

## Ковалентная химия на графене

Чун Кiang Чуа и Мартин Пумера\*

Цитирую это: *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3222

Получено 22 ноября 2012 г.

DOI: 10.1039/c2cs35474h

www.rsc.org/csr

Недавний рост производства графена стал свидетелем использования графена в качестве многообещающего материала в множестве применений. Потенциал графена может быть увеличен экспоненциально при условии, что технологичность и ширину запрещенной зоны можно точно регулировать. Для достижения этой цели химическая функционализация графен остается важным и фундаментальным подходом. Цель этого учебного обзора - предоставить широкое освещение последних методов функционализации графена, основанных на решениях, в сжатой форме механистическим образом. Мы фокусируемся на реакциях графена.  $sp^2$  остов, такой как нуклеофильный присоединение, циклоприсоединение, присоединение свободных радикалов, замены и перегруппировки.

## Ключевые моменты для изучения

- (1) [Общие сведения], Чтобы ознакомиться с доступными в настоящее время методами функционализации графена  $sp^2$  углеродная основа.
- (2) [Механизм] Для изучения механизмов хорошо зарекомендовавших себя синтетических методов функционализации графена  $sp^2$  углеродная основа. Это имеет большое значение для материаловедов.

## 1. Введение

Графен представляет собой двумерный углерод толщиной в один атом аллотроп, состоящий из сопряженной системы  $sp^2$  атомы углерода расположены в виде сот. Это "единый углеродный слой" структура графита, описывающая его природу по аналогии с полициклический ароматический углеводород квазibesконечного размера", основанный на определении IUPAC. Хотя концепция графена имеет существует с 1940-х годов, первоначально считалось, что он слишком термодинамически нестабилен, чтобы существовать в условиях окружающей среды.<sup>1</sup> Графен был впервые замечен на поверхности платины (100) в 19682 году, а недавний всплеск интереса относится к 2004 году статья Гейма и Новоселова о отдельно стоящем монослое лист графена.<sup>3</sup>

Это открытие открыло целый набор свойств на графен отличается повышенной электропроводностью, оптической прозрачностью, механической прочностью и теплопроводностью проводимостью. 4,5 Точки перекрытия между валентностью и зона проводимости в точке Дирака привела к тому, что графен стал материалом с нулевой запрещенной зоной. Амбиполярное электрическое поле эффект, при котором носителями заряда могут быть электроны или дырки привел к его высокой концентрации и подвижности носителей заряда . Кроме того, квантовый эффект Холла даже при окружающей

соблюдались условия. Также была установлена высокая оптическая прозрачность присущ графену с поглощением приблизительно 2,3% по отношению к видимому свету. С прочностью на разрыв 42 нм–1 при модуле Юнга 1,0 ТПа графен является одним из самых прочных доступных материалов. Наконец, графен, измеренный до приблизительно 5000 Вт мК–1 для его теплопроводности в условиях окружающей среды. Эти присущие графену свойства позволили графену найти широкий спектр потенциальных применений в таких областях, как as, солнечные элементы, системы доставки лекарств, биосенсоры, транзисторы, суперконденсаторы, устройства памяти и т.д. 5-7

Несмотря на то, что графен имеет большие перспективы для различных приложениях, все еще есть два основных недостатка до его переноса в успешные реальные приложения. Нулевой запрещенная зона графена обеспечивает отличную электропроводность но это также является ловушкой, поскольку полевой эффект на основе графена транзисторы будут работать при очень малом соотношении включения / выключения.<sup>8</sup> Кроме того, физическое обращение с графеновыми листами сложная задача, поскольку графен не растворим в большинстве растворителей. На сегодняшний день графен растворим только в растворителях, проявляющих поверхностное натяжение, близкое к 40-50 МДж/м<sup>2</sup>, например бензилбензоат, N, N-диметилацетамид (DMA),  $\gamma$ -бутиролактон или 1,3-диметил-2-имидазолидинон.<sup>9</sup> Частые проблемы с графеновыми листами образование необратимых агломератов или повторная укладка с образованием графита неизбежны из-за  $\pi$ - $\pi$  укладки и ван-дер-ваальсовых взаимодействий также вызывает озабоченность. Обширные исследования по разработке эти два основных вопроса как таковые важны перед использованием графен в реальных приложениях.

Отделение химии и биологической химии, Физико-математический факультет Естественные науки, Наньянский технологический университет, 21 Nanyang Link, Сингапур 637371. Электронная почта: pumera@ntu.edu.sg; Факс: +65 6791-1961

Химическая функционализация графена является одним из многих решений для решения вышеуказанных проблем, связанных с графеном. Химическая функционализация с помощью методов синтетической химии позволяют получать р- и п-легированный графен на основе выбора электронодонорных или отводящих комплексов ковалентно связан с углеродной сеткой графена. электронными свойствами часто можно управлять с помощью легирования концентрация.<sup>10,11</sup> Таким образом, успешное легирование привело бы к открытию запрещенной зоны вблизи уровня Ферми графена, так что the "металлическая" природа графена была бы преобразована в 'полупроводниковую' природу. Кроме того, путем изменения групп которые ковалентно связаны с углеродной сеткой графена, может быть легко достигнута модификация растворимости графена как в органических, так и в водных растворителях. Ограниченность системы растворителей ограничивает универсальность и применимость графена в различных областях применения. Путем нанесения соответствующих производных на углеродную сетку графена., химически функционализированный графен может быть дополнительно обработан с помощью растворителя такие методы, как нанесение покрытия методом отжима, фильтрация или послойная послойная сборка в реальных приложениях. Многочисленные области применения и влияние функционализаций на свойства графена можно найти в недавних обзорных статьях.<sup>12,13</sup> Таким образом, химические функционализация потенциально может проложить путь к использованию графена в реальных приложениях.

Поскольку важность химической функционализации в этом руководстве невозможно было выделить графен в достаточной степени обзор направлен на то, чтобы дать общее представление о химической функции нализации, достигнутые на графене в качестве дополнения к недавней обзорной статье.<sup>14</sup> Этот обзор будет посвящен последние публикации, основанные на ковалентной функционализации графена  $sp^2$  углеродной сети с использованием традиционных методов синтетической химии, что означает, что это в обзоре будут исключены обычные модификации, выполняемые с графеном производные, такие как, в частности, платформы с оксидом графена химические процессы, связанные с кислородсодержащими группами на графене

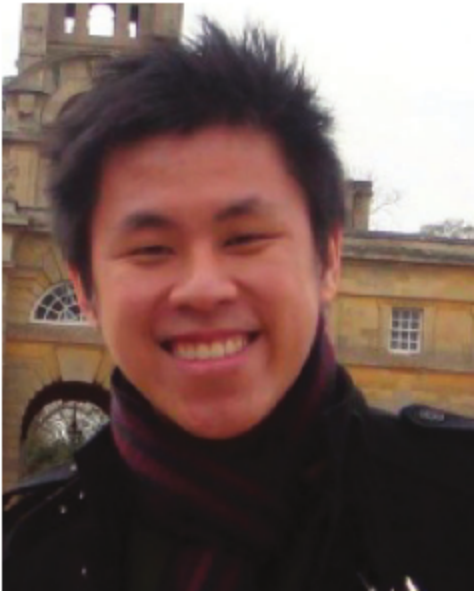
оксид, включающий нуклеофильное замещение, электрофильные заместители реакции образования, конденсации и присоединения, а также общее восстановление оксида графена. Заинтересованные читатели могли бы продолжайте изучать нековалентную функционализацию на графене из другой обзорной статьи.<sup>12</sup> В частности, в этом руководстве обзор, варианты графена (т. е. химическое осаждение из паровой фазы эпитаксиальный или химически восстановленный графен) были бы игнорируются как кардинально отличающиеся, при условии, что химическая функционализация включает образование ковалентных связей с углеродной сетью. Этот обзор учебника является ком-разделен на пять основных разделов, в основном на нуклеофильный присоединение, циклоприсоединение, присоединение свободных радикалов, замещение и реакции перегруппировки. Мы также сосредоточимся на описании общих механизмов этих реакций.

## 2. Ковалентная функционализация на графене углеродная сеть

### 2.1 Нуклеофильное присоединение

Реакция Бингеля возникла в результате циклопропанирования химический состав фуллерена. В нем используется галогенидное производное диэтила малонатный фрагмент в присутствии основания, такого как 1,8- диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен или гидрид натрия. С тех пор он всегда находил свое применение в химии графена, учитывая простоту условий его реакции. Галоген-малонатная составляющая обычно образуется образуется *in situ* в смеси тетрагалогенметана и База. Основание извлекает протон из галогенид-малоната, чтобы получить енолят, который впоследствии нуклеофильно атакует Связь C=C на углеродном каркасе графена. Полученный карбанион подвергается последующему нуклеофильному замещению который вытесняет атом галогенида с образованием циклопропана аддукт посредством замыкания внутримолекулярного кольца, как показано на схеме 1.

Основываясь на реакции циклопропанирования Бингеля, Тагматархис с коллегами успешно внедрили аддукты циклопропана



Чун Кианг Чуа

Чун Кианг Чуа получил степень бакалавра химии в Наньянском технологическом Университет (NTU) Сингапура в 2010. В настоящее время он изучает докторскую степень у профессора. Мартин Пумера в NTU. Его исследования интересы сосредоточены на модификациях органической химии и электрохимии графена.



