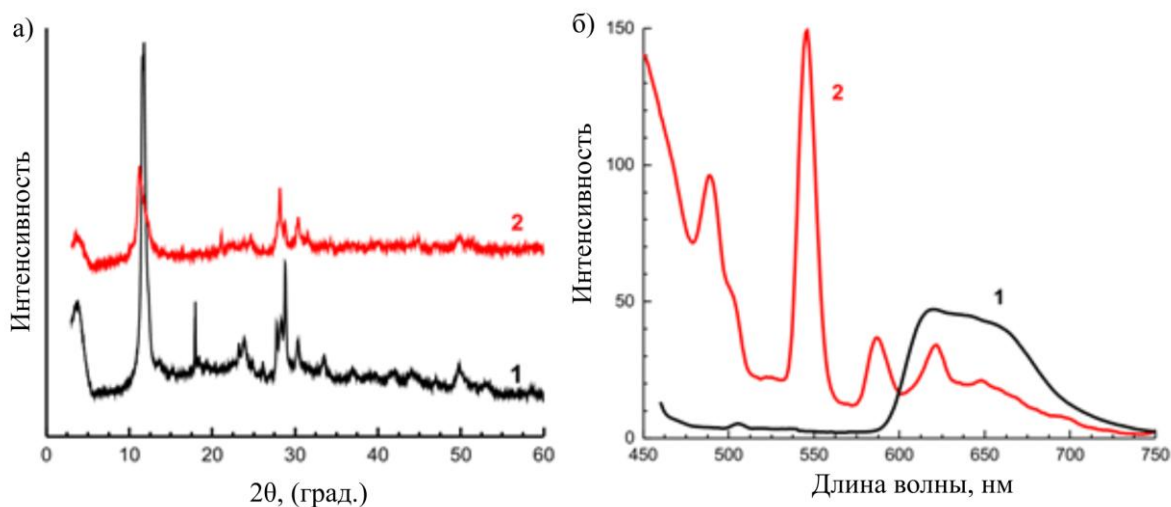
**Рис. 45.** РСМА-спектр гибрида POVМОК/СГ Tb(н.ч.) и соответствующая карта распределения элемента Tb.

ТГА (Рис. 46) подтверждает чистоту гибрида POVМОК/СГ Tb(н.ч.). Потеря массы происходит в две стадии: удаление физически адсорбированной воды при температурах до 200 °С, за которым следует удаление хемосорбированной воды в интервале 200–400 °С. Меньшая потеря массы на кривой 2, вероятно, отражает медленное разложение органического компонента POVМОК в атмосфере аргона.



**Рис. 46.** Термогравиметрические кривые гибрида ПОВМОК/СГ Ть(н.ч.) (1) и наноллистов СГ Ть (2).

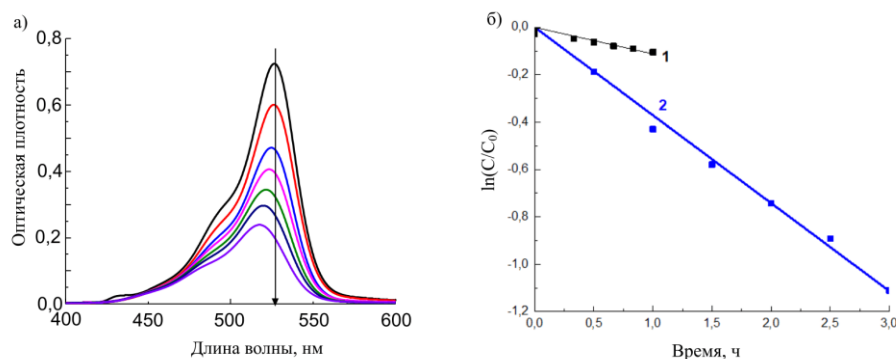
Рентгеновская дифракция подтверждает формирование гибрида ПОВМОК/СГ Ть<sub>(н.ч.)</sub> (Рис. 47 а). В дифрактограмме гибрида появляются новые пики при малых углах, характерные для структуры ПОВМОК. Сравнительный анализ рентгеновской дифракции полученных гибридов позволил подтвердить совпадение упаковки ПОВМОК на поверхности планарных наночастиц СГ Ть, MoS<sub>2</sub> и ОГ [237]. Этот результат позволяет сделать вывод об универсальном характере самосборки гибридов данного типа, в которых строение ПОВМОК определяется строением якорного слоя ацетата цинка и не зависит напрямую от химической природы наночастиц. Флуоресцентная спектроскопия (Рис. 47 б) показывает, что гибрид сохраняет люминесценцию обоих компонентов: при возбуждении на длине волны 250 нм наблюдается флуоресценция СГ Ть, а при возбуждении на 440 нм — флуоресценция ZnTCPP.



**Рис. 47.** (а) Рентгенограммы расщепленных наноллистов СГ Тб (1) и гибрида ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub> (2). (б) Спектры фотолюминесценции дисперсий гибрида ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub>: возбуждение при 440 нм (1) и 250 нм (2).

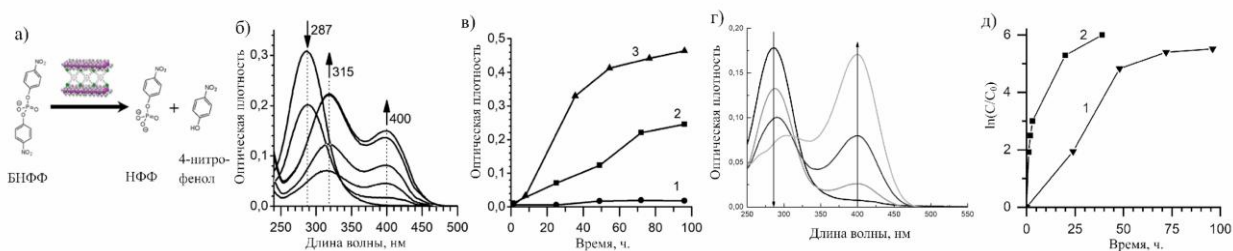
### 3.4.3. Изучение биомиметической и фотокаталитической активности гибридов ПОВМОК/СГ РЗЭ

Оба полученных гибрида были исследованы в качестве возможных фотокатализаторов для деструкции органических соединений, а также биомиметических катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах макроциклических хромофоров. В отличие от объемного интеркалированного ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub>, непрозрачного в оптическом диапазоне, гибрид ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub> проявляет фотокаталитическую активность в реакции фотодеструкции родамина 6G (Рис. 48), что свидетельствует об оптической прозрачности низкоразмерной матрицы, обеспечивающей возможность фотовозбуждения порфирина.



**Рис. 48.** (а) ЭСП водного раствора родамина 6G в процессе реакции фотодеструкции в присутствии гибрида ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub> при облучении видимым светом ( $\lambda > 450$  нм). (б) Кинетические кривые реакции фотодеструкции чистого родамина 6G (1) и в присутствии гибрида ПОВМОК/СГ Тб<sub>(н.ч.)</sub> (2).

Биомиметические свойства полученных гибридов были исследованы в модельной реакции кислого гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата (БНФФ), протекающей под действием фосфатаз или их искусственных аналогов с образованием нитрофенилфосфата (НФФ) и 4-нитрофенола (Рис. 49, а). Кинетику протекающей реакции определяли спектрофотометрически (Рис. 49, б-д). Реакция протекает в водных растворах в кислых условиях при  $\text{pH } 2,7 \pm 0,05$  в статической ячейке без перемешивания. Субстрат БНФФ остаётся стабильным и не подвергается спонтанному гидролизу в течение как минимум десяти недель при данном значении pH.



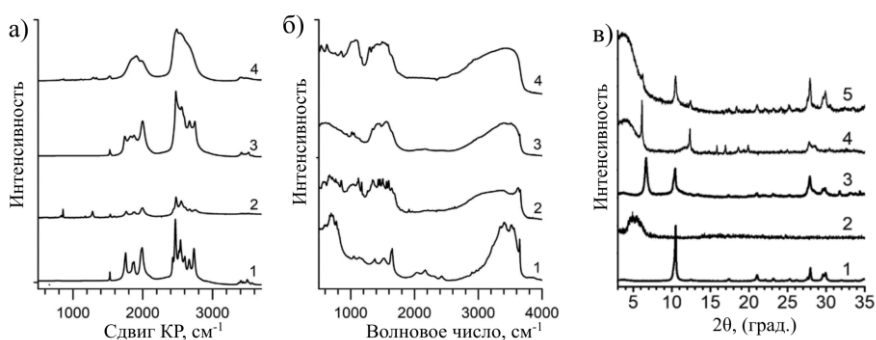
**Рис. 49.** (а) Схема реакции каталитического гидролиза БНФФ; (б-в) ЭСП (б) и кинетические кривые (в) гидролиза БНФФ в присутствии СГ Eu (1) и гибрида ПОВМОК/СГ Eu(об.) с содержанием ZnTCPP 4% (2) и 10% (3) масс./масс. (г-д) ЭСП (г) и кинетическая кривая гидролиза БНФФ в присутствии гибрида ПОВМОК/СГ Tb(н.ч.) (д, кривая 2); кинетическая кривая гидролиза БНФФ в присутствии гибрида ПОВМОК/СГ Eu(об.) (д, кривая 1).

Контрольный объёмный ZnTCPP-МОК неустойчив и быстро распадается в кислой среде, проявляя низкую каталитическую активность. В отличие от него, как матрица СГ Eu, так и гибридные материалы ПОВМОК/СГ РЗЭ снижали оптическую плотность БНФФ. Однако исходная матрица СГ Eu проявляла слабую каталитическую активность, удерживая продукты реакции, о чем свидетельствует слабая кинетика реакции (Рис. 38 в, кривая 1). Значимую активность проявляли только гибриды ПОВМОК/СГ РЗЭ. Характеристическая полоса исходного соединения БНФФ при 287 нм снижалась, тогда как две полосы продуктов — нитрофенилфосфата НФФ и 4-нитрофенола — прогрессивно возрастали при 315 и 400 нм соответственно [243]. Максимальная конверсия БНФФ, определённая по УФ-видимому поглощению продукта НФФ в состоянии равновесия, оказалась более чем на два порядка выше для раствора с гибридными материалами ПОВМОК/СГ Eu(об.) по сравнению с системой, содержащей матрицу СГ Eu (Рис. 49 в). Наиболее важным аспектом кинетики реакции, катализируемой гибридом, является зависимость скорости реакции от количества ZnTCPP, интеркалированного в слоистую матрицу (Рис. 49 в, кривые 2 и 3). Эта зависимость подразумевает, что каталитическая активность материала ПОВМОК/СГ Eu(об.) является следствием интеркаляции компонентов ПОВМОК в слоистый гидроксид.

Ключевым различием в каталитическом поведении наноразмерного гибрида ПОВМОК/СГ Tb(н.ч.) является 2.5-кратное увеличение скорости реакции и полная конверсия промежуточного моноэфира в 4-нитрофенол за 48 ч (Рис. 49, г-д), тогда как объёмный аналог достигает равновесного состояния между промежуточным и конечным продуктами реакции лишь через 96 ч (Рис. 49, б). Это различие обусловлено большей доступностью каталитических центров в гибридной структуре на основе низкоразмерной матрицы. В то же

время, попытка применения аналогичных гибридов с ПОВМОК на поверхности матрицы, не содержащей РЗЭ (ПОВМОК/MoS<sub>2</sub>) не привела к успешному протеканию реакции биомиметического гидролиза, что свидетельствует не только о влиянии морфологии, но и о ключевой роли самой химической природы неорганической матрицы. Катионы РЗЭ<sup>3+</sup>, по-видимому, выступают в роли со-катализаторов для цинковых металлокомплексов в процессе биомиметического дефосфорилирования.

Для понимания происхождения каталитической активности гибрида ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> мы оценили химические изменения в порошках катализатора после реакции, используя комбинацию методов ИК-Фурье, рамановской и люминесцентной спектроскопии. Дальнейшее уширение и слияние характерных полос Eu<sup>3+</sup> в спектре гибридного материала ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> свидетельствует о существенных изменениях в его координационной сфере (Рис. 50 а, кривые 3 и 4). К сожалению, их трудно проанализировать с точки зрения симметрии из-за присутствия нескольких центров Eu<sup>3+</sup>, на что указывает расщепление перехода <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>. Спектр матрицы, свободной от ПОВМОК, демонстрирует две важные особенности, отсутствующие в спектре гибрида. Во-первых, несколько отчётливых полос, характерных для 4-нитрофенола (800–1600 см<sup>-1</sup>), свидетельствуют о его присутствии в порошке матрицы (Рис. 50 а, кривые 1 и 2). Во-вторых, фотолюминесценция европия в матрице частично тушилась после реакции. Эти наблюдения подразумевают, что взаимодействия между центрами европия и БНФФ и/или его продуктами существенно различаются в матрице и в гибриде.

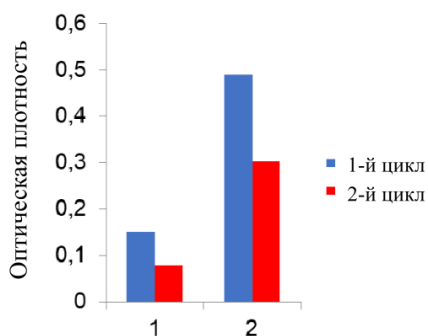


**Рис. 50.** КР (а) и ИК (б) спектры СГ Eu (1, 2) и ПОВМОК/СГ Eu (3, 4), зарегистрированные до (1, 3) и после (2, 4) реакции с БНФФ. (в) Рентгенограммы, зарегистрированные до (1, 3) и после реакции с БНФФ (2, 4, 5) для СГ Eu (1 и 2), гибрида ПОВМОК/СГ Eu (4%) (3 и 4) и гибрида ПОВМОК/СГ Eu (10%) (5).

Результаты ИК-Фурье измерений (Рис. 50 б) дополняют данные КР-спектроскопии. Оба катализатора продемонстрировали существенные изменения в спектрах после завершения реакции. Полосы в диапазоне 700–

1500  $\text{cm}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям нитрогруппы, появились как в спектре матрицы, так и в спектре гибрида. Широкая полоса с максимумом при 1000  $\text{cm}^{-1}$  может указывать на присутствие фосфатных соединений, тогда как пики в диапазоне 600–700  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к нитрогруппе в гибриде. Таким образом, данные ИК-Фурье свидетельствуют о взаимодействиях исследуемых материалов с реакционноспособными соединениями, адсорбированными и/или превращёнными в данных порошках при контакте с растворами БНФФ.

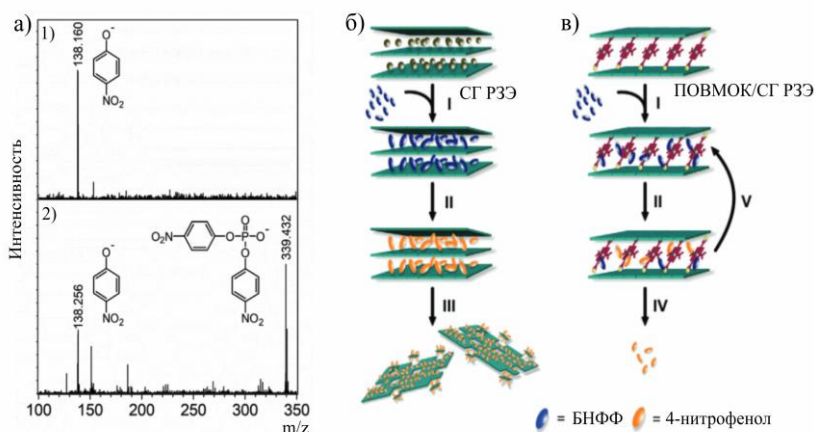
Поскольку реакция может индуцировать определённые структурные изменения исследуемых материалов, мы также применили структурный анализ. Дифрактограмма порошка матрицы СГ Eu после реакции показывает, что слоистый материал утратил свою кристаллическую структуру (Рис. 50 в, кривые 1 и 2). Данный аморфный порошок не проявлял каталитической активности во втором цикле реакции гидролиза в свежем растворе БНФФ, что свидетельствует о нестабильности матрицы, свободной от ПОВМОК, в присутствии БНФФ и продуктов реакции. В отличие от неинтеркалированного СГ Eu, гибриды ПОВМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> оставались кристаллическими после нескольких последовательных серий гидролиза БНФФ (Рис. 50 в, кривые 4 и 5), хотя в ходе первого запуска реакции они претерпели превращение из порошкообразной дисперсии отдельных частиц в единый консолидированный кусок твёрдого материала. Наиболее существенные изменения в дифрактограммах наблюдались после первого запуска реакции в низкоинтеркалированном гибридном материале. Этот процесс привёл к удалению остаточного СГ Eu с формированием хорошо определённого другого политипа [244] гибрида с несколько большим межслоевым расстоянием (14,45 Å) и хорошо развитой серией рефлексов (00 $\ell$ ) (Рис. 50 в, кривая 4). Во втором цикле каталитическая активность низкоинтеркалированного гибрида относительно снизилась в два раза по сравнению со свежеприготовленным гибридом, а затем стабилизировалась (Рис. 51). Высоконагруженный гибрид продемонстрировал лучшую стабильность, что проявилось в лишь незначительных изменениях исходной дифрактограммы после первого каталитического цикла. Относительная потеря каталитической активности после первого запуска также оказалась меньше, чем для низкоинтеркалированного гибрида (Рис. 51).