Проф. Мартин Пумера получил степень Доктора философии в Карловом университете, Чехия в 2001 году. После двух постдокторантура (США, Испания), он поступил на работу в Национальный институт Материаловедения, Япония, в 2006 г. для оформления срока пребывания в должности-повышение и принят на постоянную работу должность в 2008 году. Проф. Пумера поступил в Наньянский технологический логический университет, Сингапур, в 2010. Профессор. У Пумеры есть интересы Мартин Пумера в конкретных областях электрохимии и синтетической химии

углеродных наноматериалов, наномоторов, нанотоксичности и энергии устройств хранения. Он является заместителем редактора отдела науки и технологий Advanced Materials, членом редакционной коллегии Electrophoresis, Electroanalysis, The Chemical Records и eight другие журналы. Его индекс Хирша - 39.



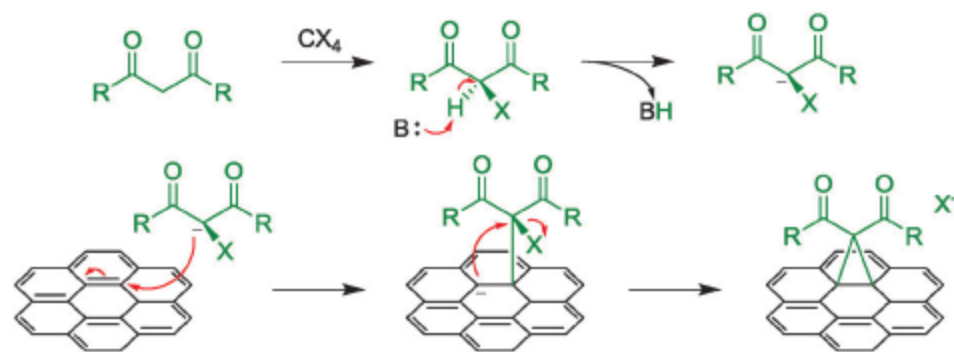


Схема 1 Механизм (вверху) образования галогенидного производного енолята (внизу) добавление галогенидного производного енолята к графену.

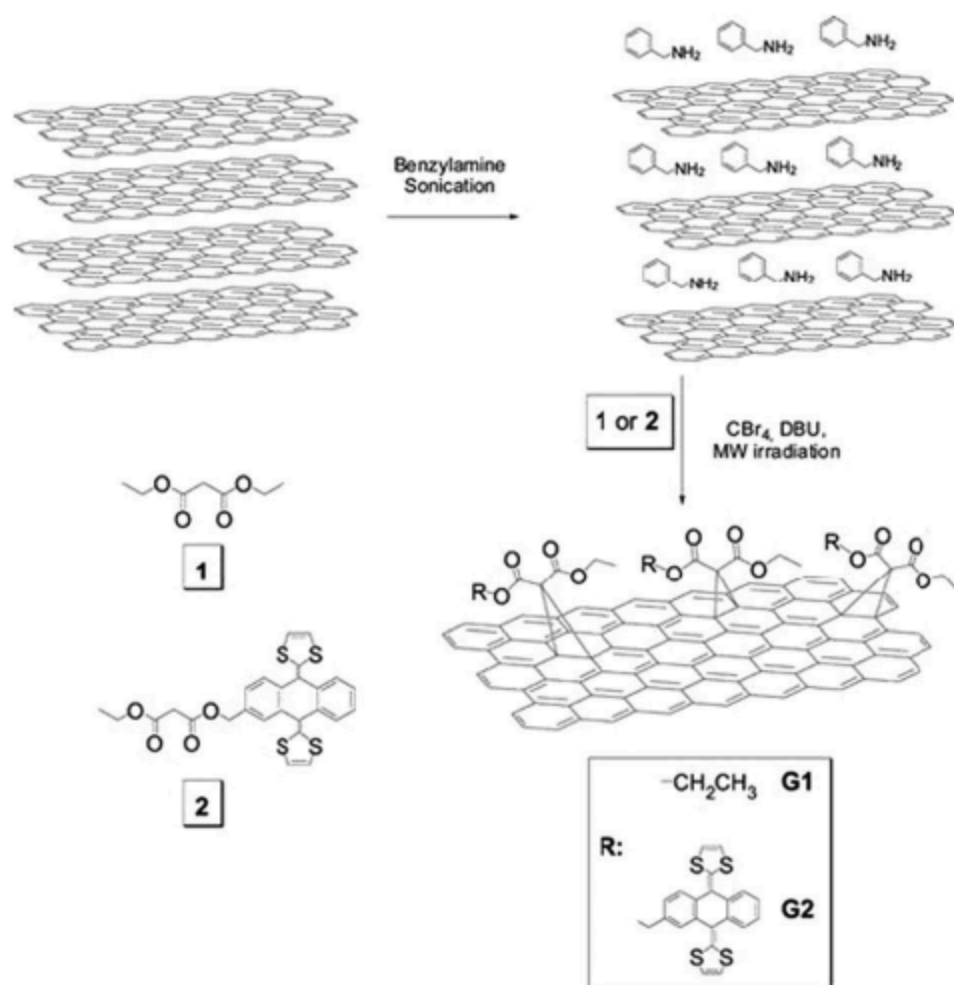


Рис. 1. Функционализация графена диэтилмалонатом (1) и расширенная соединения тетрафульвалена (2) на основе реакции Бингеля. Перепечатано с разрешения ссылки 15.

(диэтилмалонат и расширенные фрагменты тетрафульвалена (exTTF)) на отслоившийся графен  $sp^2$  углеродная сетка с микро-волновое облучение, как показано на рис. 1.15. В этой работе группа также представила использование бензиламинового растворителя для отшелушивания графеновые слои из графита под обработкой ультразвуком. Сообщалось, что гибридные графеновые материалы функционируют до ~23% (1 диэтилмалонатная единица на 44 атома углерода ; 1 сверхмалонатная единица exTTF на 198 атомов углерода) и обладает хорошей диспергируемостью в органических растворителях, таких как дихлорметан, о-дихлорбензол, диметилформамид (DMF) и толуол. Электроактивный гибридный материал exTTF–графен продемонстрировал образование пары радикал-ион, которая инкапсулирует зафиксировал одноэлектронное восстановление графена и одноэлектронное окисление exTTF, которое дало разницу в энергетической щели 1,23 эВ.

## 2.2 Циклоприсоединение

Реакции циклоприсоединения отличаются от большинства типичных органических реакций поскольку в качестве промежуточных продуктов образуются анионы или катионы часто в этом нет необходимости. Вместо этого электроны движутся по круговой

способ, который включает одновременное расщепление связи и процессы образования связи. Эти типы реакций также называются перициклическими. Хотя реакции циклоприсоединения проводились на фуллеренах и углеродных нанотрубках, реакции оказал положительное влияние на графеновые платформы с точки зрения улучшения ширины запрещенной зоны и растворимости графена. Четыре основных типа циклоприсоединения, применяемые при функционализации графена  $sp^2$  углеродная сеть будет выделена в следующем тексте.

2.2.1 [2 + 1] циклоприсоединение. Циклоприсоединение [2 + 1] является одним из самых ранних принятых методов функционализации графена  $sp^2$  углеродная сеть. Обычно существует два основных подхода в этой категории, в основном, циклоприсоединение к форме-образование аддуктов циклопропана или азиридина. Циклопропан аддукт получают путем реакции введения дихлоркарбена, принимая во внимание, что нитреновая часть используется в качестве промежуточного продукта с образованием аддукта азиридина.

2.2.1.1 Аддукт циклопропана. Карбен в форме дихлор-карбен был нанесен на графен  $sp^2$  углеродная сетка. Образование карбена было достигнуто обычным методом  $\alpha$ -элиминирования из смеси хлороформа в сильном растворе основание (NaOH). Карбен, полученный этим методом, обычно существует в виде синглетный карбен, поскольку исходный центральный атом углерода предшественник хлороформа унаследовал два парных электрона от разорванной C–H  $\sigma$ -связь. Более того, богатые электронами заместители (хлориды) легко стабилизируют состояние с синглетным спином. Поскольку карбен обладает высокой реактивностью, он легко реагировал бы в своем начальном спиновом состоянии, это означает, что маловероятно, что он переключится в триплетное состояние. В этом случае синглетный карбен, который ведет себя как электрофиль, спонтанно реагирует с графеном  $sp^2$  атомами углерода согласованным образом, как показано на схеме 2.16, добавление дихлоркарбена происходило на основе двух фаз, где, во-первых, пустая р-орбиталь карбена (LUMO) взаимодействует с  $\pi$ -связью (HOMO) C=C, и, во-вторых, электрон пара карбена (HOMO) взаимодействует с  $\pi^*$  антисвязывающей орбитой (LUMO) C=C.17

Такая прививка дихлоркарбена на химически восстановленный графен с использованием смеси хлороформа с натрием гидроксид и хлорид триэтилбензиламмония в качестве катализатора фазового переноса было продемонстрировано Пумерой и коллегами (Рис. 2).18 Группа установила образование гибридного графенового материала с помощью HRXPS, в результате чего спектр C1s гибридный материал демонстрировал сильное присутствие связи C-Cl образование при 285,6 и 292 эВ. Появление Cl2р и

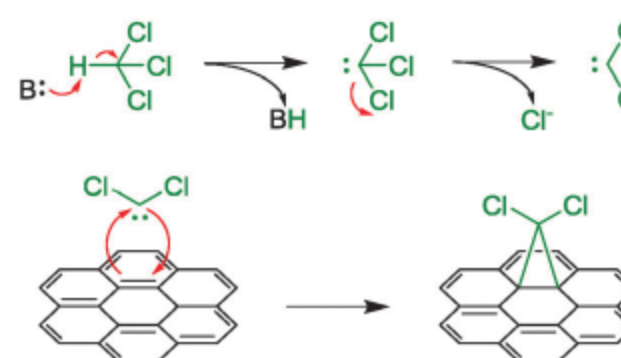


Схема 2 Механизм (top) образования дихлоркарбена с хлор-форма, основа и (снизу) циклопропанирование графена дихлоркарбеном.

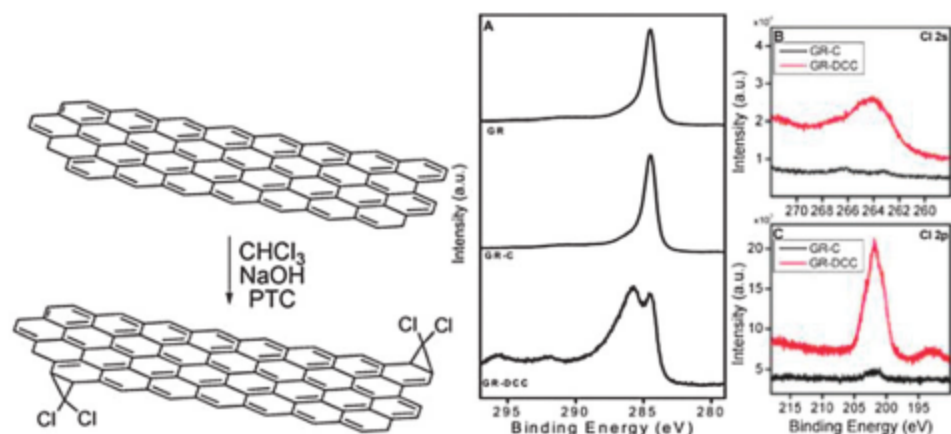


Рис. 2 (слева) Функционализация графена с помощью дихлоркарбенциклопропана-реакция окисления. (справа) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения основного уровня спектры C1s, Cl2p и Cl2s. Перепечатано с разрешения ref. 18.

Cl2s peaks также подчеркнул успех функционализации. Кроме того, присутствие

полос растяжения C–C на отметках 1155 и 1219  $\text{cm}^{-1}$ , а

также растяжение связи C–Cl на отметке 634  $\text{cm}^{-1}$  были обнаружены при анализе FTIR, подтверждающем утверждение. Подробнее – более

того, изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с высоким разрешением

пролили свет на многослойную природу графенового гибрида материал, в то время как

рамановская спектроскопия показала увеличение количество  $\text{sp}^3$  углеродных

фрагментов из сдвинутой в синий цвет G-полосы.

### 2.2.1.2 Аддукт азиридина. Введение азиридина

аддукт на графен  $\text{sp}^2$  углеродная сетка обычно

достигается с помощью промежуточного продукта нитрена, который

является аналогом карбена. Промежуточный продукт нитрен обычно

образуется в результате термического или фоторазложения азидной группы.

Разложение происходит за счет выделения газообразного азота молекула, которая

является наиболее стабильной уходящей группой. Это привело к образованию

высокореактивного синглетного нитрена, который суб- последовательно подвергается

реакции циклоприсоединения на графене  $\text{sp}^2$  углеродная

сетка с образованием аддукта азиридина (схема 3).

Добавление аддуктов азиридина к эпитаксиальному графену  $\text{sp}^2$  углеродная сеть была впервые проиллюстрирована Кимом и его коллегами в 2009, 19 году группа сообщила о добавлении азидотриметилсильна на эпитаксиальный графен с реакционноспособным нитреновым радикалом промежуточного продукта, полученного в результате термической обработки. Было показано, что степень функционализации оказывает глубокое влияние на изменение ширины запрещенной зоны гибридных графеновых материалов.

Добавление аддуктов азиридина с помощью термической фотохимии

Ян также осветил методы химической активации

и сотрудниками (рис. 3). 20,21 Производные перфторфенилазида

фрагменты, содержащие длинный алкил, окись этилена и перфтор-

алкильные цепи были привиты к расслоенному графену для изменения

растворимости гибридных графеновых материалов в водных и органических

растворителях. 20 Модифицированные гибридные графеновые материалы

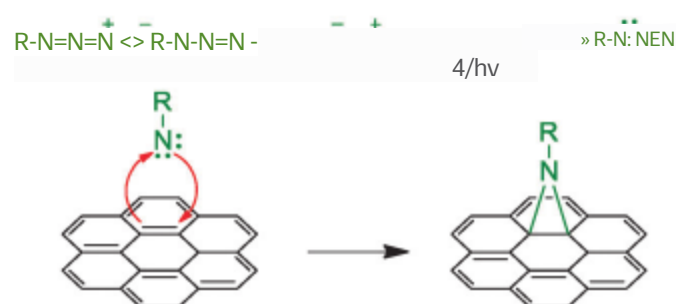


Схема 3 Механизм (верхнего) образования нитрена в результате разложения-азида и (нижнего) циклоприсоединения нитрена к графену.

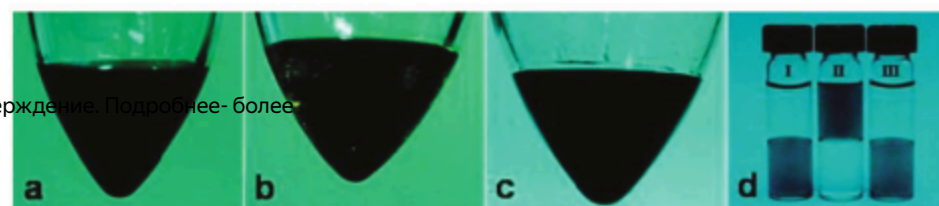
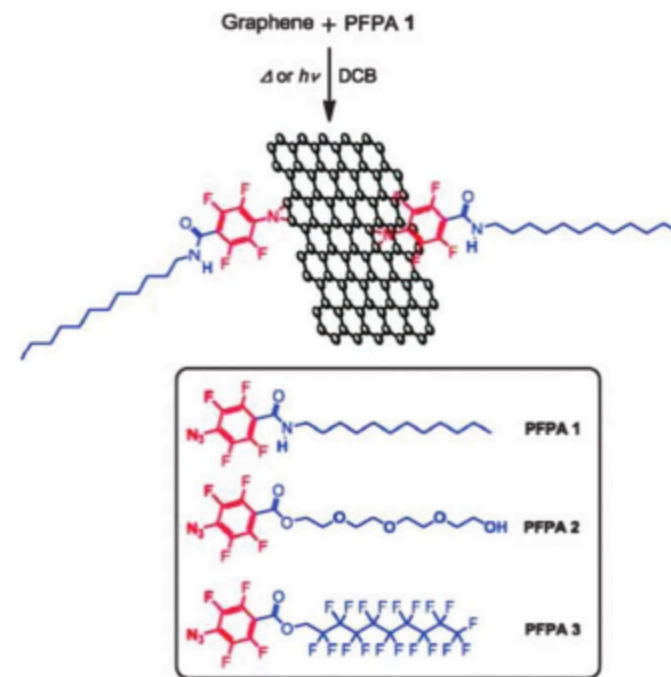


Рис. 3 (вверху) Функционализация графена перфторфенилазидными фрагментами путем добавления нитрена. (внизу) Реакционная смесь (a) PFPA1, (b) PFPA2 и (c) PFPA3 в DCB. (d) Растворимость графеновых гибридных материалов PFPA1 (I) PFPA2 (II) и PFPA3 (III) в воде (верхний слой) и DCB (нижний слой). Перепечатано с разрешения ссылки 20.

с алкильными и перфторалкильными цепями были хорошо растворимы в о-дихлорбензоле, в то время как гибридный графеновый материал соединялся с оксидом этилена цепи были растворимы в водной среде в течение более 24 часов.