**Рис. 51.** Каталитическая активность гибрида ПОВМОК/СГ  $\text{Eu}_{(об.)}$ , измеренная по максимальному поглощению 4-нитрофенола в первом (синий столбец) и втором (красный столбец) циклах гидролиза БНФФ для (1) низкоинтеркалированного и (2) высокоинтеркалированного гибридного материала ПОВМОК/СГ  $\text{Eu}_{(об.)}$

Результаты показывают, что функциональная активность материалов на основе СГ  $\text{Eu}$  коррелирует с их структурной стабильностью в агрессивных средах. Поскольку существует взаимосвязь между данной стабилизацией слоистой матрицы и количеством порфирина в СГ  $\text{Eu}$ , стабилизирующий эффект является следствием координационных взаимодействий между матрицей и интеркалируемыми компонентами, упорядоченными в кластеры ПОВМОК в ограниченном межслоевом пространстве.

MALDI-TOF масс-спектр СГ  $\text{Eu}$  после реакции демонстрирует наиболее интенсивный сигнал аниона 4-нитрофенола (138,2 Да; расчётное значение 138,02 Да), тогда как сигналы анионов БНФФ не были обнаружены (Рис. 52 а, спектр 1). Этот результат подтверждает удержание продуктов реакции в чистой матрице СГ  $\text{Eu}$ , поскольку в спектрах растворов после реакции в присутствии СГ  $\text{Eu}$  концентрация продуктов крайне низка (Рис. 49, в). Масс-спектры гибрида показали совершенно иную картину состава катализатора после реакции. После завершения катализируемой реакции масс-спектры гибрида ПОВМОК/СГ  $\text{Eu}_{(об.)}$  демонстрируют ряд пиков (Рис. 52 а, спектр 2). Среди них чётко разрешены пики, соответствующие анионам БНФФ и 4-нитрофенола: 339,4 Да для БНФФ (расчётное значение 339,0 Да) и 138,2 Да для 4-нитрофенола (расчётное значение 138,02 Да). Таким образом, как исходное соединение, так и продукт реакции находятся в адсорбционном равновесии с поверхностью гибрида ПОВМОК/СГ  $\text{Eu}_{(об.)}$ . Эти наблюдения подтверждают, что механизмы взаимодействия БНФФ и его продуктов с матрицей СГ  $\text{Eu}$  и гибридом ПОВМОК/СГ  $\text{Eu}_{(об.)}$  различаются.



**Рис. 52.** (а) MALDI-TOF спектры СГ Eu (1) и гибрида POVМОК/СГ Eu (2) после реакции с БНФФ. (б-в) Схематическое изображение механизмов гидролиза БНФФ в СГ Eu (б) и в гибриде POVМОК/СГ Eu (в).

На основании полученных результатов мы предложили механизмы гидролиза БНФФ в слоистых материалах на основе СГ Eu (Рис. 52 б). Ключевое различие между этими двумя системами заключается в их структурной стабильности в растворе БНФФ. Хотя матрица СГ Eu сама проявляет каталитическую активность благодаря координационным свойствам европия, каталитический процесс приводит к полному разрушению слоистой структуры вследствие отравления катализатора продуктом реакции. После координации с металлическим центром  $\text{Eu}^{3+}$  БНФФ быстро диссоциирует из-за нуклеофильной атаки гидроксид-ионами. Данные взаимодействия приводят к образованию 4-нитрофенола, который может связываться с  $\text{Eu}^{3+}$ , замещая гидроксильные группы в координационной сфере (Рис. 52 б, I и II). Этот процесс вызывает формирование комплексов Eu/4-нитрофенол, что приводит к немедленному разрушению твёрдой матрицы (Рис. 52 б, III). Каталитическая активность СГ Eu, таким образом, непрерывно снижается в ходе реакции до тех пор, пока весь адсорбированный субстрат БНФФ не будет полностью конвертирован. Поскольку исходное соединение не может прочно закрепиться на твёрдой матрице, оно легко удаляется из порошка СГ Eu при промывке. Следовательно, такое выщелачивание затрудняет обнаружение БНФФ в системе даже с помощью высокочувствительного метода MALDI-TOF.

В отличие от чистого СГ Eu, гибрид POVМОК/СГ Eu<sub>(об.)</sub> оставался стабильным в ходе каталитического процесса. Присутствие как исходного соединения, так и продукта в порошке гибрида после реакции свидетельствует о том, что и БНФФ, и 4-нитрофенол связаны с компонентом POVМОК. В сочетании с упомянутым выше различием в кинетике реакций в данных системах сравнительная стабильность гибридных катализаторов может

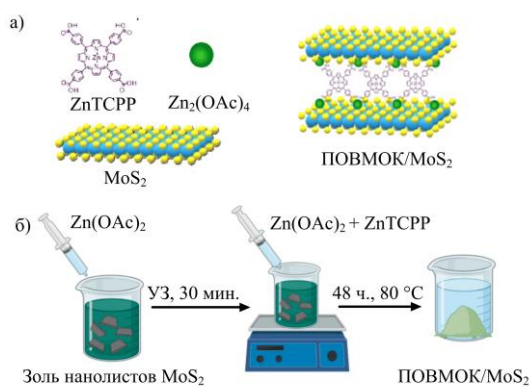
указывать на то, что каталитический процесс преимущественно происходит на центрах ПОВМОК (Рис. 52 б, II). Компонент ПОВМОК в межслоевом пространстве повышает стабильность неорганической матрицы против индуцированного субстратом разрушения за счёт якорного закрепления слоёв СГ Eu (Рис. 52 б, IV и V). Фрагменты структуры СГ Eu, не связанные с кластерами ПОВМОК, растворяются в ходе реакции по механизму, описанному выше для неинтеркалированной матрицы СГ Eu. Этот процесс приводит к перестройке оставшегося материала в компактный консолидированный агрегат. Функциональная роль европия как каталитического центра в консолидированной гибридной структуре требует дальнейших исследований. Металлические центры  $\text{Eu}^{3+}$ , по крайней мере, чувствительны к накоплению БНФФ и 4-нитрофенола, на что указывают наблюдаемые изменения в люминесценции европия. Если эти центры участвуют в каталитическом гидролизе наряду с кластерами ПОВМОК, данные взаимодействия в гибридной структуре не приводят к образованию комплексов европия с 4-нитрофенолом, как это происходит в матричном катализаторе.

Таким образом, синергетическое взаимодействие компонентов ПОВМОК/СГ  $\text{Eu}_{(\text{об.})}$  предотвращает деградацию гибридной структуры в агрессивной кислой среде за счёт взаимной стабилизации, а также обеспечивает формирование сопряжённых биомиметических каталитических центров РЗЭ– $\text{ZnTCPP}$ , обуславливающих активность искусственной фосфатазы (Рис. 15, б–в).

### **3.5. Самосборка гибридов ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ с мультимодальной фотокаталитической активностью**

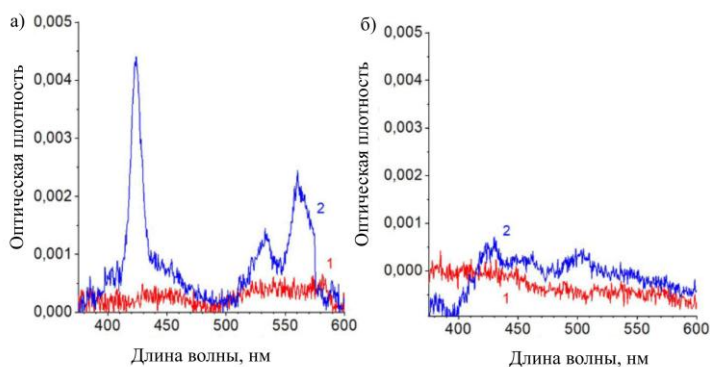
#### **3.5.1. Получение и характеристика гибридов ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$**

Широкие возможности нековалентной самосборки гибридов с использованием металлокластеров  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  были продемонстрированы в данной работе на примере формирования ПОВМОК на низкоразмерных планарных частицах дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$ , на поверхности которых, в отличие от наноллистов ОГ и СГ РЗЭ, отсутствуют кислородсодержащие полярные группы, обеспечивающие эффективную хемосорбцию ацетата цинка. Тем не менее, стабилизация ПОВМОК возможна за счёт множественных слабых межмолекулярных взаимодействий. Гибрид ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  был получен по двухстадийному протоколу, аналогичному описанному выше для других изученных в работе систем (Рис. 53).



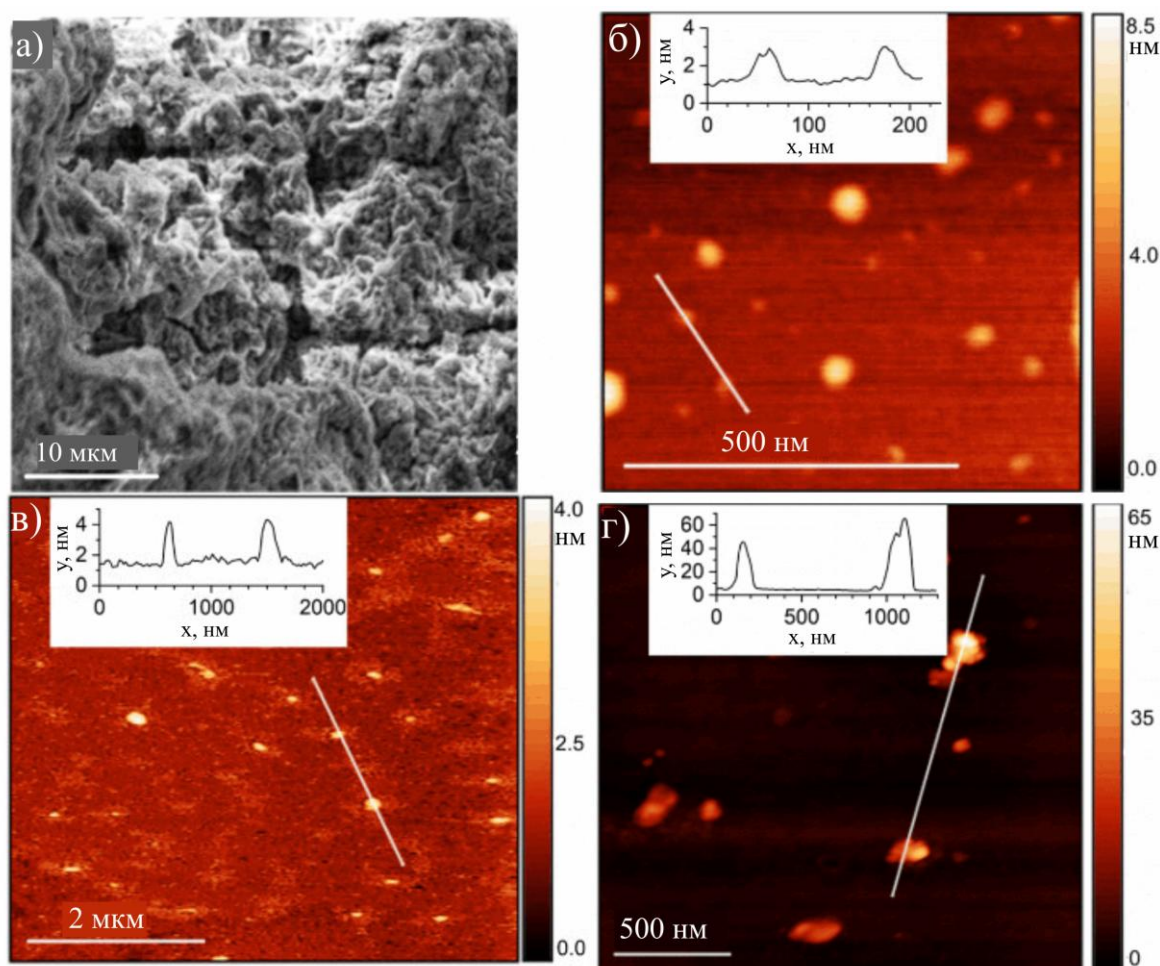
**Рис. 53.** Схема компонентов гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (а) и схема синтетического протокола формирования гибрида (б).

Мольные соотношения  $\text{MoS}_2/\text{Zn}(\text{OAc})_2$  и  $\text{MoS}_2/\text{ZnTCPP}$  были экспериментально оптимизированы для достижения структурной устойчивости гибрида. Важно отметить, что одновременное смешение всех компонентов приводило лишь к фазовому расслоению между наночастицами  $\text{MoS}_2$  и осаждённой полуморфной агрегированной фазой  $\text{Zn}(\text{OAc})_2\text{-ZnTCPP}$ . При смешении раствора  $\text{ZnTCPP}$  с чистым  $\text{MoS}_2$  в отсутствие  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  не наблюдалось ни обесцвечивание раствора, ни осаждение твёрдого продукта. Это свидетельствует о неспособности  $\text{ZnTCPP}$  и наночастиц  $\text{MoS}_2$  формировать какие-либо агрегированные продукты без участия  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ . Данная экспериментальная процедура была оптимизирована по концентрации порфиринового линкера в смешанной системе  $\text{MoS}_2/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnTCPP}$  для достижения наилучшей стабильности продукта в 60-минутном тесте на выщелачивание в метаноле. Выщелачивание  $\text{ZnTCPP}$  в растворитель определяли спектрофотометрически по появлению характерной полосы поглощения  $\text{ZnTCPP}$  при 440 нм. На Рис. 54 представлены спектры поглощения надосадочного раствора над гибридами с двумя различными молярными соотношениями  $\text{MoS}_2:\text{ZnTCPP}$  ( $2,5 \times 10^3:1$  и  $1 \times 10^3:1$ ). Гибридный материал с большим молярным соотношением оставался стабильным в данных условиях, что свидетельствует о том, что множественные взаимодействия между компонентами способны удерживать все интегрированные молекулы  $\text{ZnTCPP}$  в составе продукта. Данный материал был использован для дальнейшей характеристики.



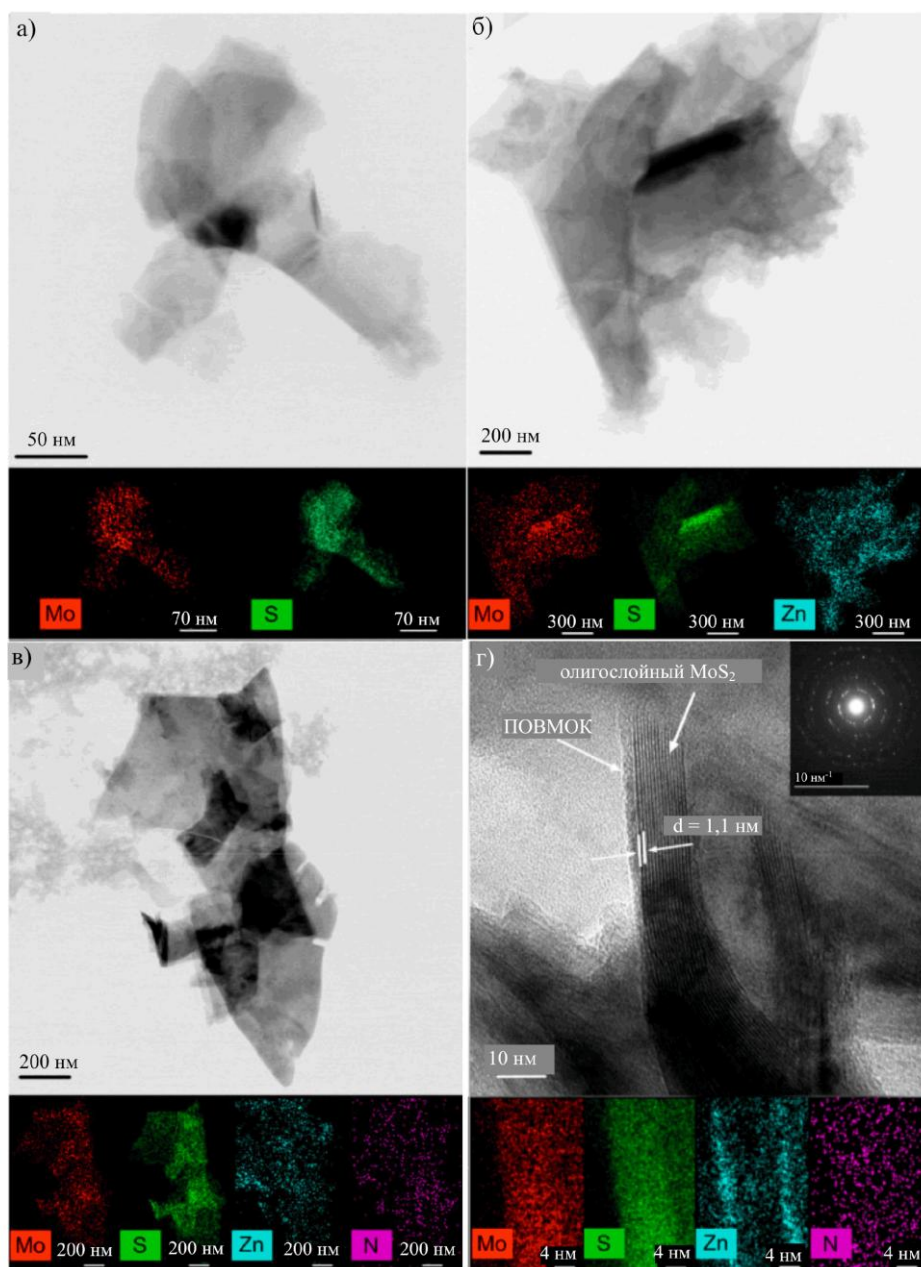
**Рис. 54.** ЭСП метанольных дисперсий порошков ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> с соотношением компонентов MoS<sub>2</sub>:ZnTCPP = 1000:1 (а) и MoS<sub>2</sub>:ZnTCPP = 2500:1 (б), зарегистрированные в начальный момент времени (t = 0 мин) (1) и через t = 60 мин (2).

СЭМ-микрофотографии на Рис. 55 показывают, что свежеприготовленный материал представляет собой агрегированную стопку частиц микронного размера, которые, однако, не подвергались лёгкому разрушению при сравнительно мягких механических воздействиях, таких как подготовка образцов для анализа. Сравнительное АСМ-исследование плёнок частиц MoS<sub>2</sub>, полученных методом раскапывания, показало, что их толщина увеличивается вдвое после инкубации с Zn(OAc)<sub>2</sub> (Рис. 55 в). Толщина наименьших частиц, обнаруженных в итоговом гибриде (Рис.55 г), оказалась примерно в 20 раз больше толщины исходных нанопластин MoS<sub>2</sub> (Рис.55 б). Даже интенсивное измельчение материала, нагруженного ZnTCPP, в течение как минимум 1 ч в микронизирующей мельнице не приводило к отделению однослойных частиц от сформированных агрегатов. Поэтапные изменения морфологии свидетельствуют о том, что адсорбционный слой Zn(OAc)<sub>2</sub>, образующийся на поверхности MoS<sub>2</sub>, способствует закреплению ZnTCPP на нанопластинах с последующей их спонтанной агрегацией посредством того же механизма связывания ZnTCPP–Zn<sup>2+</sup>. Данные множественные нековалентные взаимодействия между компонентами достаточно сильны для консолидации всей гибридной структуры.



**Рис. 55.** (а) СЭМ-микрофотография агрегированных частиц гибридного материала ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  в плёнке, нанесённой методом капли на кремниевую подложку. (б–г) АСМ-изображения плёнок, нанесённых методом капли: измельчённых нанопластин  $\text{MoS}_2$  (б), нанопластин  $\text{MoS}_2$  с адсорбированным  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (в) и гибридного материала ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (г), а также соответствующие профили высоты (вставки).

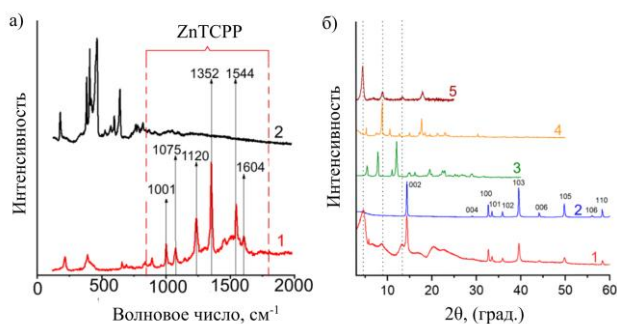
Результаты ПЭМ-исследований в сочетании с РСМА-анализом полученных материалов подтвердили данный механизм формирования гибрида. Типичный размер агрегатов нанопластин  $\text{MoS}_2$  резко возрастает при последовательном добавлении соли цинка и  $\text{ZnTCPP}$  (Рис. 56). Распределение элементов (Рис. 56 а–в, вставки) подтверждают адсорбцию цинка на поверхности частиц  $\text{MoS}_2$ . Концентрация цинка возрастает одновременно с появлением углерода и азота на поверхности частиц после добавления  $\text{ZnTCPP}$  (Рис. 56 б). ПЭМ-изображение высокого разрешения (Рис. 56 г) и соответствующие данные элементного анализа (Рис. 56 г, вставка) для гибридной частицы толщиной 10 нм, ориентированной перпендикулярно плоскости изображения, показывают, что цинк равномерно распределён по обеим внешним сторонам частицы. Эти наблюдения подтверждают формирование гибридного материала в результате агрегации 2D-материала, опосредованной ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , при связывании с  $\text{ZnTCPP}$ .



**Рис. 56.** ПЭМ-изображения и соответствующие распределения элементов для (а) нанопластин  $\text{MoS}_2$ , (б) нанопластин  $\text{MoS}_2$  с адсорбированным  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  и (в, г) гибридного материала ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ .

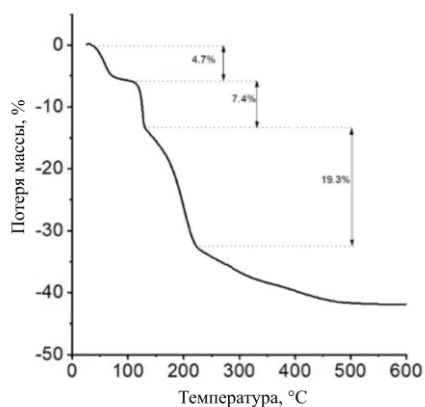
Исследования полученного гибрида методом КР-спектроскопии предоставили свидетельства взаимодействий между компонентами, такие как значительное уширение полос, отнесённых к  $\text{MoS}_2$  (рис. 4). Данное уширение указывает на изменения в микроокружении металлических центров  $\text{Mo}(\text{IV})$  вследствие координации  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  на поверхности нанопластин  $\text{MoS}_2$ . Успешная интеграция молекул порфирина в гибридный материал также была подтверждена появлением характерных полос  $\text{ZnTCPP}$ :  $1120$ ,  $1544$  и  $1604 \text{ см}^{-1}$ , отнесённых к ароматической структуре;  $1352 \text{ см}^{-1}$ , отнесённой к карбоксильной группе порфирина; и  $1001$  и  $1075 \text{ см}^{-1}$ , отнесённых к связям  $\text{C}-\text{C}$ .

Данные рентгеновской дифракции хорошо согласуются с результатами, полученными методом ПЭМ. Анализ подтвердил кристалличность гибридного материала (Рис. 57 б, кривая 1). Характерные пики  $\text{MoS}_2$  свидетельствуют о реагрегации нанопластин в процессе синтеза (для исходного  $\text{MoS}_2$  см. кривую 2). Дифракционный пик при малых углах ( $2\theta = 4,64^\circ$ ;  $d = 19 \text{ \AA}$ ) соответствует размеру молекулы порфирина ( $d = 19 \text{ \AA}$ ). Однако дифрактограмма гибрида отличается от дифрактограмм чистого кристаллического ZnTCPP (кривая 3) и объёмного МОК на основе ZnTCPP/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  [17] (кривая 4). Положения трёх пиков в области малых углов, по сути, близко совпадают с положениями, характеризующими ПОВМОК на основе ZnTCPP, собранный посредством координации с  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  на поверхности другого 2D-материала — нанопластин ОГ (кривая 5). Такой тип самосборки приводит, таким образом, к формированию аналогично упакованных структур ПОВМОК на плоских поверхностях независимо от химической природы неорганической матрицы. Наиболее благоприятное упорядочение порфиринов в данных системах, вероятнее всего, определяется структурой якорного слоя металлических кластеров.



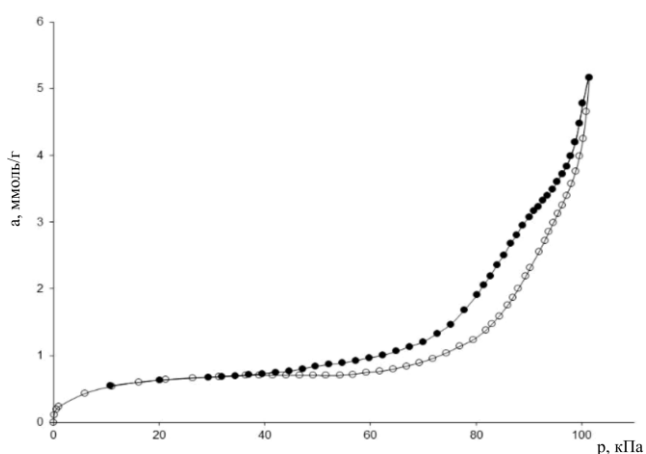
**Рис. 57.** (а) Спектры КР наноллистов  $\text{MoS}_2$  (1) и гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (2); (б) рентгенограммы гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (1), объёмного  $\text{MoS}_2$  (2), чистого ZnTCPP (3), объёмного МОК ZnTCPP/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (4) и ПОВМОК ZnTCPP/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  на наноллистах ОГ (5).

Для количественной оценки состава гибрида был применён термогравиметрический анализ. В гибридном материале даже после тщательной сушки были обнаружены определённые количества воды (~7,4 %) и метанола (~4,6 %), что свидетельствует о формировании пористой структуры, способной удерживать растворители (Рис. 58). Присутствие растворителей можно рассматривать как косвенное подтверждение пористой структуры материала. Количество  $\text{MoS}_2$  (68,6 %) и суммарная доля ZnTCPP и  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (19,4 %) были рассчитаны по изменению массы в интервале 134–220 °С.



**Рис. 58.** Кривая ТГА гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ .

Результаты исследований адсорбции азота по методу БЭТ при 77 К (Рис. 59) предоставили дополнительные свидетельства формирования ПОВМОК на нанопластинах  $\text{MoS}_2$ . Удельная поверхность увеличилась с  $2 \text{ м}^2/\text{г}$  для исходного  $\text{MoS}_2$  до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  для гибридного материала (вакуумная сушка и дальнейшая подготовка образцов для измерений проводились в схожих условиях). Определённое соотношение мезопористой и микропористой структур составило 62–38 %. Рассчитанный средний диаметр микропор составил 1,63 нм, что согласуется с рентгеновскими данными. В совокупности кристалличность материала и его микропористость подтверждают, что ZnTCPP был собран в кластеры ПОВМОК посредством координации с металлическими кластерами цинка, формируя гибридную структуру ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ .

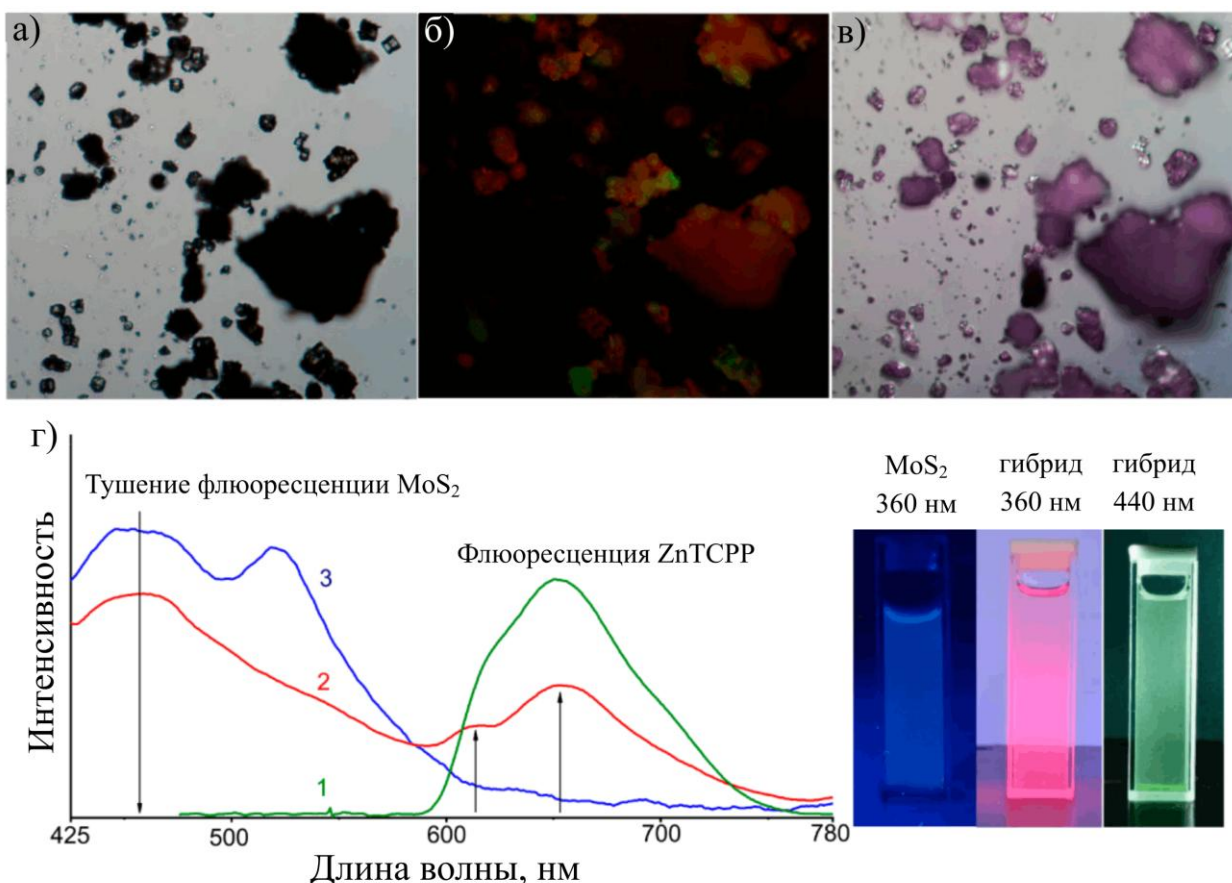


**Рис. 59.** Изотермы адсорбции (открытые символы) и десорбции (заполненные символы) азота на гибридном материале ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  при 77 К в линейных координатах.