В другом исследовании Ян и коллеги перенесли трансплантат-технология разработки для доступа к четко определенным и практичным функциям разработки, в частности, для изготовления графена рисунок (рис. 4).<sup>21</sup> Ковалентное соединение между графеновыми листами и кремнеземной подложкой было установлено с использованием перфтор- фенилазидные (PFPA) аддукты, содержащие азидные якоря. При фотохимической активации образуется синглетный перфторфенилнитрен подвергся циклоприсоединению [2 + 1] с углеродом графена основная цепь. С точным ультрафиолетовым облучением и использованием фото- маска, группа подчеркнула, что области, недоступные для УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ облучение приводило к нековалентному прикреплению графена листы, которые можно было смыть. Группа также заявила, что в принципе, ковалентно были связаны только однослойные графеновые листы независимо от начальной толщины нанесенного графена поскольку излишки графеновых чешуек могут быть удалены обработкой ультразвуком и промывкой растворителем. Рамановский и АСМ анализы высокого- выяснилось, что графен с рисунком состоял из 4-6 слоев тонких слоев графита. Техника нанесения рисунка также была успешно переносится на различные платформы, ранее внедренные созданные с помощью азидного закрепителя, такие как предметные стекла, оксиды металлов и металлические пленки.

Основываясь на аналогичной методологии, Баррон и его коллеги продемонстрировали добавление боковой цепи аминокислоты, фенилаланин посредством циклоприсоединения [2 + 1] для изменения растворимости из расслоенных графеновых материалов (рис. 5).<sup>22</sup> Что еще более важно, цепи фенилаланина (состоят из –COOH и –NH<sub>2</sub> плеч) предоставлены дополнительные привязки для дальнейшей функционализации.



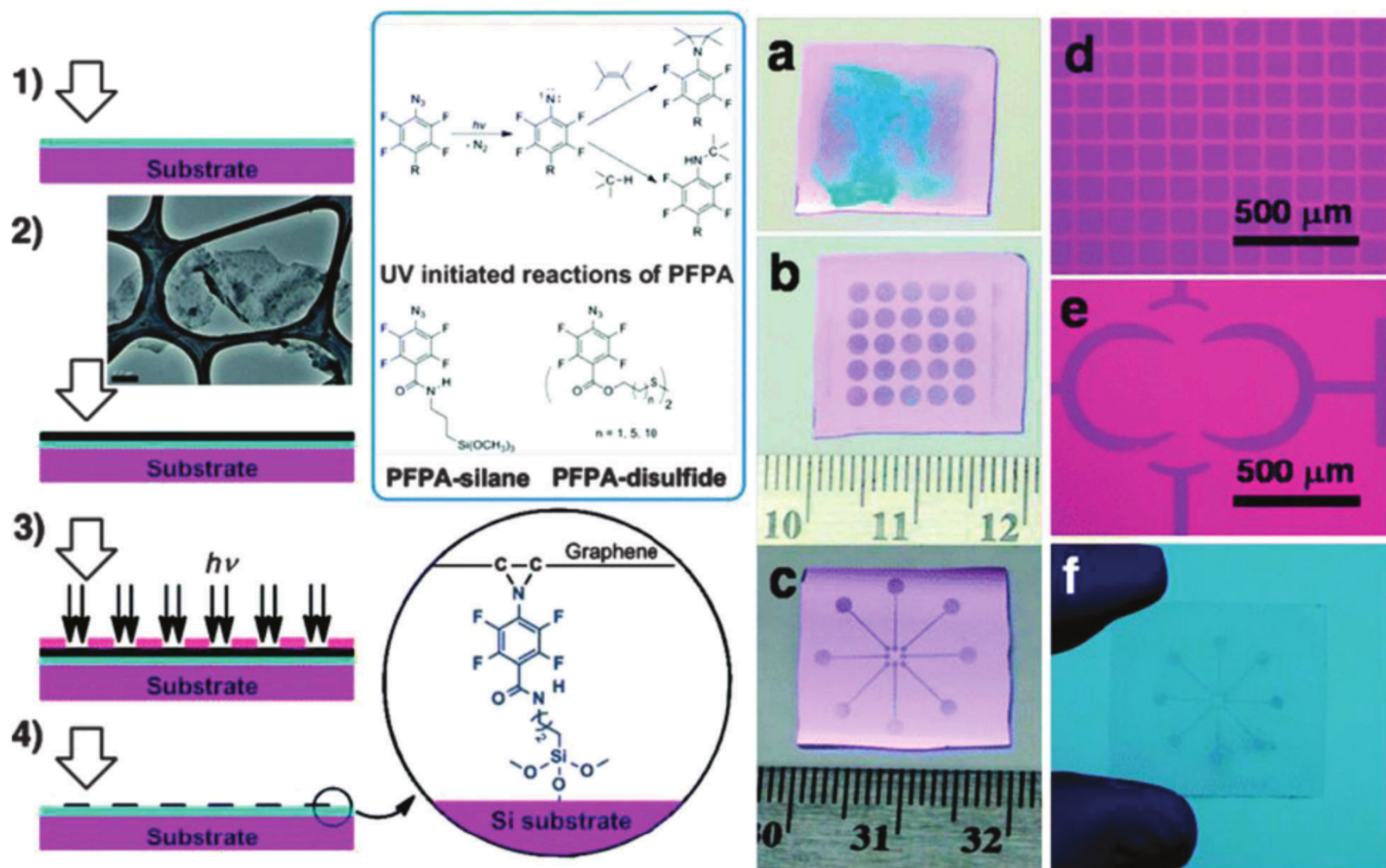


Рис. 4 Применение [2+1] циклоприсоединение с помощью нитренового аддукта для точного нанесения рисунка графена на кремниевые и стеклянные подложки. (слева) Способ изготовления графен с рисунком: (1) Функционализация подложки с помощью PFPA; (2) нанесение методом отжима графеновых чешуек на верхний слой с ТЭМ-изображением графеновой вставки; (3) УФ облучение через фотошаблон; (4) удаление нековалентно связанного графена с помощью ультразвука и промывки растворителем. Вставка: реакции PFPA и, инициируемые ультрафиолетовым излучением. Соединительные аддукты PFPA. (справа) (а) графеновые чешуйки с покрытием на кремниевой пластине; (b–e) графеновые узоры различных форм и размеров, полученные методом фотолитографии; и (f) графеновые узоры на предметном стекле. Перепечатано с разрешения ref. 21.

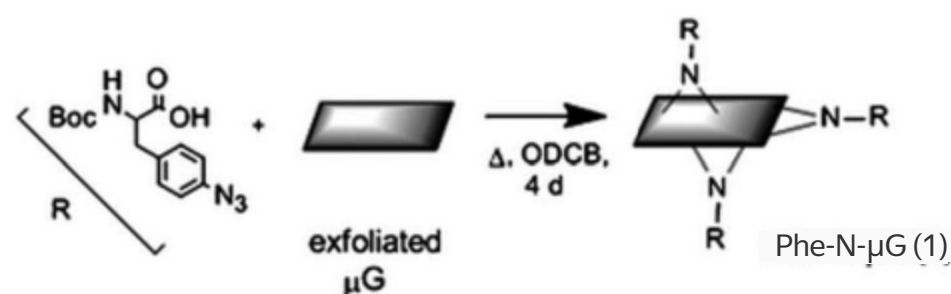


Рис. 5. Функционализация графена фенилаланиновыми фрагментами с помощью добавления нитрена. Перепечатано с разрешения ref. 22.

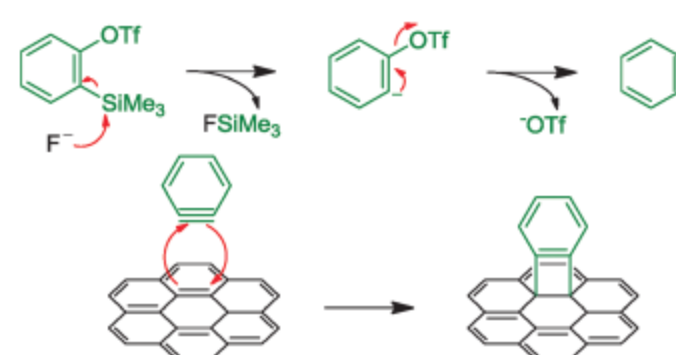


Схема 4 Механизм образования бензина (top) через фторид-

методология индуцированного разложения и (нижнее) циклоприсоединение графена бензином.

Группа также отметила, что функционализация произошла не только в краевых плоскостях, но в основном в базальных плоскостях, поскольку подтверждено анализами TGA, согласно которым TGA показал 69% по массе функционализация, в то время как совокупные плоскости кромок должны были бы иметь только 2-3% по массе.

2.2.2 [2+2] циклоприсоединение. Образование четырехэлектронной циклоприсоединение на графене  $sp^2$  углеродная сеть проходит через ариновый или бензиновый промежуточный продукт посредством элиминации–присоединения механизм. В то время как образование аринов обычно требует жесткие условия (сильное основание, металлы), разложение, вызванное фторидом методология определения положения на о-триметилсилилфенилтрифлате обеспечивает мягкое и нейтральное состояние. Присутствие иона фтора индуцировало стадию десилилирования (управляемую образование прочной связи F–Si) для обеспечения карбаниона с заполненной  $sp^2$  орбитой в плоскости кольца. Это происходило путем

удаление трифлатной группы с образованием бензина, который является электрофильным. Последующая нуклеофильная атака с помощью  $C = C$  of углеродной сетки графена привела к [2+2] циклоприсоединению (Схема 4).