### 3.5.2. Исследование мультимодальной фотокаталитической активности гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$

В гибриде ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  может происходить перенос энергии по механизму Фёрстера между неорганическими частицами и органическим

хромофором, поскольку полоса люминесценции нанопластин  $\text{MoS}_2$  при 360 нм перекрывается с полосой поглощения  $\text{ZnTCPP}$  при 440 нм [245]. Молекулы порфирина могут быть возбуждены либо непосредственно при облучении видимым светом, либо опосредованно посредством переноса энергии под действием УФ-излучения, что предоставляет возможность контролируемого переключения функционирования гибрида. Оптическая микрофотография (Рис. 60 в) показывает, что водная дисперсия гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ , облучаемая видимым светом, не демонстрирует флуоресценции, детектируемой невооружённым глазом. Хотя наноллисты  $\text{MoS}_2$  оптически прозрачны в видимом диапазоне, количество  $\text{ZnTCPP}$  в ПОВМОК относительно невелико, тогда как светорассеяние на наноллистах достаточно велико, чтобы снижать эффективность поглощения света хромофором. Однако при использовании в качестве источника света ртутной лампы, оснащённой УФ-отсекающим фильтром (250–400 нм), дисперсия демонстрирует сравнительно сильное красное свечение вместо синей люминесценции, характерной для чистых наноллистов  $\text{MoS}_2$  (Рис. 60 б). Это типичное синергетическое поведение, возникающее вследствие фотоиндуцированного Фёрстеровского переноса между  $\text{MoS}_2$  и  $\text{ZnTCPP}$ . Механизм Фёрстера, по-видимому, оказывается более эффективным для возбуждения  $\text{ZnTCPP}$ , чем поглощение света на характерной длине волны порфирина.



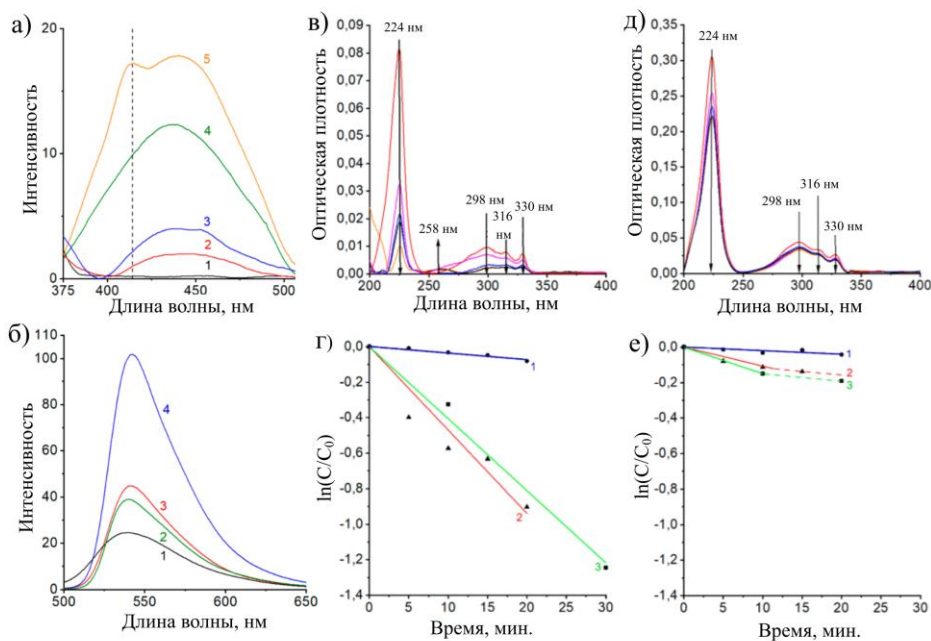
**Рис. 60.** (а–в) Оптическое микроизображение (а) и изображения флуоресцентной микроскопии гибрида ПОВМОК/MoS<sub>2</sub>, нанесённого раскапыванием на подложку, при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм (б) и  $\lambda_{\text{возб}} = 440$  нм (в). (г) Спектры флуоресценции и соответствующие фотографии водной дисперсии гибрида ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> при возбуждении при 440 нм (1) и 360 нм (2) и спектр флуоресценции чистого MoS<sub>2</sub> при 360 нм (3).

Результаты исследований методом флуоресцентной спектроскопии и микроскопии дополнили данные наблюдения. Инструментальные измерения позволяют детектировать флуоресценцию ZnTCPP в дисперсии гибрида ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> при облучении на длине волны возбуждения 440 нм (Рис. 60 в). При возбуждении на длине волны 360 нм (рис. 60 б) наблюдалось частичное тушение люминесценции MoS<sub>2</sub> наряду с флуоресценцией ZnTCPP, что подтвердило механизм Фёрстера, в котором MoS<sub>2</sub> выступает в роли донора энергии, а ZnTCPP — в роли акцептора в гибридном материале ПОВМОК/MoS<sub>2</sub>.

Для исследования влияния взаимодействий между компонентами на фотохимию гибридного материала было проведено флуоресцентное зондирование активных интермедиатов, высвобождаемых дисперсиями ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> в воде с использованием терефталевой кислоты (ТФК) и Сенсора Грин для детектирования гидроксильных радикалов и синглетного кислорода соответственно. Спектроскопические измерения проводили при

различных длинах волн возбуждения в аэробных и анаэробных условиях. Увеличение эмиссии ТФК в результате образования флуоресцентной формы ТФК-ОН (Рис. 61 а) было более выраженным при режиме облучения УФ-светом (кривые 4 и 5), чем при облучении видимым светом (кривые 2 и 3). Чистый  $\text{MoS}_2$  не обладает значительной способностью генерировать радикалы  $\cdot\text{O}$ ] под действием УФ-излучения. Таким образом, образование радикалов  $\cdot\text{OH}$ , инициируемое гибридом ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ , является следствием его синергетических свойств. Наблюдаемая зависимость эмиссии ловушки от длины волны возбуждения может свидетельствовать о различных механизмах с участием данного интермедиата.

В отличие от образования  $\cdot\text{OH}$ , синглетный кислород, улавливаемый Сенсором Грин, генерируется легче под действием видимого света, чем при УФ-облучении в присутствии гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ . Относительное увеличение эмиссии зонда было почти в 2,5 раза выше при  $\lambda_{\text{возб}} = 440$  нм (Рис. 61 б, кривая 4), чем при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм (Рис. 61 б, кривая 3), что указывает на ключевую роль ZnTCPP в формировании данной активной формы кислорода. Нековалентная организация ZnTCPP в составе ПОВМОК на поверхности нанопластин  $\text{MoS}_2$ , таким образом, предотвращает контактное тушение и релаксацию возбуждённого триплетного состояния этого хромофора. Контрольное зондирование чистого материала при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм (рис. 7б, кривая 2) показало, что способность неорганического компонента самостоятельно генерировать синглетный кислород под действием УФ-света примерно на 16 % ниже, чем у гибрида. Это наблюдение подтверждает наличие фёрстеровского переноса между  $\text{MoS}_2$  и ZnTCPP в гибридной структуре.



**Рис. 61.** (а) Спектры флуоресценции водного раствора терефталевой кислоты до облучения (1) и после 15 мин облучения при  $\lambda_{\text{возб}} = 440$  нм (2 и 3) и  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм (4 и 5). Пары спектров (3, 4) и (2, 5) зарегистрированы в аэробных и анаэробных условиях соответственно. (б) Спектры флуоресценции водного раствора до облучения (1), после 15 мин облучения при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм в присутствии нанопластинок  $\text{MoS}_2$  (2), а также после 15 мин облучения в присутствии гибридного материала ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм (3) и  $\lambda_{\text{возб}} = 440$  нм (4). (в-е) ЭСП (в, д) и соответствующие кинетические кривые (г, е) фотодеградации ДГН в водном растворе в присутствии гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  в аэробных (а, в) и анаэробных (б, г) условиях при облучении видимым (1), УФ (2) и УФ-видимым (3) светом.

Способность гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  генерировать ряд активных интермедиатов посредством фото-возбуждения делает его потенциально полезным в качестве фотокатализатора для различных применений, управляемых светом, таких как фотодеградация токсичных химических веществ и антимикробная обработка.

Фотокаталитические свойства гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  изучали путём измерения кинетики фотоиндуцированной деградации ДГН в водно-метанольном растворе ( $\varphi\text{MeOH} = 2\%$ ) в статической ячейке без перемешивания с использованием источников света с различными диапазонами возбуждения (250–400 и 370–680 нм), а также широкополосной лампы (230–2400 нм). На Рис. 61в представлена динамическая спектральная картина деградации ДГН под действием УФ-видимого излучения в присутствии гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$ . Все характерные полосы поглощения ДГН при 224, 298, 316 и 330 нм со временем снижались, тогда как новая полоса с прогрессивно возрастающей интенсивностью появлялась при 258 нм. Данная

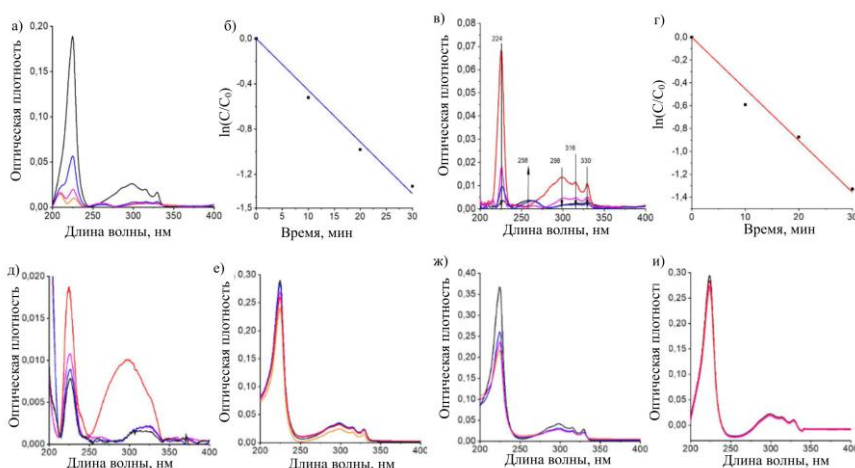
спектральная картина соответствует фотоиндуцированной деградации исходного соединения, сопровождающейся образованием определённых продуктов, поглощающих свет в коротковолновой области. Спектральные данные позволяют предположить, что юглон — наиболее распространённый продукт фотоокисления ДГН — либо образовывался в концентрациях ниже предела детектирования метода, либо не образовывался вовсе в данных условиях.

Кинетика окислительной фотодегradации ДГН, катализируемой гибридом ПОВМОК/MoS<sub>2</sub>, изучалась с использованием источников света с различными диапазонами возбуждения (250–400 и 370–680 нм), а также широкополосной лампы (230–2400 нм). Кинетические зависимости ( $\ln(C/C_0)$ ) строились по наиболее интенсивной полосе при 224 нм во всех случаях (Рис. 61 г). Линейный характер начальных участков этих зависимостей соответствует процессу псевдопервого порядка. Анализ кинетических данных показал, что фотокаталитическая деградация, индуцируемая видимым светом при 440 нм, протекает почти на порядок медленнее, чем при облучении только УФ-светом (320 нм) или при широкополосном облучении ( $k_{\text{эфф}}^{\text{вид}} = 3,6 \times 10^{-3}$  против  $k_{\text{эфф}}^{\text{УФ-вид}} = 4,7 \times 10^{-2}$  и  $k_{\text{эфф}}^{\text{УФ}} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ). Наибольшее значение константы скорости, измеренное в данной работе, сопоставимо с ранее приведёнными данными для фотокаталитической деградации ДГН, индуцируемой порфириновыми гибридами на основе ОГ, в аналогичных экспериментальных условиях [237]. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что механизм фото-возбуждения, связанный с переносом по Фёрстеру и приводящий преимущественно к образованию  $\cdot\text{OH}$ , обеспечивает более эффективный путь для фотокаталитических превращений субстрата по сравнению с прямым возбуждением порфиринового фотосенсибилизатора как мощного генератора синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ . Ещё одно особенно важное наблюдение заключается в том, что данный супрамолекулярный гибрид сохраняет функциональную стабильность в фотокаталитическом процессе. Скорость УФ-инициированной фотодегradации не снижалась в ходе повторных реакционных циклов с уже использованным гибридным материалом (Рис. 62 а-б) или при интенсивном перемешивании реакционной смеси (Рис. 62 б-в). Эта стабильность свидетельствует о кооперативном характере укрепления гибридной структуры, связанной сравнительно слабыми множественными взаимодействиями между компонентами.

Поскольку зондирование с использованием ТФК выявило, что анаэробные условия благоприятствуют усилению образования  $\cdot\text{OH}$ , гибрид ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> должен сохранять свою фотокаталитическую активность

также в отсутствие кислорода. На Рис. 61е представлены кинетические зависимости, отражающие скорость фотодеградаций ДГН в зависимости от времени при облучении УФ-, видимым и УФ-видимым светом в обогащённых аргоном растворах ДГН. Данные свидетельствуют о том, что фотокатализ протекает также в анаэробных условиях. Тенденция увеличения скорости реакции в зависимости от длины волны возбуждения была аналогична наблюдаемой в присутствии кислорода:  $k_{эфф}^{вид}(Ar) = 1,9 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_{эфф}^{УФ}(Ar) = 1 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  и  $k_{эфф}^{УФ-вид}(Ar) = 1,5 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Однако эти значения оказались в 2–4 раза ниже соответствующих величин, определённых в аэробных условиях. Более того, кинетические зависимости для анаэробных условий демонстрировали нелинейность, что, вероятнее всего, связано с насыщением поверхности гибрида ПОВМОК/МоS<sub>2</sub> молекулами ДГН.

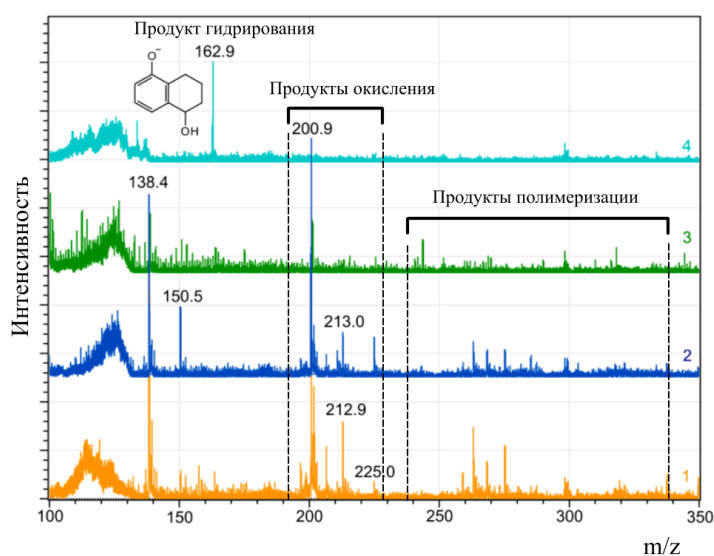
В совокупности с результатами флуоресцентного зондирования кинетические данные подтвердили зависящее от длины волны переключение механизма фотодеградаций, индуцируемой гибридом ПОВМОК/МоS<sub>2</sub>. Путь, связанный с синглетным кислородом, является преобладающим при возбуждении видимым светом, тогда как путь с участием гидроксильных радикалов, характеризующийся повышенной эффективностью в анаэробной атмосфере, инициируется УФ-излучением.



**Рис. 62.** (а) ЭСП водного раствора ДГН ( $C = 10^{-4} \text{ M}$ ) после второго цикла фотодеструкции в присутствии порошка гибридного материала ПОВМОК/МоS<sub>2</sub> в зависимости от времени реакции при УФ-видимом облучении в аэробных условиях. (б) кинетическая зависимость фотодеструкции ДГН во втором цикле, измеренная при  $\lambda = 224 \text{ нм}$ . (в) ЭСП водного раствора ДГН ( $C = 10^{-4} \text{ M}$ ) в присутствии порошка гибридного материала ПОВМОК/МоS<sub>2</sub> в зависимости от времени реакции при УФ-видимом облучении в аэробных условиях при постоянном перемешивании. (г) кинетическая зависимость фотодеструкции ДГН при постоянном перемешивании, измеренная при  $\lambda = 224 \text{ нм}$ . (д-и)

ЭСП водного раствора ДГН ( $C = 10^{-4}$  М) в присутствии порошка гибридного материала ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  в зависимости от времени реакции при облучении УФ- (д, ж) и видимым (е, и) светом в аэробных (д, е) и анаэробных (ж, и) условиях.