Функционализация графена на основе бензина метод циклоприсоединения, обсуждавшийся выше, был продемонстрирован Ма и коллеги (рис. 6).<sup>23</sup> Три производных бензина аддукт, в основном с водородом (H-гибрид), фторидом (F-гибрид) или метильные (Me-гибридные) группы были ковалентно присоединены к углеродная сетка графена. Анализ TGA дал надежные результаты доказательства успеха функционализации и степени функционализация оценивалась в 1 функциональную группу на 17 атомов углерода. Гибридные графеновые материалы показали стабильную

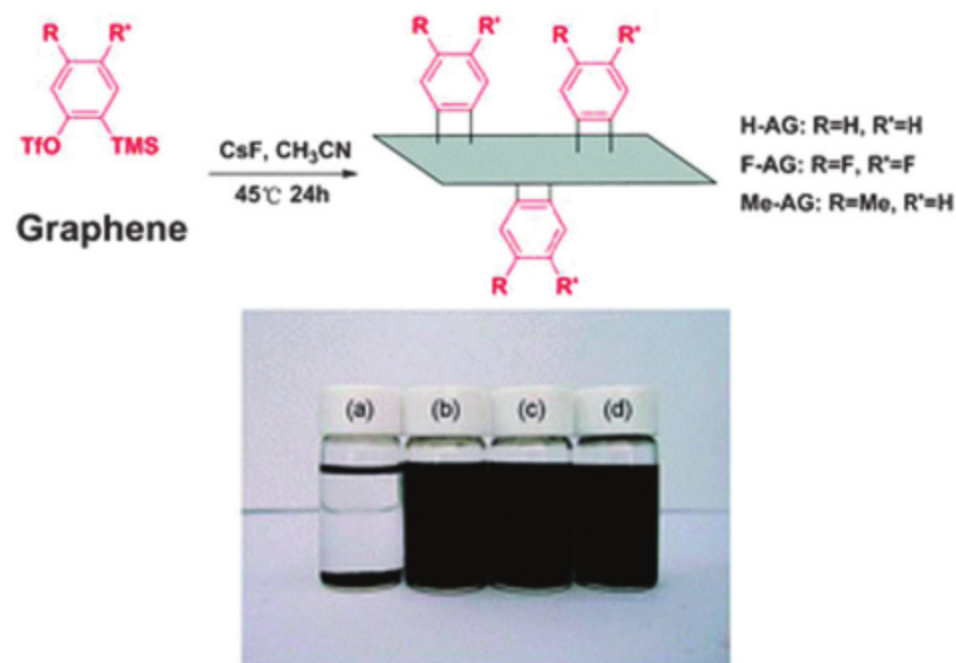


Рис. 6 (вверху) Функционализация графена путем циклоприсоединения бензина. (внизу) Оптическое изображение графена и гибридных графеновых материалов в DMF: (a) графен (b) F-AG, (c) Me-AG и (d) H-AG. Перепечатано с разрешения ref. 23.

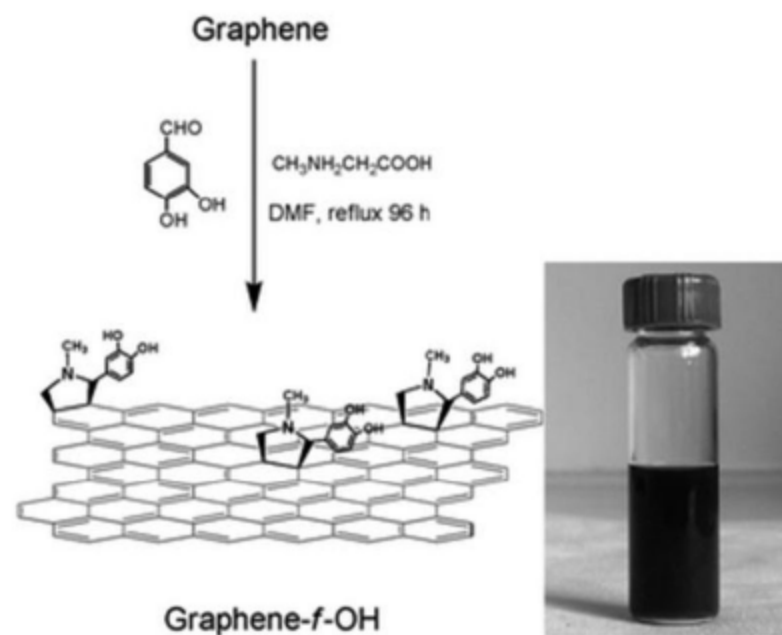


Рис. 7 (слева) Функционализация графена путем 1,3-дипольного циклоприсоединения илида азометина. (справа) Диспергирование гибридного графенового материала в этаноле.

Перепечатано с разрешения ref. 24.

диспергирование в таких растворителях, как ДМФ, 1,2-дихлорбензол, этанол, хлороформ и вода без видимых осадков в течение нескольких недель.

### 2.2.3 [3 + 2] циклоприсоединение. Функционализация

графена в направлении пятичленного кольца может быть достигнута с помощью шестиэлектронное циклоприсоединение между 1,3-диполем и дипольро-фил (графен). 1,3-диполь, применяемый в большинстве работ по функционализации исследования графена состоят из нестабильного азометина илиды, полученные в результате реакции декарбоксилирования N-метил-гилцина (саркозина) и карбонильной формы. По сравнению с другие пути получения азометинида (азиридин, карбен/имин, иминиевая соль, оксазол и т.д.), метод декарбоксилирования является наиболее удобным с точки зрения условий реакции. Полученный в результате [3+2] циклоприсоединение, также известна как 1,3-дипольное циклоприсоединение, также широко применяется в химии фуллеренов и хорошо известна как реакция Прато. Реакция [3+2] конечный продукт циклоприсоединения получается в результате реакции между азометинилидом и графеном  $\text{sp}^2$  углеродная сетка (схема 5).

Циклоприсоединение [3 + 2] илида азометина на расслоенный графен  $\text{sp}^2$  углеродная сетка через 1,3-дипольный реакция циклоприсоединения была впервые продемонстрирована Трапалисом и коллегами (рис. 7).<sup>24</sup> Анализ TGA выявил степень функционализация при 1 функциональной группе на 40 атомов углерода. Гибридный графеновый материал был высокодиспергирован в этаноле раствор оставался стабильным в течение по меньшей мере 30 дней без агрегации.

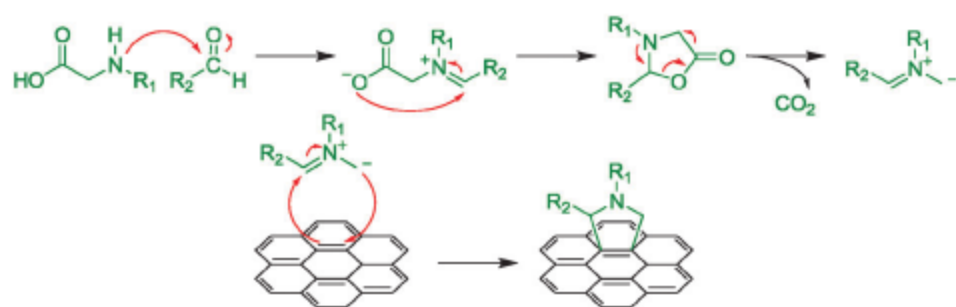


Схема 5 Механизм образования (top) азометинида из N-метила глицин. (внизу) 1,3-дипольное циклоприсоединение графена с илидом азометина.

В работе Прато и его коллег они подчеркнули, что 1,3-дипольное циклоприсоединение происходило не только на краях графена, но и на базисных плоскостях.<sup>25</sup> Группа проиллюстрировала это было сделано с помощью ПЭМ-анализа, при котором присоединенные длинные алкильные цепи были сняты с защиты, чтобы обнажить свободные аминогруппы, которые избирательно связываются с золотыми наностержнями (рис. 8). Анализ TGA выявил количество 1 функциональной группы на 128 атомов углерода.

В другом исследовании, основанном на добавлении дендронных фрагментов, Прато и его коллеги сравнили функционализацию между 1,3-дипольным циклоприсоединением и реакцией прямой конденсации амидов (Рис. 9).<sup>26</sup> Количественное определение присутствующих свободных аминогрупп на дендронах выявило более высокую степень функционализации при 1, реакция 3-дипольного циклоприсоединения при  $620 \text{ мкмоль г}^{-1}$  как по сравнению только с  $112 \text{ мкмоль г}^{-1}$  при использовании метода амидной конденсации. Дальнейшее нанесение AUNP на гибридный графен материалы выявили степень функционализации, при которой только плоскости краев были функционализированы прямым амидом- метод реакции конденсации, но как краевой, так и базисной функционализации плоскостей были достигнуты с помощью 1,3-дипольного метода циклоприсоединения.