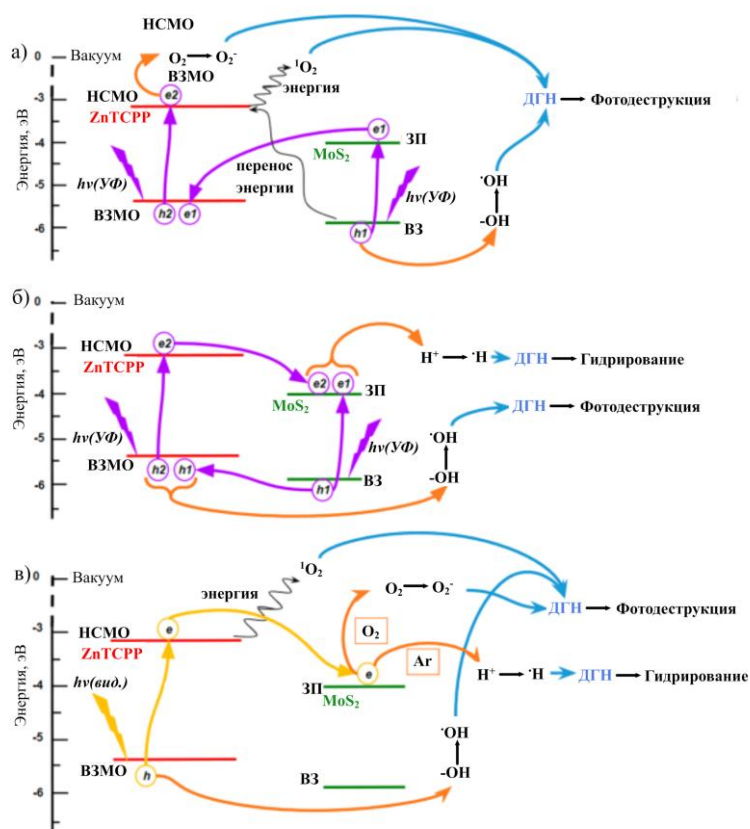
Химические превращения ДГН в процессе фотокаталитической деградации в присутствии гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  изучали с помощью масс-спектрометрического анализа продуктов реакции методом MALDI-TOF (Рис. 63). Спектры УФ-индуцированных продуктов схожи для аэробных и анаэробных условий (Рис. 63, кривые 1 и 2 соответственно), что подтверждает общий механизм, связанный с участием  $\cdot\text{OH}$ . Спектр, зарегистрированный для продуктов, образовавшихся под действием видимого света в аэробных условиях (Рис. 63, кривая 3), хотя и демонстрирует близкое сходство с кривыми 1 и 2, имеет менее выраженные сигналы в массовом диапазоне свыше 200  $m/z$ . Окисление, инициированное  $^1\text{O}_2$ , вероятно, приводило к более эффективной деградации продуктов со сравнительно высокой молекулярной массой по сравнению с процессом, связанным с  $\cdot\text{OH}$ . Однако реакция, протекающая при участии гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  под действием видимого света в инертной атмосфере, дала совершенно иную картину химического превращения ДГН. Единственная интенсивная линия в массовом диапазоне свыше 140  $m/z$ , наблюдавшаяся в надосадочном растворе после завершения реакции, может быть отнесена к продукту гидрирования ДГН (Рис. 63, кривая 4). Данное наблюдение может свидетельствовать об образовании радикалов водорода, инициируемом гибридным материалом ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  в ходе процесса фотовосстановления.



**Рис. 63.** (ж) MALDI-TOF спектры продуктов фотодегградации ДГН в водных растворах в присутствии гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  при облучении УФ-светом в аэробных

(1) и анаэробных (2) условиях, а также при облучении видимым светом в аэробных (3) и анаэробных (4) условиях.

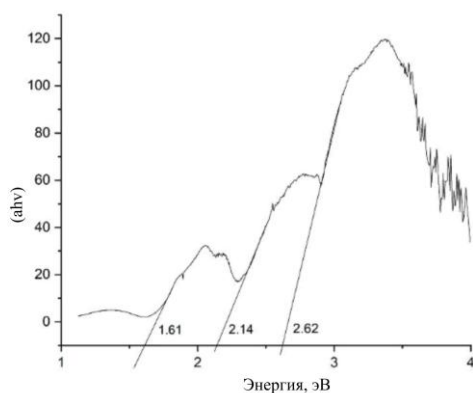
На основании обобщения полученных результатов был предложен механизм, лежащий в основе мультимодальных фотокаталитических свойств гибридного материала ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> на основе порфирина (Рис. 64). Образование реакционноспособных интермедиатов является следствием синергии между MoS<sub>2</sub> и кластерами ПОВМОК, действующими как полупроводники с непрямой запрещённой зоной. Величина запрещённой зоны ВЗМО–НСМО для материала ПОВМОК/MoS<sub>2</sub>, рассчитанная по УФ-видимому спектру поглощения методом Тауца [246], составляет 1,61 эВ (Рис. 65). Это значение согласуется с данными, ранее приведёнными нашей группой для ПОВМОК, собранных из цинковых комплексов порфиринов и ОГ.



**Рис. 64.** Механизм фотокатализа ПОВМОК/MoS<sub>2</sub>: (а) при УФ-облучении в аэробных условиях, (б) при УФ-облучении в анаэробных условиях и (в) при облучении видимым светом в аэробных и анаэробных условиях.

При инициации УФ-излучением в аэробных условиях фотокатализ протекает по так называемой «Z-схеме» (Рис. 64 а) [247]. Она включает генерацию электрон-дырочной пары обоими компонентами с последующим переносом электрона из зоны проводимости (ЗП) MoS<sub>2</sub> на уровень ВЗМО ZnTCPP. Электроны с уровня НСМО ZnTCPP и дырки из валентной зоны (ВЗ) MoS<sub>2</sub> реагируют с молекулами воды, адсорбированными на поверхности,

образуя гидроксильные и водородные радикалы соответственно. Наряду с этими процессами перенос энергии по механизму Фёрстера от MoS<sub>2</sub> к ZnTCPP способствует возбуждению ZnTCPP в триплетное состояние, что приводит к генерации синглетного кислорода.



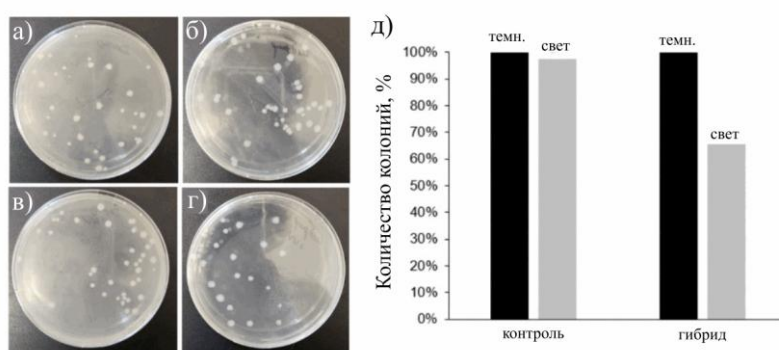
**Рис. 65.** Расчёт энергетической щели ВЗМО–НСМО для гибридного материала ПОВМОК /MoS<sub>2</sub> по спектру поглощения в УФ-видимой области методом Тауца.

В анаэробных условиях преобладающим механизмом УФ-индуцированной фотокаталитической активности гибрида ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> является «гетеропереход типа II». Компоненты генерируют электрон-дырочную пару без последующей рекомбинации. Фотогенерированные электроны с уровня НСМО ZnTCPP переносятся в ЗП MoS<sub>2</sub>, тогда как дырки переносятся из ВЗ MoS<sub>2</sub> на уровень ВЗМО ZnTCPP. Дырки и электроны реагируют с водой и кислородом, приводя к образованию соответствующих интермедиатов. Данный механизм проясняет особенности УФ-индуцированной генерации гидроксильных радикалов в обычных (аэробных) условиях. Подавленная рекомбинация способствует накоплению дырок и, как следствие, образованию гидроксильных радикалов. Однако скорость реакции выше в присутствии кислорода, поскольку в этих условиях дополнительно генерируются синглетный кислород и супероксид-анион.

Облучение гибридного материала ПОВМОК/MoS<sub>2</sub> видимым светом приводит к образованию синглетного кислорода в большем количестве по сравнению с УФ-излучением благодаря более эффективному прямому возбуждению молекул порфирина в триплетное состояние. В данных условиях формированием активных интермедиатов управляет «механизм сенсбилизации». При образовании фотоиндуцированных электрон-дырочных пар на ZnTCPP происходит разделение экситонов посредством переноса электрона в ЗП MoS<sub>2</sub>. Электроны и дырки реагируют с водой, генерируя ·ОН, ·Н и O<sub>2</sub><sup>·-</sup>. Поскольку поглощённая энергия преимущественно расходуется на возбуждение ZnTCPP в триплетное состояние (т. е. на

генерацию синглетного кислорода), количество гидроксильных радикалов, образующихся под действием видимого света, меньше, чем индуцируемое УФ-излучением. Поскольку синглетный кислород способен реагировать с водой с образованием  $\cdot\text{OH}$ , мы наблюдали сравнительное увеличение количества генерируемых  $\cdot\text{OH}$  в присутствии кислорода по сравнению с насыщенным аргоном раствором.

Благодаря своей способности генерировать синглетный кислород, гибридный материал ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  проявляет антибактериальную активность в отношении штамма *E. coli* при облучении видимым светом. Эксперименты по выживаемости бактерий проводили общепринятым методом посева на чашки с использованием порошка ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (Рис. 66 а-г). Скорость снижения количества бактерий при облучении рассчитывали путём подсчёта бактериальных колоний (Рис. 66 д). Количество колониеобразующих единиц (КОЕ) контрольного образца, инкубированного в темноте без гибрида ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (Рис. 66 а), принимали за 100 % выживаемости бактерий. Скорость снижения количества бактерий под действием облучения видимым светом составила 34 % для суспензии *E. coli*, инкубированной с гибридным материалом ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (Рис. г), и 3 % для контрольного образца без гибридного материала (Рис. 66 б). Инкубация суспензии *E. coli* с ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  в темноте не дала никакого антибактериального эффекта. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что антибактериальная активность гибридного материала ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  является следствием его фотокаталитических свойств, связанных с генерацией синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  при облучении видимым светом.



**Рис. 66.** Число колониеобразующих единиц (КОЕ) *E. coli* на чашках Петри с агаром LB: КОЕ контрольной суспензии *E. coli*, инкубированной с 100 мкл ДМСО (а), и КОЕ суспензии *E. coli*, инкубированной с гибридным материалом ПОВМОК/ $\text{MoS}_2$  (б), в темноте; КОЕ контрольной суспензии *E. coli*, инкубированной с 100 мкл DMSO (в), и КОЕ суспензии *E. coli*, инкубированной с гибридным материалом ПОВМОК / $\text{MoS}_2$  (г), при облучении видимым светом. Диаметр чашек Петри с твёрдым агаром LB составлял 200 мм. (д)

Рассчитанная биоцидная активность в отношении *E. coli* при облучении светом в течение 10 мин.

Таким образом, стратегия нековалентной самосборки может быть успешно применена для гибридизации порфиринов цинка и однослойного MoS<sub>2</sub> даже без его предварительной функционализации. Ацетат цинка, физически адсорбированный на поверхности нанопластин, обеспечивает якорные центры для закрепления карбоксилированных порфиринов, инициируя сборку стабильного гибрида, консолидированного множественными взаимодействиями, опосредованными ПОВМОК, между наночастицами. Структурирование компонентов на наноуровне позволяет осуществлять эффективный перенос энергии между органическими и неорганическими компонентами без контактного тушения излучения порфирина. Данное сочетание делает возможным управление синергетической фотокаталитической активностью гибридного материала в широком спектральном диапазоне посредством мультимодального переключения между различными типами фотохимических механизмов путём изменения длины волны возбуждения и окислительно-восстановительных условий. Мультимодальные фотохимические свойства гибрида расширяют разнообразие активных интермедиатов, а также различных режимов функционирования, что может быть полезно в контексте потенциальных применений для очистки воды, антибактериальной обработки и других задач, связанных с гетерогенным фотокатализом.

## Глава 4. Заключение

В настоящей работе решена актуальная научная задача разработки универсальной стратегии супрамолекулярной самосборки гибридных бифункциональных катализаторов на основе низкоразмерных частиц (дисульфида молибдена, слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, оксида графена) и органических хромофоров (тетракарбоксифенилпорфирина цинка и производных перилендиимида). Были установлены механизмы синергетического усиления фотокаталитической и биомиметической активности в таких системах, продемонстрирована мультимодальность их функциональных свойств, связанная с возможностью контролируемого переключения механизма фотокатализа и режимов работы полученных гибридных материалов. В ходе исследования был разработан экологичный метод жидкофазного расщепления объёмных слоистых материалов в водных растворах 2-метилимидазола, позволяющий получать химические чистые низкоразмерные частицы планарных неорганических матриц с оптимальными латеральными размерами, необходимыми для эффективной самосборки порфириновых координационных каркасов на их поверхности. Преимуществом данного метода является возможность получения смешанных композитных матриц на основе слоистых гидроксидов РЗЭ и нанополупроводниковых частиц. При этом в процессе смешанной эксфолиации был обнаружен и исследован эффект контактного ультразвук-индуцированного допирования, индуцируемого ультразвуковой обработкой, приводящий к усилению фотокаталитической активности нанополупроводниковых фотокатализаторов в видимой области. Полученные низкоразмерные частицы служат оптимальными носителями для формирования координационных каркасных слоев органических хромофоров методом нековалентной самосборки, что было продемонстрировано на примере карбоксил-замещенных перилен-диимидов и ПОВМОК тетракарбоксифенильного порфирина цинка. Ключевым фактором, обеспечивающим эффективную гибридизацию хромофоров с неорганической матрицей, является адсорбционный якорный слой координирующего металлокластера ацетата цинка. Данный металлокластер способен обеспечить оптимальную геометрию структуры ПОВМОК, что препятствует контактному тушению хромофора и сохраняет его способность к генерации синглетного кислорода при облучении. Механическая и химическая стабильность таких гибридных структур обеспечивается множественными Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между поверхностью неорганического носителя, адсорбционным якорным слоем и молекулами хромофоров, что позволяет эффективно формировать слои ПОВМОК с аналогичным

структурным мотивом вне зависимости от химических свойств и полярности неорганического носителя. В результате высокой эффективности гибридизации методом нековалентной самосборки формируются эффективные гибридные катализаторы со свойствами биомиметических нанозимов и мультимодальных фотокатализаторов. Синергетические эффекты в их функциональной активности возникают в результате эффективного взаимодействия компонентов на наномасштабе, что приводит к формированию смешанных каталитических центров в нанозиме на основе слоистых гидроксидов РЗЭ и возникновению внутреннего переноса энергии по механизму Фёрстера в фотокатализаторе на основе дисульфида молибдена, обеспечивая создание конкурирующих путей разделения фотовозбужденного заряда. Полученные результаты открывают возможности рационального проектирования гибридных бифункциональных катализаторов для широкого применения в различных областях химической промышленности от очистки сточных вод химических и фармакологических производств и конверсии углекислого газа, до применения в медицине и в создании биогенных миметических устройств и биоподобных машин с генетически независимым метаболизмом, полностью имитирующим природный.

#### 4.1. Выводы

Полученные результаты могут быть обобщены следующими выводами:

1. Метод жидкофазного расщепления в горячем насыщенном растворе 2-метилимидазола является универсальной синтетической стратегией получения химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов толщиной 1–2 молекулярных слоя с узким распределением латеральных размеров.
2. Метод ультразвук-индуцированного допирования наноллистов  $\text{MoS}_2$  наноллистами СГ РЗЭ обеспечивает внедрение одноатомных центров  $\text{РЗЭ}^{3+}$  в кристаллические дефекты полупроводниковой матрицы. Внедрение одноатомных центров  $\text{РЗЭ}^{3+}$  способствует снижению рекомбинации экситонных пар, о чём свидетельствует увеличение времени жизни фотолюминесценции. Композит СГ Тб/ $\text{MoS}_2$  проявляет фотокаталитическую активность в видимой области спектра благодаря модификации зонной структуры и образованию высокоактивных окислительных центров  $\text{Tb}^{4+}$  в результате разделения заряда между валентной зоной  $\text{MoS}_2$  и 4f-уровнями  $\text{Tb}^{3+}$ .

3. Ион-управляемая нековалентная самосборка представляет собой универсальную синтетическую стратегию для получения гибридных систем на основе функционализированных органических хромофоров, включая порфирилаты цинка, и низкоразмерных неорганических частиц различной химической природы: наноллистов оксида графена, дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ.
4. Координационное связывание через металлокластеры  $Zn_2(OAc)_4$  предотвращает агрегацию хромофоров за счёт  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга в гибридах ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПДИ и обеспечивает увеличение эффективности фотокатализа до одного порядка по сравнению с композитами, полученными методом прямого соосаждения.
5. Реализация безызлучательного резонансного переноса энергии по механизму Фёрстера и отсутствие контактного тушения триплетного возбуждённого состояния порфирина благодаря пространственной организации плёнок ПОВМОК в полученном гибриде ПОВМОК/ $MoS_2$  обеспечивают мультимодальность механизма разделения фотовозбуждённого заряда в зависимости от длины волны возбуждения, а также от присутствия кислорода в реакционной среде.
6. Биомиметический нанозим ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы превосходит по степени конверсии и скорости реакции каталитического гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата материал ПОВМОК/СГ РЗЭ, полученный методом анионообменной интеркаляции в объёмный кристалл СГ РЗЭ. Эффективность нанозима ПОВМОК/СГ РЗЭ определяется большей доступностью каталитических центров. Деградация гибридной структуры в процессе каталитической реакции предотвращается вследствие взаимной синергетической стабилизации компонентов гибридного материала.
7. Синергетические эффекты в каталитической и фотокаталитической активности двойных гибридов ПОВМОК/ $MoS_2$  и ПОВМОК/СГ Ть обусловлены их строением, обеспечивающим эффективные межкомпонентные взаимодействия на наномасштабе. Синергия реализуется за счет вовлечения металлокомплексов ПОВМОК и металлоцентров матрицы РЗЭ в каталитический процесс для ПОВМОК/СГ РЗЭ и нанополупроводника в создание конкурирующих путей разделения фотоиндуцированного заряда и переноса энергии между компонентами в фотокатализе – для ПОВМОК/ $MoS_2$ .

## Список использованной литературы

1. Wang K. и др. Environment friendly and remarkably efficient photocatalytic hydrogen evolution based on metal organic framework derived hexagonal/cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase-junction // Elsevier. Elsevier B.V., 2020. Т. 282.
2. Chen P. и др. A novel and efficient route for aryl ketones generation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst // Chem. Eng. Sci. Pergamon, 2019. Т. 207. С. 271–279.
3. Khare P. и др. Sunlight-Induced Selective Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Bacterial Culture by Pollutant Soot Derived Nontoxic Graphene Nanosheets // ACS Sustain. Chem. Eng. American Chemical Society, 2018. Т. 6, № 1. С. 579–589.
4. Biancullo F. и др. Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents // Chem. Eng. J. Elsevier B.V., 2019. Т. 367. С. 304–313.
5. Das S. и др. Visible light driven amide synthesis in water at room temperature from Thioacid and amine using CdS nanoparticles as heterogeneous Photocatalyst // Wiley Online Libr. John Wiley and Sons Ltd, 2017. Т. 32, № 3.
6. Muhammad M. H. и др. Recyclable Cu@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Catalyzed Hydroxylation of Aryl Boronic Acids in Water under Visible Light: Synthesis of Phenols under Ambient Conditions and Room Temperature // ACS Sustain. Chem. Eng. American Chemical Society, 2020. Т. 8, № 7. С. 2682–2687.
7. Mishra K. и др. Hybrid Semiconductor Photocatalyst Nanomaterials for Energy and Environmental Applications: Fundamentals, Designing, and Prospects // Adv. Sustain. Syst. 2023. Т. 7, № 8. С. 2300095.
8. Duan C. и др. Facile synthesis of Ag NPs@ MIL-100(Fe)/ guar gum hybrid hydrogel as a versatile photocatalyst for wastewater remediation: Photocatalytic degradation, water/oil separation and bacterial inactivation // Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd, 2020. Т. 230.
9. Huang H. и др. Efficient and Selective Photocatalytic Oxidation of Benzylic Alcohols with Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Materials // ACS Energy Lett. American Chemical Society, 2018. Т. 3, № 4. С. 755–759.
10. Harmer R. и др. Synthesis and Properties of Perylene-Bridge-Anchor Chromophoric Compounds // J. Phys. Chem. A. American Chemical Society, 2020. Т. 124, № 31. С. 6330–6343.

11. Liras M., Barawi M., O'Shea V. A. D. L. P. Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts: From environmental to energy applications // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2019. T. 48, № 22. С. 5454–5487.
12. Vaz B., Pérez-Lorenzo M. Unraveling Structure–Performance Relationships in Porphyrin-Sensitized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts // *Nanomaterials*. 2023. T. 13, № 6. С. 1097.
13. Zhang L., Cole J. M. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. T. 7, № 6. С. 3427–3455.
14. Luo L. и др. Femtosecond fluorescence dynamics of porphyrin in solution and solid films: The effects of aggregation and interfacial electron transfer between porphyrin and TiO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 2006. T. 110, № 1. С. 410–419.
15. Adams M. и др. Highly Efficient One-Dimensional Triplet Exciton Transport in a Palladium-Porphyrin-Based Surface-Anchored Metal-Organic Framework // *ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society*, 2019. T. 11, № 17. С. 15688–15697.
16. Wang Y. Y. и др. van der Waals Epitaxial Growth of 2D Metal–Porphyrin Framework Derived Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cells // *Adv. Mater. Interfaces. Wiley-VCH Verlag*, 2018. T. 5, № 21.
17. Meshkov I. N. и др. Understanding Self-Assembly of Porphyrin-Based SURMOFs: How Layered Minerals Can Be Useful // *Langmuir. American Chemical Society*, 2018. T. 34, № 18. С. 5184–5192.
18. Laokroekiat S. и др. Metal–Organic Coordination Network Thin Film by Surface-Induced Assembly // *Langmuir*. 2016. T. 32, № 26. С. 6648–6655.
19. Kausor M. A., Chakraborty D. Graphene oxide based semiconductor photocatalysts for degradation of organic dye in waste water: A review on fabrication, performance enhancement and challenges // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier B.V.*, 2021. T. 129.
20. Nag A. и др. Graphene analogues of BN: Novel synthesis and properties // *ACS Nano*. 2010. T. 4, № 3. С. 1539–1544.
21. Lim K. R. G. и др. Fundamentals of MXene synthesis // *Nat. Synth. Springer Science and Business Media LLC*, 2022. T. 1, № 8. С. 601–614.

22. Chen Z. и др. Synthesis and fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based materials and their application in elimination of pollutants // *Sci. Total Environ.* 2020. Т. 731. С. 139054.
23. Ismael M. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis // *J. Alloys Compd.* 2020. Т. 846. С. 156446.
24. Geng F. и др. General synthesis and structural evolution of a layered family of Ln<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y) // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Т. 130, № 48. С. 16344–16350.
25. McIntyre L. J., Jackson L. K., Fogg A. M. Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ln = Y, Gd–Lu): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts // *Chem. Mater.* 2008. Т. 20, № 1. С. 335–340.
26. Yaprıntsev A. D. и др. High-yield microwave synthesis of layered Y<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O materials // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, 2015. Т. 17, № 13. С. 2667–2674.
27. Liu C. и др. Research progress of defective MoS<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution // *J. Korean Ceram. Soc. Springer*, 2021. Т. 58, № 2. С. 135–147.
28. Matte H. S. S. R. и др. MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> analogues of graphene // *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2010. Т. 49, № 24. С. 4059–4062.
29. Matte H. S. S. R. и др. Graphene analogues of layered metal selenides // *Dalton Trans.* 2011. Т. 40, № 40. С. 10322.
30. Ling P. и др. Porphyrin-Encapsulated Metal – Organic Frameworks as Mimetic Catalysts for Electrochemical DNA Sensing via Allosteric Switch of Hairpin DNA // *Anal. Chem.* 2015. Т. 87, № 7. С. 3957–3963.
31. Kumar S. и др. Porphyrins as nanoreactors in the carbon dioxide capture and conversion: a review // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Т. 3. С. 19615–19637.
32. Lee J. и др. Metal – organic frameworks issue Metal – organic framework materials as catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Т. 38. С. 1450–1459.
33. Smith P. T. и др. Hybrid Catalysts for Artificial Photosynthesis: Merging Approaches from Molecular, Materials, and Biological Catalysis // *Acc. Chem. Res.* 2020. Т. 53, № 3. С. 575–587.

34. Gopalakrishnan D. и др. Electrochemical synthesis of luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 51, № 29. С. 6293–6296.
35. Štengl V., Henych J. Strongly luminescent monolayered MoS<sub>2</sub> prepared by effective ultrasound exfoliation // Nanoscale. 2013. Т. 5, № 8. С. 3387–3394.
36. Wang T. и др. Biosensor based on ultrasmall MoS<sub>2</sub> nanoparticles for electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> released by cells at the nanomolar level // Anal. Chem. 2013. Т. 85, № 21. С. 10289–10295.
37. Wang H. и др. Electrochemical tuning of MoS<sub>2</sub> nanoparticles on three-dimensional substrate for efficient hydrogen evolution // ACS Nano. American Chemical Society, 2014. Т. 8, № 5. С. 4940–4947.
38. Garand E. и др. Determination of noncovalent docking by infrared spectroscopy of cold gas-phase complexes // Science. American Association for the Advancement of Science, 2012. Т. 335, № 6069. С. 694–698.
39. Laursen A. B. и др. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution // Energy Environ. Sci. 2012. Т. 5, № 2. С. 5577.
40. Stephenson T. и др. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanocomposites // Energy Env. Sci. 2014. Т. 7, № 1. С. 209–231.
41. Radisavljevic B. и др. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2011. Т. 6, № 3. С. 147–150.
42. Wang N. и др. Synthesis of strongly fluorescent molybdenum disulfide nanosheets for cell-targeted labeling // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2014. Т. 6, № 22. С. 19888–19894.
43. Wang Y., Ni Y. Molybdenum disulfide quantum dots as a photoluminescence sensing platform for 2,4,6-trinitrophenol detection // Anal. Chem. American Chemical Society, 2014. Т. 86, № 15. С. 7463–7470.
44. Qiao W. и др. Luminescent monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots produced by multi-exfoliation based on lithium intercalation // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2015. Т. 359. С. 130–136.
45. Singh C. и др. Functionalized MoS<sub>2</sub> nanosheets assembled microfluidic immunosensor for highly sensitive detection of food pathogen // Sens. Actuators B Chem. Elsevier B.V., 2018. Т. 259. С. 1090–1098.

46. Hu L. и др. Exfoliation of layered europium hydroxide into unilamellar nanosheets // Wiley Online Libr. 2010. Т. 5, № 2. С. 248–251.
47. Elshof J. E. ten, Yuan H., Rodriguez P. G. Two-Dimensional Metal Oxide and Metal Hydroxide Nanosheets: Synthesis, Controlled Assembly and Applications in Energy Conversion and Storage // Adv. Energy Mater. 2016. Т. 6, № 23.
48. Yuan Y.-P. и др. Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion // Energy Env. Sci. 2014. Т. 7, № 12. С. 3934–3951.
49. Navalón S. и др. Covalently modified graphenes in catalysis, electrocatalysis and photoresponsive materials // Wiley Online Libr. Wiley-VCH Verlag, 2017. Т. 23, № 61. С. 15244–15275.
50. Zhou K. и др. Advanced Organic–Inorganic Hybrid Materials for Optoelectronic Applications // Adv. Funct. Mater. 2024. Т. 34, № 52. С. 2411671.
51. Vijayakanth T. и др. Recent Advances in Organic and Organic–Inorganic Hybrid Materials for Piezoelectric Mechanical Energy Harvesting // Adv. Funct. Mater. 2022. Т. 32, № 17. С. 2109492.
52. Gomez-Romero P. Hybrid Organic-Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity // Adv. Mater. 2001. Т. 13, № 3. С. 163–174.
53. Xu H. и др. Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (X = Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity // Appl. Catal. B Environ. 2013. Т. 129. С. 182–193.
54. Yu K. и др. The synergy effect of Graphene/SiO<sub>2</sub> hybrid materials on reinforcing and toughening epoxy resin // Fibers Polym. 2016. Т. 17, № 3. С. 453–459.
55. Judeinstein P., Sanchez C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary // J Mater Chem. 1996. Т. 6, № 4. С. 511–525.
56. Al Zoubi W. и др. Recent advances in hybrid organic-inorganic materials with spatial architecture for state-of-the-art applications // Prog. Mater. Sci. 2020. Т. 112. С. 100663.
57. Owens G. J. и др. Sol–gel based materials for biomedical applications // Prog. Mater. Sci. 2016. Т. 77. С. 1–79.
58. Pandey S., Mishra S. B. Sol–gel derived organic–inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. Т. 59, № 1. С. 73–94.

59. Li M., Luo Z., Zhao Y. Self-Assembled Hybrid Nanostructures: Versatile Multifunctional Nanoplatfoms for Cancer Diagnosis and Therapy // *Chem. Mater.* 2018. T. 30, № 1. C. 25–53.
60. Castelvetro V., De Vita C. Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004. T. 108–109. C. 167–185.
61. Reiss P. и др. Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials—preparation, electrical transport properties and applications // *Nanoscale.* 2011. T. 3, № 2. C. 446–489.
62. Yano S., Iwata K., Kurita K. Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process // *Mater. Sci. Eng. C.* 1998. T. 6, № 2–3. C. 75–90.
63. Premkumar T., Geckeler K. E. Graphene–DNA hybrid materials: Assembly, applications, and prospects // *Prog. Polym. Sci.* 2012. T. 37, № 4. C. 515–529.
64. Atri S., Tomar R. A Review on the Synthesis and Modification of Functional Inorganic–Organic–Hybrid Materials via Microwave-Assisted Method // *ChemistrySelect.* 2021. T. 6, № 34. C. 9351–9362.
65. Al-Saadi S., Singh Raman R. K. Silane Coatings for Corrosion and Microbiologically Influenced Corrosion Resistance of Mild Steel: A Review // *Materials.* 2022. T. 15, № 21. C. 7809.
66. Amrute A. P., Zibrowius B., Schüth F. Mechanochemical Grafting: A Solvent-less Highly Efficient Method for the Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials // *Chem. Mater.* 2020. T. 32, № 11. C. 4699–4706.
67. Ma J. и др. Biomimetic self-assembly of apatite hybrid materials: From a single molecular template to bi-/multi-molecular templates // *Biotechnol. Adv.* 2014. T. 32, № 4. C. 744–760.
68. Hoffmann F. и др. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. T. 45, № 20. C. 3216–3251.
69. Rueff J.-M. и др. Hydrothermal synthesis for new multifunctional materials: A few examples of phosphates and phosphonate-based hybrid materials // *J. Solid State Chem.* 2016. T. 236. C. 236–245.
70. Cai M. и др. Layer-by-Layer Self-Assembly Strategies of Atomically Thin Two-Dimensional Nanomaterials: Principles, Methods, and Functional Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2024. T. 7, № 24. C. 27940–27959.