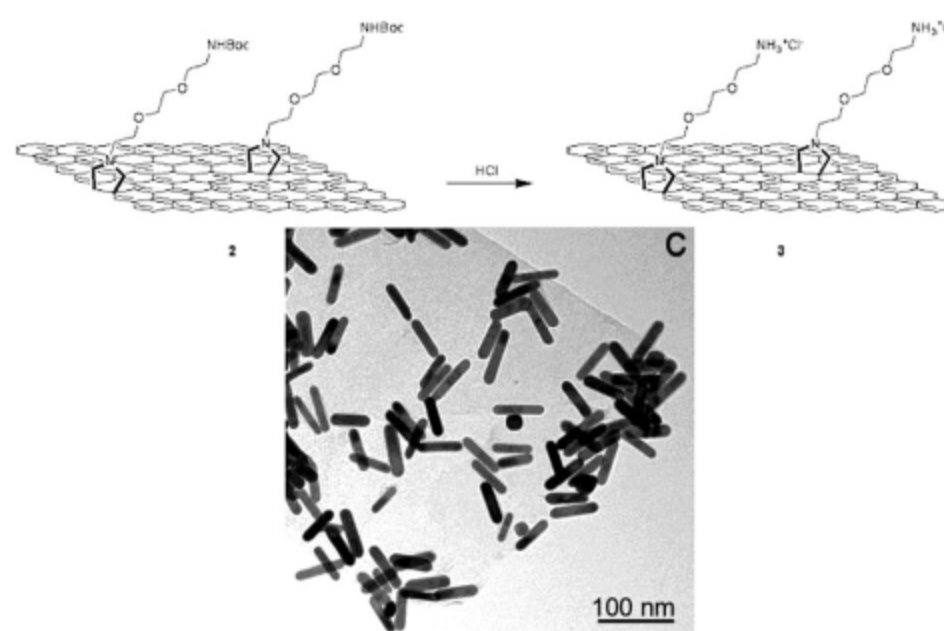


Рис. 8 (вверху) Снятие защиты с аминогрупп для обнажения (внизу) ПЭМ-изображение золотых наностержней, связанных с гибридными графеновыми материалами. свободных аминогрупп. Перепечатано с разрешения ref. 25.



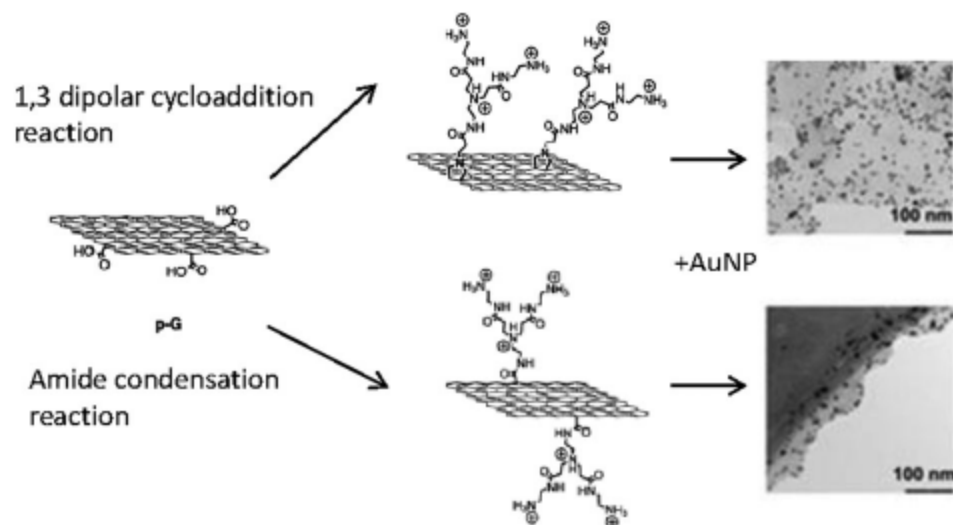


Рис. 9 Функционализация графена с помощью 1,3-дипольного циклоприсоединения и амидной реакции конденсации с соответствующими изображениями ПЭМ со связанным золотом наночастицы. Перепечатано с разрешения ref. 26.

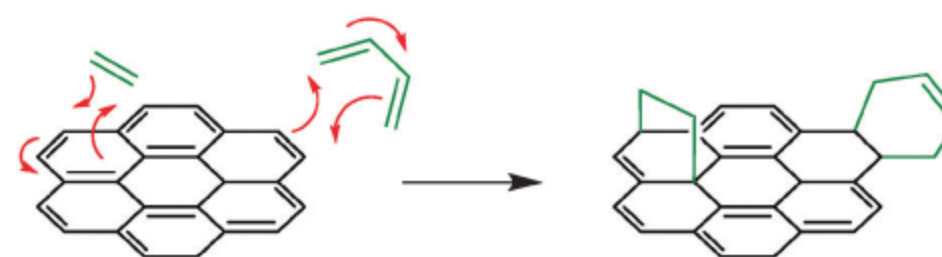


Схема 6 Механизм циклоприсоединения Дильса–Альдера с графеном в качестве диенофила и диеном.

Реакция протекает только тогда, когда диен заблокирован в конформация *s*-*цис*. Что касается диенофила, реакция будет протекать благоприятно в присутствии конъюгации с электроноакцепторной группой (фенильная группа, атом хлора и т.д.). Реакция протекает благодаря хорошей симметрии и перекрытию между НОМО диена и LUMO диенофила образуются кольцевые образования (схема 6).

Универсальность и двойная природа графена были продемонстрированы Хэддон и его коллеги по реакции Дильса–Альдера, при этом графен действовал как диен, так и диенофил (Рис. 11).<sup>28,29</sup> Для графена в виде диена, тетрацианоэтилена и малеинового ангидрида был введен в качестве диенофила, и его реакционная способность была исследована с помощью как рамановской, так и ИК-спектроскопии анализов. Анализы также показали влияние графена тип и температура на успешность и обратимость циклоприсоединения, что привело к оптимизации реакции температура для каждого образца графена. Последующее применение использования графена в качестве диенофила было продемонстрировано циклоприсоединением с 9-метилантраценом и 2,3-диметокси-1,3-бутадиеном. 1, 3 · Гибридные графеновые материалы неметаллические свойства в диапазоне температур 100-300 К.

2.2.4 [4+2] циклоприсоединение. В [4+2] Циклоприсоединение, более известное как циклоприсоединение Дильса–Альдера, является наиболее известной перициклическая реакция в органической химии. Реакция протекает в одну стадию путем термической обработки с образованием шестичленного цикла. реакция включает взаимодействие между сопряженным диеном (богатый электронами) и диенофилом (с дефицитом электронов).

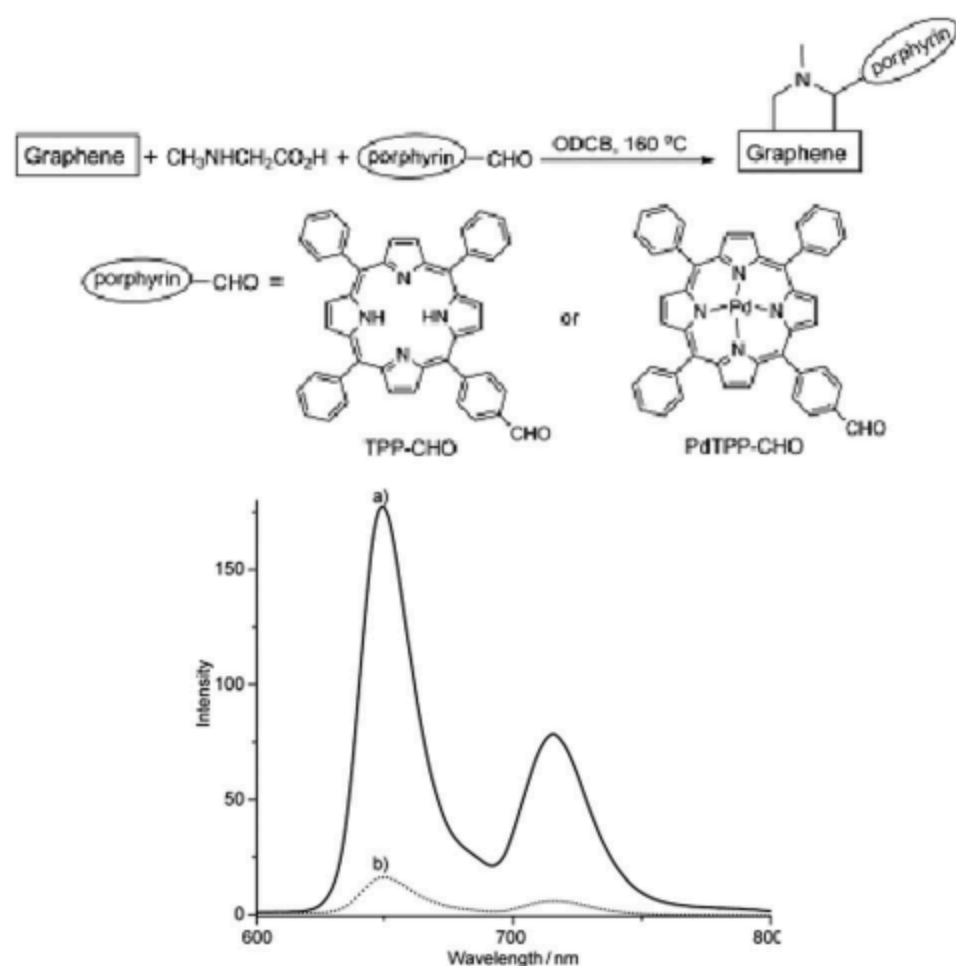


Рис. 10 (вверху) Функционализация графена с помощью TPP-CHO и PdTPP-CHO. (внизу) Флуоресцентное излучение TPP-CHO (сплошная линия) и graphene-TPP (пунктирная линия) при  $\lambda_{\text{exc}} = 410$  нм в ДМФ. Перепечатано с разрешения ref. 27.