71. Sirinakorn T. и др. Inorganic modification of layered silicates toward functional inorganic-inorganic hybrids // *Appl. Clay Sci.* 2018. Т. 153. С. 187–197.
72. Meng X. An overview of molecular layer deposition for organic and organic–inorganic hybrid materials: mechanisms, growth characteristics, and promising applications // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Т. 5, № 35. С. 18326–18378.
73. Islamoglu T. и др. Metal–Organic Frameworks against Toxic Chemicals // *Chem. Rev.* 2020. Т. 120, № 16. С. 8130–8160.
74. Furukawa H. и др. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science.* 2013. Т. 341, № 6149. С. 1230444.
75. Zhang X. и др. Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Photocatalysts: Structure, Mechanism and Applications // *Small Methods.* 2025. Т. 9, № 7. С. 2402096.
76. Lv N. и др. Electrocatalytic Porphyrin/Phthalocyanine-Based Organic Frameworks: Building Blocks, Coordination Microenvironments, Structure-Performance Relationships // *Adv. Sci.* 2023. Т. 10, № 7. С. 2206239.
77. Stock N., Biswas S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites // *Chem. Rev.* 2012. Т. 112, № 2. С. 933–969.
78. Freund R. и др. The Current Status of MOF and COF Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. Т. 60, № 45. С. 23975–24001.
79. Rowsell J. L. C., Yaghi O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. Т. 73, № 1–2. С. 3–14.
80. Schoedel A. и др. Structures of Metal–Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units // *Chem. Rev.* 2016. Т. 116, № 19. С. 12466–12535.
81. Ploetz E. и др. The Chemistry of Reticular Framework Nanoparticles: MOF, ZIF, and COF Materials // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Т. 30, № 41. С. 1909062.
82. Wang C. и др. Applications of water stable metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2016. Т. 45, № 18. С. 5107–5134.
83. Cai G. и др. Metal–Organic Framework-Based Hierarchically Porous Materials: Synthesis and Applications // *Chem. Rev.* 2021. Т. 121, № 20. С. 12278–12326.

84. Yu J. и др. CO<sub>2</sub> Capture and Separations Using MOFs: Computational and Experimental Studies // *Chem. Rev.* 2017. Т. 117, № 14. С. 9674–9754.
85. Li H.-Y. и др. Functional metal–organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Т. 49, № 17. С. 6364–6401.
86. Chughtai A. H. и др. Metal–organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Т. 44, № 19. С. 6804–6849.
87. Dhakshinamoorthy A., Li Z., Garcia H. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Т. 47, № 22. С. 8134–8172.
88. Bavykina A. и др. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives // *Chem. Rev.* 2020. Т. 120, № 16. С. 8468–8535.
89. Zhou Z., Vázquez-González M., Willner I. Stimuli-responsive metal–organic framework nanoparticles for controlled drug delivery and medical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Т. 50, № 7. С. 4541–4563.
90. Mendes R. F. и др. Metal–organic frameworks: a future toolbox for biomedicine? // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Т. 49, № 24. С. 9121–9153.
91. Yuan S. и др. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications // *Adv. Mater.* 2018. Т. 30, № 37. С. 1704303.
92. Burtch N. C., Jasuja H., Walton K. S. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks // *Chem. Rev.* 2014. Т. 114, № 20. С. 10575–10612.
93. Liu X., Wang X., Kapteijn F. Water and Metal–Organic Frameworks: From Interaction toward Utilization // *Chem. Rev.* 2020. Т. 120, № 16. С. 8303–8377.
94. Gan W. и др. Vertical MOF film supported on an organic–inorganic mixed substrate for complex wastewater purification // *Appl. Surf. Sci.* 2024. Т. 652. С. 159253.
95. Makiura R. и др. Surface nano-architecture of a metal – organic framework // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2010. Т. 9. С. 565–571.
96. Makiura R., Kitagawa H. Porous Porphyrin Nanoarchitectures on Surfaces // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. С. 3715–3724.
97. Huh S., Kim S.-J., Kim Y. Porphyrinic metal-organic frameworks from custom-designed porphyrins // *CrystEngComm.* 2015. Т. 18. С. 345–368.

98. Chen Y., Jiang H. Porphyrinic Metal – Organic Framework Catalyzed Heck-Reaction: Fluorescence “ Turn-On ” Sensing of Cu(II) Ion // *Chem. Mater.* 2016. Т. 28. С. 6698–6704.
99. Choi E. Y. и др. Pillared porphyrin homologous series: Intergrowth in metal-organic frameworks // *Inorg. Chem.* 2009. Т. 48, № 2. С. 426–428.
100. Feng D. и др. Construction of ultrastable porphyrin Zr metal-organic frameworks through linker elimination // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Т. 135, № 45. С. 17105–17110.
101. Feng D. и др. A Highly Stable Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Framework with **shp-a** Topology // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Т. 136, № 51. С. 17714–17717.
102. Zou W. и др. Biomimetic Superhelical Conducting Microfibers with Homochirality for Enantioselective Sensing // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Т. 136, № 2. С. 578–581.
103. Zhang Y., Bo X., Wang H. Facile synthesis of a Cu-based MOF confined in macroporous carbon hybrid material with enhanced electrocatalytic ability // *Chem. Commun.* 2013. Т. 49. С. 6885–6887.
104. Qian D. и др. Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths with Incorporated Metal–Organic Frameworks for Enhancing Volumetric Based CO<sub>2</sub> Capture Capability // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. Т. 4, № 11. С. 6125–6132.
105. Pachfule P. и др. One-dimensional confinement of a nanosized metal organic framework in carbon nanofibers for improved gas adsorption w // *Chem. Commun.* 2012. Т. 48. С. 2009–2011.
106. Zacher D. и др. Liquid-Phase Epitaxy of Multicomponent Layer-Based Porous Coordination Polymer Thin Films of [M(L)(P)<sub>0.5</sub>] Type: Importance of Deposition Sequence on the Oriented Growth // *Chem. – Eur. J.* 2011. Т. 17, № 5. С. 1448–1455.
107. Ohnsorg M. L., Beaudoin C. K., Anderson M. E. Fundamentals of MOF Thin Film Growth via Liquid-Phase Epitaxy: Investigating the Initiation of Deposition and the Influence of Temperature // *Langmuir.* 2015. Т. 31, № 22. С. 6114–6121.
108. Xu G. и др. Facile “Modular Assembly” for Fast Construction of a Highly Oriented Crystalline MOF Nanofilm // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Т. 134, № 40. С. 16524–16527.

109. Jahan M., Bao Q., Loh K. P. Electrocatalytically Active Graphene–Porphyrin MOF Composite for Oxygen Reduction Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Т. 134, № 15. С. 6707–6713.
110. Motoyama S. и др. Highly Crystalline Nanofilm by Layering of Porphyrin Metal–Organic Framework Sheets // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Т. 133, № 15. С. 5640–5643.
111. Shekhah O. Layer-by-Layer Method for the Synthesis and Growth of Surface Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs) // *Materials*. 2010. Т. 3. С. 1302–1315.
112. Liu J. и др. A new class of epitaxial porphyrin metal-organic framework thin films with extremely high photocarrier generation efficiency: promising materials for all-solid-state solar cell // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Т. 4. С. 12739–12747.
113. Wang Z. и др. Electrochemical performance and transformation of Co-MOF/reduced graphene oxide composite // *Mater. Lett. Elsevier B.V.*, 2017. Т. 193. С. 216–219.
114. Petit C., Bandosz T. J. MOF – graphite oxide nanocomposites : surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia // *J. Mater. Chem.* 2009. Т. 19. С. 6521–6528.
115. Petit C., Mendoza B., Bandosz T. J. Hydrogen Sulfide Adsorption on MOF s and MOF /Graphite Oxide Composites // *Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* 2010. Т. 11. С. 3678–3684.
116. Jayakumar A. и др. MOF -Derived Hollow Cage  $Ni_x Co_{3-x} O_4$  and Their Synergy with Graphene for Outstanding Supercapacitors // *Small*. 2017. Т. 13. С. 1603102.
117. Novoselov K. S. и др. Two-dimensional atomic crystals // *PNAS*. 2005. Т. 102, № 30. С. 10451–10453.
118. Li X. и др. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes // *Nano Lett.* 2009. Т. 9, № 12. С. 4359–4363.
119. Cai W. и др. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Т. 95, № 12. С. 123115.

120. Liu M., Zhang R., Chen W. Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications // *Chem. Rev.* 2014. T. 114, № 10. С. 5117–5160.
121. Mahmoudi T., Wang Y., Hahn Y.-B. Graphene and its derivatives for solar cells application // *Nano Energy.* 2018. T. 47. С. 51–65.
122. Li C. и др. Recent progress of graphene-based materials in lithium-ion capacitors // *J. Phys. Appl. Phys.* 2019. T. 52, № 14. С. 143001.
123. Shi Z. и др. Predicting Two-Dimensional Silicon Carbide Monolayers // *ACS Nano.* 2015. T. 9, № 10. С. 9802–9809.
124. Zhang Y. Y., Pei Q. X., Wang C. M. Mechanical properties of graphynes under tension: A molecular dynamics study // *Appl. Phys. Lett.* 2012. T. 101, № 8. С. 081909.
125. Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal // *Nat. Mater.* 2004. T. 3, № 6. С. 404–409.
126. Feng B. и др. Experimental realization of two-dimensional boron sheets // *Nat. Chem.* 2016. T. 8, № 6. С. 563–568.
127. Mannix A. J. и др. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs // *Science.* 2015. T. 350, № 6267. С. 1513–1516.
128. Wang T. и др. Xenes as an Emerging 2D Monoelemental Family: Fundamental Electrochemistry and Energy Applications // *Adv. Funct. Mater.* 2020. T. 30, № 36. С. 2002885.
129. Shan G. и др. Recent progress in emergent two-dimensional silicene // *Nanoscale.* 2023. T. 15, № 7. С. 2982–2996.
130. Lan C. и др. 2D WS<sub>2</sub>: From Vapor Phase Synthesis to Device Applications // *Adv. Electron. Mater.* 2021. T. 7, № 7. С. 2000688.
131. Duerloo K.-A. N., Li Y., Reed E. J. Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers // *Nat. Commun.* 2014. T. 5, № 1. С. 4214.
132. Naguib M., Barsoum M. W., Gogotsi Y. Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes // *Adv. Mater.* 2021. T. 33, № 39. С. 2103393.
133. Liu X. и др. Design strategy for MXene and metal chalcogenides/oxides hybrids for supercapacitors, secondary batteries and electro/photocatalysis // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2022. T. 464.

134. Haque F. и др. Two-Dimensional Transition Metal Oxide and Chalcogenide-Based Photocatalysts // *Nano-Micro Lett.* 2018. Т. 10, № 2. С. 23.
135. Stoumpos C. C. и др. Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors // *Chem. Mater.* 2016. Т. 28, № 8. С. 2852–2867.
136. Xiong P. и др. Progress and perspective on two-dimensional unilamellar metal oxide nanosheets and tailored nanostructures from them for electrochemical energy storage // *Energy Storage Mater.* 2019. Т. 19. С. 281–298.
137. Lu X. и др. 2D Layered Double Hydroxide Nanosheets and Their Derivatives Toward Efficient Oxygen Evolution Reaction // *Nano-Micro Lett.* 2020. Т. 12, № 1. С. 86.
138. Yi H. и др. Recent Advance of Transition-Metal-Based Layered Double Hydroxide Nanosheets: Synthesis, Properties, Modification, and Electrocatalytic Applications // *Adv. Energy Mater.* 2021. Т. 11, № 14. С. 2002863.
139. Zhu Q., Wang X., Li J.-G. Recent progress in layered rare-earth hydroxide (LRH) and its application in luminescence // *J. Adv. Ceram.* 2017. Т. 6, № 3. С. 177–186.
140. Shanmugam V. и др. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials // *Part. Part. Syst. Charact.* 2022. Т. 39, № 6. С. 2200031.
141. Kaul A. B. Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications // *J. Mater. Res.* 2014. Т. 29, № 3. С. 348–361.
142. Ali L. и др. Exfoliation of MoS<sub>2</sub> Quantum Dots: Recent Progress and Challenges // *Nanomaterials.* 2022. Т. 12, № 19. С. 3465.
143. Tan T. и др. 2D material optoelectronics for information functional device applications: status and challenges // *Wiley Online Libr. John Wiley and Sons Inc.*, 2020. Т. 7, № 11.
144. Choi W. и др. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications // *Mater. Today.* 2017. Т. 20, № 3. С. 116–130.

145. Zhou X., Sun H., Bai X. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Biomedical Applications and Biosafety Evaluation // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020. Т. 8. С. 236.
146. Wu M. и др. Synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides for electronics and optoelectronics // *InfoMat.* 2021. Т. 3, № 4. С. 362–396.
147. Mia A. K., Meuyappan M., Giri P. K. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Based Biosensors: From Fundamentals to Healthcare Applications // *Biosensors.* 2023. Т. 13, № 2. С. 169.
148. Song L. и др. Recent progress of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides: Syntheses, physical properties, and applications // *J. Appl. Phys.* 2022. Т. 131, № 6. С. 060902.
149. Ambrosi A., Pumera M. Electrochemical Exfoliation of MoS<sub>2</sub> Crystal for Hydrogen Electrogenation // *Chem. – Eur. J.* 2018. Т. 24, № 69. С. 18551–18555.
150. Lei L. и др. A fantastic two-dimensional MoS<sub>2</sub> material based on the inert basal planes activation: Electronic structure, synthesis strategies, catalytic active sites, catalytic and electronics properties // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Т. 399. С. 213020.
151. Thomas N. и др. 2D MoS<sub>2</sub>: structure, mechanisms, and photocatalytic applications // *Mater. Today Sustain.* 2021. Т. 13. С. 100073.
152. Dai W. и др. Tunable Fabrication of Molybdenum Disulfide Quantum Dots for Intracellular MicroRNA Detection and Multiphoton Bioimaging // *Small.* Wiley-VCH Verlag, 2015. Т. 11, № 33. С. 4158–4164.
153. Gupta A., Arunachalam V., Vasudevan S. Water dispersible, positively and negatively charged MoS<sub>2</sub> nanosheets: Surface chemistry and the role of surfactant binding // *J. Phys. Chem. Lett.* American Chemical Society, 2015. Т. 6, № 4. С. 739–744.
154. Wang M. и др. Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS<sub>2</sub> nanoparticles assembled from nanosheets // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Т. 5, № 3. С. 1003–1008.
155. Yuan Y. J. и др. Construction of a noble-metal-free photocatalytic H<sub>2</sub> evolution system using MoS<sub>2</sub>/reduced graphene oxide catalyst and zinc porphyrin photosensitizer // *J. Phys. Chem. C.* American Chemical Society, 2017. Т. 121, № 39. С. 24452–24462.

156. Li X., Zhu H. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications // *J. Materiomics*. 2015. Т. 1, № 1. С. 33–44.
157. Samy O. и др. A Review on MoS<sub>2</sub> Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges // *Crystals*. 2021. Т. 11, № 4. С. 355.
158. Singh A. K. и др. 2D layered transition metal dichalcogenides (MoS<sub>2</sub>): Synthesis, applications and theoretical aspects // *Appl. Mater. Today*. 2018. Т. 13. С. 242–270.
159. Fan X. и др. Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion // *Nano Lett.* 2015. Т. 15, № 9. С. 5956–5960.
160. Shi D. и др. Ultrasonic-Ball Milling: A Novel Strategy to Prepare Large-Size Ultrathin 2D Materials // *Small*. 2020. Т. 16, № 13. С. 1906734.
161. Kim S. и др. Novel Exfoliation of High-Quality 2H-MoS<sub>2</sub> Nanoflakes for Solution-Processed Photodetector // *Nanomaterials*. 2020. Т. 10, № 6. С. 1045.
162. Chithaiah P. и др. Solving the “MoS<sub>2</sub> Nanotubes” Synthetic Enigma and Elucidating the Route for Their Catalyst-Free and Scalable Production // *ACS Nano*. 2020. Т. 14, № 3. С. 3004–3016.
163. Jia Y. и др. Facile synthesis of branched MoS<sub>2</sub> nanowires // *Chem. Phys.* 2018. Т. 513. С. 209–212.
164. Arshad F. и др. 2D MoS<sub>2</sub> nanoplatelets for fouling resistant membrane surface // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. Т. 590. С. 415–423.
165. Thomas A., Jinesh K. B. Excitons and Trions in MoS<sub>2</sub> Quantum Dots: The Influence of the Dispersing Medium // *ACS Omega*. 2022. Т. 7, № 8. С. 6531–6538.
166. Wang Z., Mi B. Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Nanosheets // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Т. 51, № 15. С. 8229–8244.
167. Zhu B., Lang J., Hu Y. H. S-Vacancy induced indirect-to-direct band gap transition in multilayer MoS<sub>2</sub> // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Т. 22, № 44. С. 26005–26014.
168. Taffelli A. и др. MoS<sub>2</sub> Based Photodetectors: A Review // *Sensors*. 2021. Т. 21, № 8. С. 2758.

169. Rai D. P. и др. Electronic and optical properties of 2D monolayer (ML) MoS<sub>2</sub> with vacancy defect at S sites // Nano-Struct. Nano-Objects. 2020. Т. 21. С. 100404.
170. Ren X. и др. One-step hydrothermal synthesis of monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 3, № 20. С. 10693–10697.
171. Xu B. и др. Thiol-functionalized single-layered MoS<sub>2</sub> nanosheet as a photoluminescence sensing platform via charge transfer for dopamine detection // Sens. Actuators B Chem. Elsevier B.V., 2017. Т. 246. С. 380–388.
172. Song H. и др. Preparation and tribological properties of MoS<sub>2</sub> /graphene oxide composites // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2017. Т. 419. С. 24–34.
173. Liu H. F., Wong S. L., Chi D. Z. CVD Growth of MoS<sub>2</sub> -based Two-dimensional Materials // Chem. Vap. Depos. 2015. Т. 21, № 10-11–12. С. 241–259.
174. Shim J. и др. Controlled crack propagation for atomic precision handling of wafer-scale two-dimensional materials // Science. American Association for the Advancement of Science, 2018. Т. 362, № 6415. С. 665–670.
175. Zhou K. и др. As-prepared MoS<sub>2</sub> quantum dot as a facile fluorescent probe for long-term tracing of live cells // Nanotechnology. Institute of Physics Publishing, 2016. Т. 27, № 27. С. 275101.
176. Pariari D., Sarma D. D. Nature and origin of unusual properties in chemically exfoliated 2D MoS<sub>2</sub> // APL Mater. 2020. Т. 8, № 4. С. 040909.
177. Yang X. и др. Efficient exfoliation to MoS<sub>2</sub> nanosheets by salt-assisted refluxing and ultrasonication with photocatalytic application // Mater. Lett. 2019. Т. 255. С. 126596.
178. Parida S. и др. Vertically Stacked 2H-1T Dual-Phase MoS<sub>2</sub> Microstructures during Lithium Intercalation: A First Principles Study // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Т. 103, № 11. С. 6603–6614.
179. El Garah M. и др. MoS<sub>2</sub> nanosheets via electrochemical lithium-ion intercalation under ambient conditions // FlatChem. 2018. Т. 9. С. 33–39.
180. Islam M. A. и др. Exfoliation mechanisms of 2D materials and their applications // Appl. Phys. Rev. 2022. Т. 9, № 4. С. 041301.

181. Manna K. и др. Toward Understanding the Efficient Exfoliation of Layered Materials by Water-Assisted Cosolvent Liquid-Phase Exfoliation // *Chem. Mater.* 2016. Т. 28, № 21. С. 7586–7593.
182. Venkatram S. и др. Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. Т. 59, № 10. С. 4188–4194.
183. Ma H. и др. Investigating the exfoliation behavior of MoS<sub>2</sub> and graphite in water: A comparative study // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Т. 512. С. 145588.
184. Sun J. и др. Synthesis Methods of Two-Dimensional MoS<sub>2</sub>: A Brief Review // *Crystals.* 2017. Т. 7, № 7. С. 198.
185. Muscuso L. и др. Optical, Vibrational, and Structural Properties of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Obtained by Exfoliation and Fragmentation via Ultrasound Cavitation in Isopropyl Alcohol // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Т. 119, № 7. С. 3791–3801.
186. Wu P.-R., Liu Z., Cheng Z.-L. Ultrasound-Assisted Alkaline Solution Reflux for As-Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets // *ACS Omega.* 2019. Т. 4, № 6. С. 9823–9827.
187. Yu H. и др. A reliable and highly efficient exfoliation method for water-dispersible MoS<sub>2</sub> nanosheet // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Т. 514. С. 642–647.
188. Sokolov M. R. и др. A new 2-methylimidazole-assisted liquid-exfoliation method for a rapid scalable fabrication of chemically pure MoS<sub>2</sub> nanosheets // *Colloids Interface Sci. Commun. Elsevier B.V.*, 2022. Т. 47.
189. Liu N. и др. Large-Area Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation // *ACS Nano.* 2014. Т. 8, № 7. С. 6902–6910.
190. Zhang P. и др. Electrochemically Exfoliated High-Quality 2H-MoS<sub>2</sub> for Multiflake Thin Film Flexible Biosensors // *Small.* 2019. Т. 15, № 23. С. 1901265.
191. Feng W. и др. Synthesis and assembly of rare earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Т. 254, № 9–10. С. 1038–1053.
192. Dong H. и др. Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy // *Chem. Rev.* 2015. Т. 115, № 19. С. 10725–10815.

193. Viswanathan S. и др. Alternatives to Gadolinium-Based Metal Chelates for Magnetic Resonance Imaging // *Chem. Rev.* 2010. Т. 110, № 5. С. 2960–3018.
194. Ling Ji X. и др. Luminescent properties of organic–inorganic hybrid monoliths containing rare-earth complexes // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. Т. 275, № 1–2. С. 52–58.
195. Gándara F. и др. Layered rare-earth hydroxides: A class of pillared crystalline compounds for intercalation chemistry // *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2006. Т. 45, № 47. С. 7998–8001.
196. Liang J., Ma R., Sasaki T. Layered rare-earth hydroxides: crystal engineering toward functional nanosheets // *Trends Chem.* 2023. Т. 5, № 11. С. 799–813.
197. Xu J. и др. Ultrathin 2D Rare-Earth Nanomaterials: Compositions, Syntheses, and Applications // *Adv. Mater.* 2020. Т. 32, № 3. С. 1806461.
198. Yaprntsev A. D., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Layered rare-earth hydroxides: a new family of anion-exchangeable layered inorganic materials // *Russ. Chem. Rev.* 2020. Т. 89, № 6. С. 629–666.
199. Geng F. и др. Structural Study of a Series of Layered Rare-Earth Hydroxide Sulfates // *Inorg. Chem.* 2011. Т. 50, № 14. С. 6667–6672.
200. Newman S. P., Jones W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions // *J. Solid State Chem.* 1999. Т. 148, № 1. С. 26–40.
201. Marciniak L. и др. Sensitivity of a Nanocrystalline Luminescent Thermometer in High and Low Excitation Density Regimes // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Т. 120, № 16. С. 8877–8882.
202. Ogawa M., Kaiho H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles // *Langmuir.* 2002. Т. 18, № 11. С. 4240–4242.
203. Kawahara Y. и др. Synthesis of High-Brightness Sub-micrometer  $Y_2O_3$  Red Phosphor Powders by Complex Homogeneous Precipitation Method // *Chem. Mater.* 2006. Т. 18, № 26. С. 6303–6307.
204. Geng F. и др. Synthesis and Properties of Well-Crystallized Layered Rare-Earth Hydroxide Nitrates from Homogeneous Precipitation. 2009. Т. 48. С. 6724–6730.

205. Fu Z. и др.  $\text{La}_2 \text{Sn}_2 \text{O}_7 \cdot \text{Eu}^{3+}$  Micronanospheres: Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties // *Cryst. Growth Des.* 2009. Т. 9, № 1. С. 616–621.
206. Plumley A. L. A simplified bomb for hydrothermal synthesis // *J. Chem. Educ.* 1960. Т. 37, № 4. С. 201.
207. McIntyre L. J., Jackson L. K., Fogg A. M.  $\text{Ln}_2 (\text{OH})_5 \text{NO}_3 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$  (Ln = Y, Gd–Lu): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts // *Chem. Mater.* 2008. Т. 20, № 1. С. 335–340.
208. Lee K., Byeon S. Extended Members of the Layered Rare-Earth Hydroxide Family,  $\text{RE}_2 (\text{OH})_5 \text{NO}_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$  (RE = Sm, Eu, and Gd): Synthesis and Anion-Exchange Behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Т. 2009, № 7. С. 929–936.
209. Song B. и др. Hydrothermal Reactions of Biomass-Derived Platform Molecules: Distinct Effect of Aprotic and Protic Solvents on Primary Decomposition of Glucose and Fructose in Hot-Compressed Solvent/Water Mixtures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Т. 59, № 16. С. 7336–7345.
210. Sherratt J., Sharifi Haddad A., Rafati R. Hot Solvent-Assisted Gravity Drainage in Naturally Fractured Heavy Oil Reservoirs: A New Model and Approach to Determine Optimal Solvent Injection Temperature // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Т. 57, № 8. С. 3043–3058.
211. Lee K., Byeon S. Synthesis and Aqueous Colloidal Solutions of  $\text{RE}_2 (\text{OH})_5 \text{NO}_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$  (RE = Nd and La) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Т. 2009, № 31. С. 4727–4732.
212. Lee K., Byeon S. Synthesis and Aqueous Colloidal Solutions of  $\text{RE}_2 (\text{OH})_5 \text{NO}_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$  (RE = Nd and La) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Т. 2009, № 31. С. 4727–4732.
213. Geng F. и др. New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties // *Chem. – Eur. J.* 2008. Т. 14, № 30. С. 9255–9260.
214. Lee K., Byeon S. Synthesis and Aqueous Colloidal Solutions of  $\text{RE}_2 (\text{OH})_5 \text{NO}_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$  (RE = Nd and La) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Т. 2009, № 31. С. 4727–4732.
215. Hu L. и др. Exfoliation of Layered Europium Hydroxide into Unilamellar Nanosheets // *Chem. – Asian J.* 2010. Т. 5, № 2. С. 248–251.

216. Lee B. I. и др. Synthesis and Photoluminescence of Colloidal Solution Containing Layered Rare-earth Hydroxide Nanosheets // Bull. Korean Chem. Soc., 2012. Т. 33, № 2. С. 601–607.
217. Ten Elshof J. E., Yuan H., Gonzalez Rodriguez P. Two-Dimensional Metal Oxide and Metal Hydroxide Nanosheets: Synthesis, Controlled Assembly and Applications in Energy Conversion and Storage // Adv. Energy Mater. 2016. Т. 6, № 23. С. 1600355.
218. Wu L., Chen G., Li Z. Layered Rare-Earth Hydroxide/Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels with Highly Tunable Photoluminescence // Small. 2017. Т. 13, № 23. С. 1604070.
219. Wang L. и др. In-situ incorporation of Copper(II) porphyrin functionalized zirconium MOF and TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction // Sci. Bull. 2019. Т. 64, № 13. С. 926–933.
220. Zvyagina A. I. и др. A facile approach to fabricating ultrathin layers of reduced graphene oxide on planar solids // Carbon. Elsevier Ltd, 2018. Т. 134. С. 62–70.
221. Cheng H. и др. Rapid and visual detection of protamine based on ionic self-assembly of a water soluble perylene diimide derivative // Dyes Pigments. 2020. Т. 180. С. 108456.
222. Datar A., Balakrishnan K., Zang L. One-dimensional self-assembly of a water soluble perylene diimide molecule by pH triggered hydrogelation // Chem. Commun. 2013. Т. 49, № 61. С. 6894.
223. Sokolov M. R. и др. Intercalation of Porphyrin-Based SURMOF in Layered Eu(III) Hydroxide: An Approach Toward Symbiotic Hybrid Materials // Adv. Funct. Mater. Wiley-VCH Verlag, 2020. Т. 30, № 27.
224. Geng F. и др. General Synthesis and Structural Evolution of a Layered Family of Ln<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub> · n H<sub>2</sub>O (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y) // J. Am. Chem. Soc. 2008. Т. 130, № 48. С. 16344–16350.
225. Liu L. и др. Langmuir-Blodgett films of heteropolyoxometalate/organomercury acetylide hybrid composites: Characterization and photoelectric properties // Chem. Mater. 2007. Т. 19, № 7. С. 1704–1711.
226. Zhan Y. и др. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS<sub>2</sub> atomic layers on a SiO<sub>2</sub> substrate // Small. 2012. Т. 8, № 7. С. 966–971.

227. Dubas A. L. и др. Ultrathin Polydiacetylene-Based Synergetic Composites with Plasmon-Enhanced Photoelectric Properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Т. 9, № 50. С. 43838–43845.
228. Lin Y.-J., Su T.-H. SiO<sub>2</sub> substrate passivation effects on the temperature-dependent electrical properties of MoS<sub>2</sub> prepared by the chemical vapor deposition method // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2017. Т. 28, № 14. С. 10106–10111.
229. Nasiri S. и др. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Nano Trends*. 2023. Т. 3. С. 100015.
230. Shahi P. K. и др. Investigation of optical properties and energy transfer in Eu(III) and Tb(III) based composite compound dispersed in polar, non-polar solvents and polymer matrix // *Mater. Res. Express*. 2019. Т. 6, № 4. С. 046204.
231. Lin Y.-J., Su T.-H. SiO<sub>2</sub> substrate passivation effects on the temperature-dependent electrical properties of MoS<sub>2</sub> prepared by the chemical vapor deposition method // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2017. Т. 28, № 14. С. 10106–10111.
232. Nasiri S. и др. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Nano Trends*. 2023. Т. 3. С. 100015.
233. Shahi P. K. и др. Investigation of optical properties and energy transfer in Eu(III) and Tb(III) based composite compound dispersed in polar, non-polar solvents and polymer matrix // *Mater. Res. Express*. 2019. Т. 6, № 4. С. 046204.
234. Chen B. и др. Preparation of MoS<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective // *Nanoscale*. 2018. Т. 10, № 1. С. 34–68.
235. An J., Qu Y., Wang G. The multiple roles of rare earth elements in the field of photocatalysis // *Inorg. Chem. Front*. 2024. Т. 11, № 1. С. 11–28.
236. Dorenbos P. The Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ground state locations in compounds obtained from thermoluminescence and intervalence charge transfer studies // *Opt. Mater*. 2019. Т. 91. С. 333–337.
237. Nugmanova A. G. и др. Interfacial self-assembly of porphyrin-based SURMOF/graphene oxide hybrids with tunable pore size: An approach toward size-selective ambivalent heterogeneous photocatalysts // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2022. Т. 579.

238. Yu H. и др. Fabrication and Characterization of Visible to Near-Infrared Photodetector Based on Multilayer Graphene/Mg<sub>2</sub>Si/Si Heterojunction // *Nanomaterials*. 2022. Т. 12, № 18. С. 3230.
239. Thommes M. и др. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. Т. 87, № 9–10. С. 1051–1069.
240. Nugmanova A. G., Kalinina M. A. Self-Assembly of Metal-Organic Frameworks in Pickering Emulsions Stabilized with Graphene Oxide // *Colloid J. Pleiades journals*, 2021. Т. 83, № 5. С. 614–626.
241. Geng F. и др. New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties // *Chem. – Eur. J.* 2008. Т. 14, № 30. С. 9255–9260.
242. Barron P. M. и др. A Bioinspired Synthetic Approach for Building Metal–Organic Frameworks with Accessible Metal Centers // *Inorg. Chem.* 2010. Т. 49, № 22. С. 10217–10219.
243. Biggs A. I. A Spectrophotometric Determination of the Dissociation Constants of p-Nitrophenol and Papaverine // *Trans. Faraday Soc.* 1954. Т. 50. С. 800–802.
244. Geng F. и др. New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties // *Chem. - Eur. J.* 2008. Т. 14. С. 9255–9260.
245. Zvyagina A. I. и др. Layer-by-layer assembly of porphyrin-based metal-organic frameworks on solids decorated with graphene oxide // *New J. Chem.* 2017. Т. 41, № 3. С. 948–957.
246. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi B.* 1966. Т. 15, № 2. С. 627–637.
247. Guo Y. и др. Photocatalytic activity enhanced via surface hybridization // *Carbon Energy*. 2020. Т. 2, № 3. С. 308–349.