### 2.3 Присоединение свободных радикалов

Функционализация углеродных наноматериалов с помощью свободных радикалов добавление ранее было достигнуто для фуллерена, графита, и углеродных нанотрубок. Методология успешно применена наносится на графеновые наноматериалы для увеличения запрещенной зоны открытие и настройка растворимости. Функционализация графен был получен методом присоединения свободных радикалов как термической, так и фотохимической обработкой. Для достижения этой цели, наиболее распространенным используемым аддуктом являются соли арилдиазония, помимо других органических свободных радикалов, которые мы обсудим ниже.

2.3.1 Соли арилдиазония. Ковалентная прививка арила группа непосредственно на графене  $sp^2$  углеродная сетка была широко применяется с солями арилдиазония, такими как диазоний-производные тетрафторбората. В кислых средах диазоний-соль зониума является ионной и подвергается полярной реакции, которая приводит к образованию арильного катиона. Однако при нейтральном или основном при определенных условиях механизм реакции проходит через стадию свободных радикалов<sup>30</sup> (Схема 7).<sup>30</sup> Оба направления приводят к выделению  $N_2$  газа из солей диазония. Было постулировано, что графен передает электрон соли диазония, что приводит к образованию радикальной арильной части, которая легко добавляется к графен  $sp^2$  углеродная сеть.

Добавление солей арилдиазония к графену было впервые представлено Туром и коллегами, где группа установила

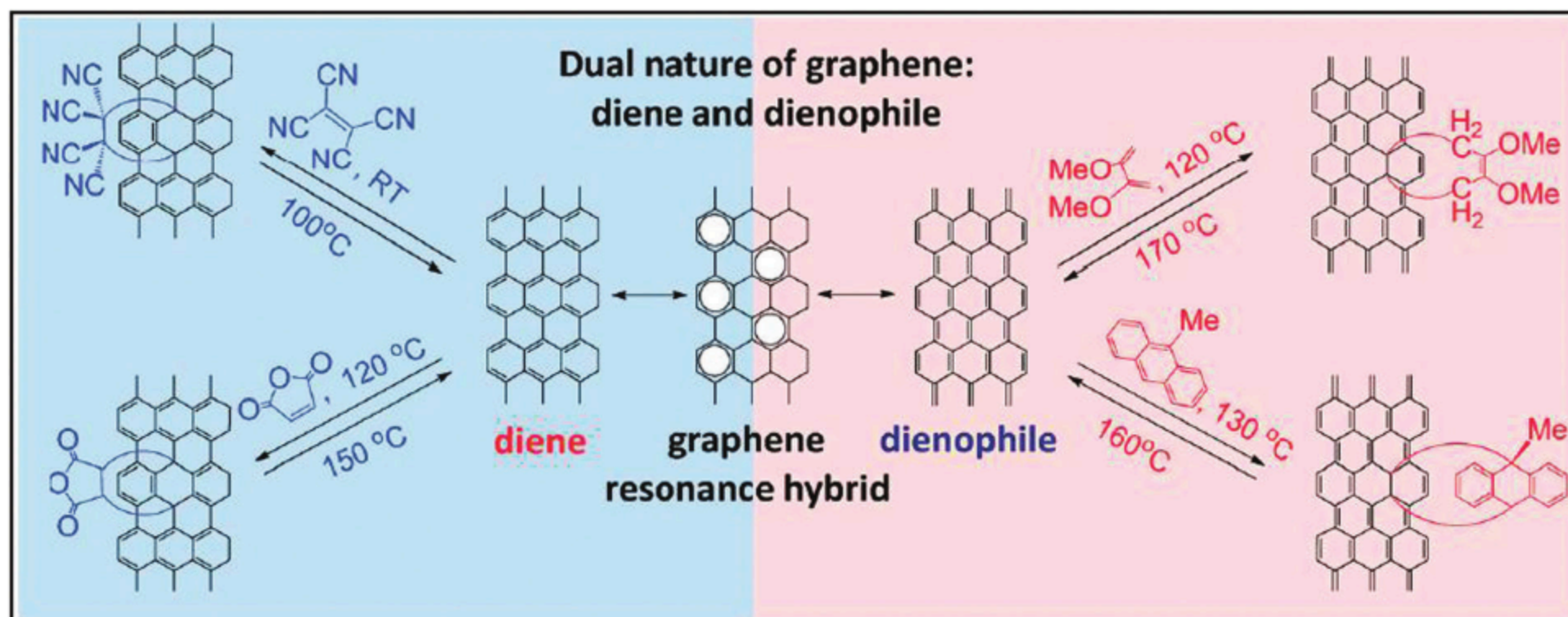


Рис. 11 Графен как диен-диенофил и их соответствующие реакционные способности. Перепечатано с разрешения ref. 29.

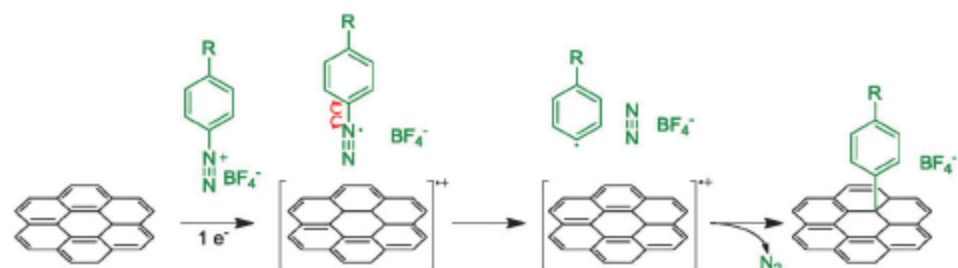


Схема 7 Механизм присоединения свободных радикалов производных фенила к графену.

графит для получения высокорастворимых гибридных графеновых материалов (в ДМФ) при обработке ультразвуком.<sup>32</sup>

Кроме того, также была проведена прививка нитрофенильной группой

Хэддоном и его коллегами на эпитаксиальном графене.<sup>33</sup>

Что еще более важно, группа определила, что сопротивление листа гибридного графенового материала более высокое, а также зависит от температуры по сравнению с первичным эпитаксиальным графеном. Более того, функционализация была определена количественно с использованием циклической вольтамперометрии методики, позволяющая показать охват  $\sim 1 \times 10^{15}$  молекулы  $\text{cm}^{-2}$  (теоретический охват составляет  $8 \times 10^{14}$  молекул,  $\text{cm}^{-2}$ ).

успешная функционализация графена хлорбензолом, нитробензол, метоксибензол, и бромбензольные фрагменты на химически восстановленном графене (рис. 12).<sup>31</sup> Гибридный графен материалы достигли степени функционализации до 1 функциональной функциональной группы на 55 атомов углерода с помощью TGA-анализа и были легко диспергируются в ДМФ, ДМА и N-метил-2-пирролидоне (NMP) растворителями до 1 мг мл<sup>-1</sup>. Группа также расширила методику прививки бромбензольной группой на расширенную

С другой стороны, электрохимический подход (3-электродный система) для прививки нитрофенильных аддуктов была продемонстрирована Го и коллегами, что подчеркнуло покрытие поверхности нитрофенильными аддуктами  $\sim 1.32 \times 10^{14}$  молекулы  $\text{cm}^{-2}$  аналогичным методом методом

циклической вольтамперометрии.<sup>34</sup> Хотя этот метод не дотягивая до степени функционализации, вся пересадка процесс может быть завершён в течение нескольких секунд, по сравнению с химическими методами, основанными на растворах.

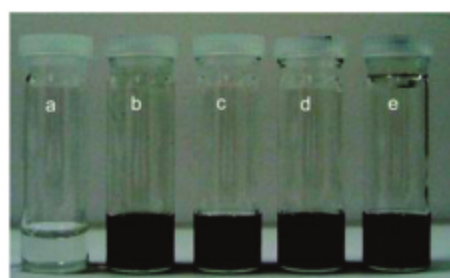
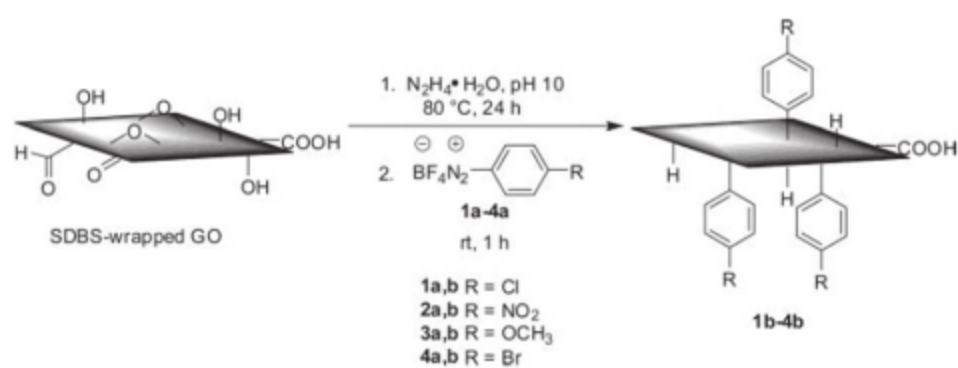


Рис. 12 (вверху) Функционализация графена четырьмя различными производными солей диазония. (внизу) Диспергирование гибридных графеновых материалов в ДМФ с (a) графен, (b) 4b, (c) 1b, (d) 2b и (e) 3b. Перепечатано с разрешения ссылка 31.

Обычно прививка нитрофенильной группы к графену приводит к получению гибридных графеновых материалов с более низкой проводимостью, учитывая, что нитрофенильная группа является электроноакцепторной группой.<sup>33,35</sup> Однако это было оспорено Гао и коллегами, чья группа подчеркнула возможность увеличения проводимости гибридных материалов с нитрофенил-функционализированным графеном.<sup>36</sup> Группа продемонстрировала, что проводимость может быть скорректирован путем балансирования конкурентных эффектов между плотностью носителей заряда и эффектом рассеяния заряда. Гибридный материал с высокой функциональностью графена приведет к более высокая плотность носителей заряда, которая подавляла эффект рассеяния эффект, таким образом, увеличивая проводимость (рис. 13).

Кроме того, Старк и его коллеги исследовали реакционную способность прививки нитрофенильных групп к двух- и однослойным слоистым графеновым материалам (рис. 14).<sup>37</sup> Подробные анализы, основанные на Методом рамановской спектроскопии, показали более высокую степень функционализации (более высокая интенсивность D-линии) на однослойном графен с повышенной реакционной способностью на краевой плоскости, в то время как дериватизация была намного медленнее на двухслойном графене.



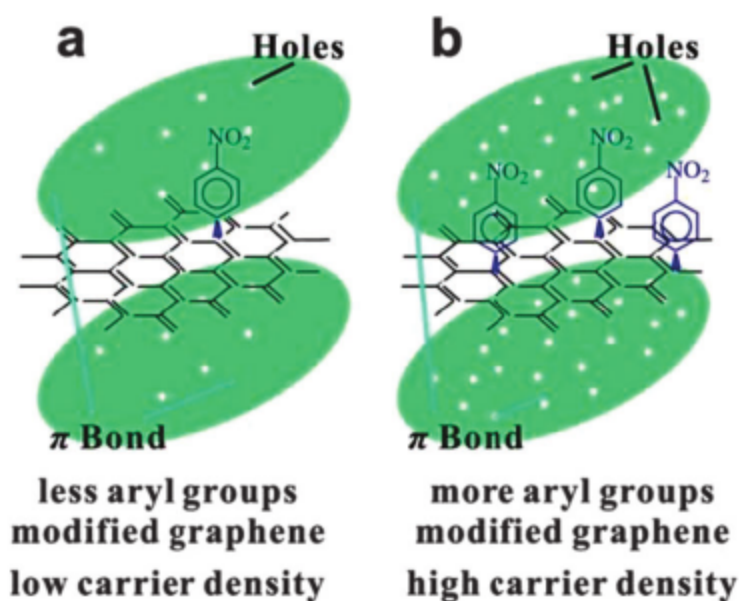


Рис. 13 Влияние хемосорбированной нитрофенильной группы на перенос заряда. (а) меньше дырки присутствуют в качестве носителей заряда, поскольку из графена переносится меньше электронов сопряженная х-связь с ковалентными связями между графеном и нитрофенилом Группы. Рассеивающий эффект нитрофенильных групп более распространен. (b) Проводимость повышается, поскольку присутствует больше отверстий для перекрытия рассеяния эффект. Перепечатано с разрешения ref. 36.

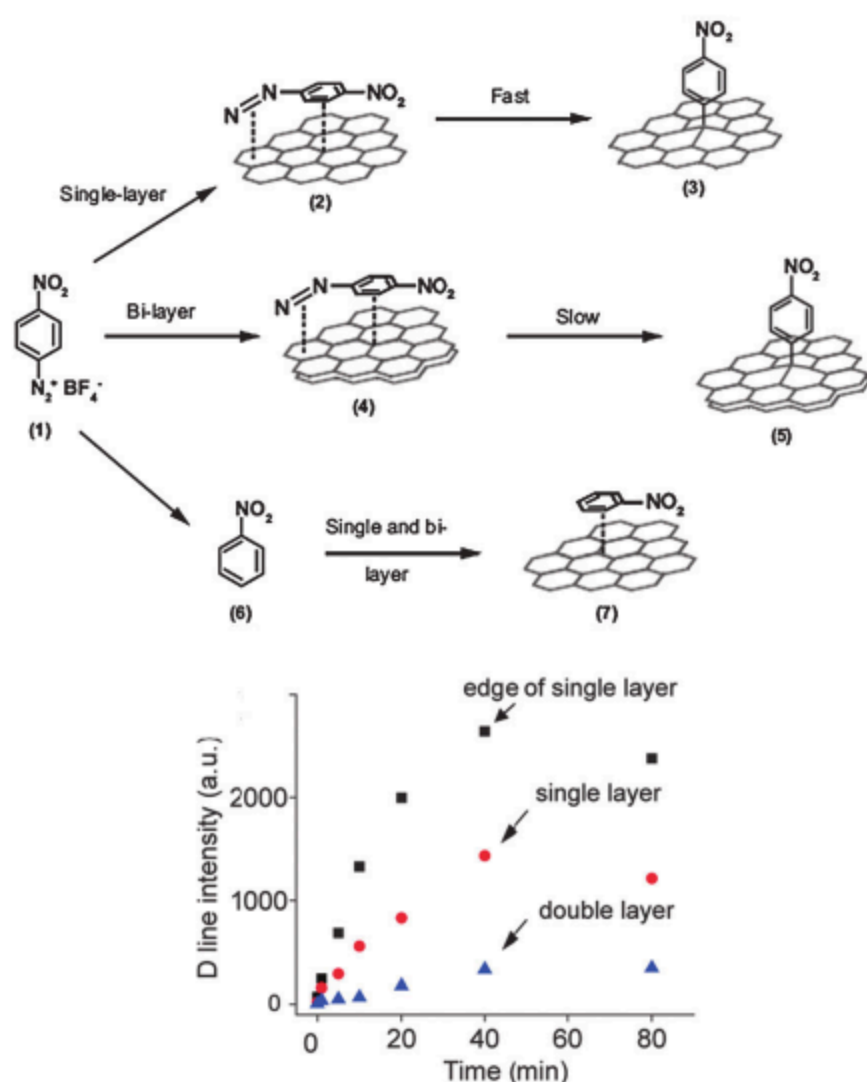


Рис. 14 (вверху) Абсорбция солей диазония на однослойном и двухслойном графене было постулировано, что последующая стадия прививки происходит быстрее на однослойный графен по сравнению с двухслойным графеном. (внизу) Комбинационное рассеяние спектроскопия интенсивности D-линий различных частей и типов графена в течение определенного периода времени. Перепечатано с разрешения ссылки 37.

Повышенная реакционная способность однослойного графена была обусловлена повышенной гибкостью листа (более высокая способность приспосабливаться к присутствию  $sp^3$  атома углерода). С другой стороны, двухслойный графен был кристаллическим по своей природе, так что его гибкость и, следовательно, способность выдерживать атом углерода  $sp^3$  была минимальной.

2.3.2 Перекиси. Добавление арильной группы на графен  $sp^2$  углеродная сетка может быть достигнута с использованием пероксидов также. Однако это ограничено определенными типами пероксидов,

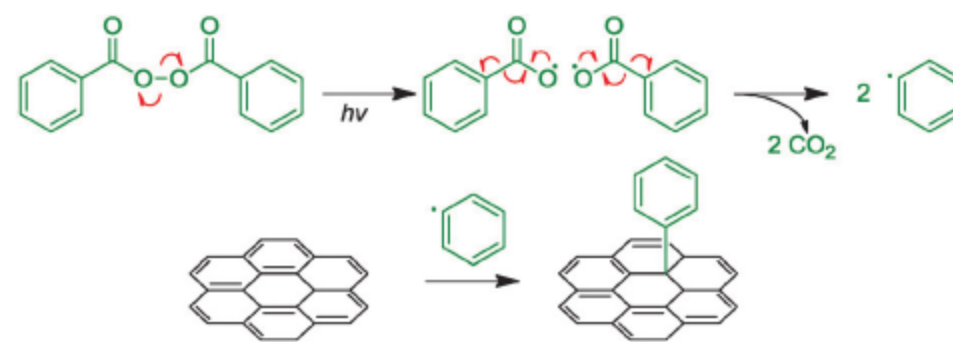


Схема 8 Механизм образования фенильного радикала (top) из бензоила перекиси и (нижнее) свободнорадикальное присоединение фенильного радикала к графену.

в частности, фенил или фенил с двумя или более нитрогруппами. Пероксиды используются в качестве инициаторов радикалов при фотохимической обработке для высвобождения двух молекул диоксида углерода и получения двух фенильных радикалов (Схема 8). Эти два фенильных радикала впоследствии добавляются к графену атомы углерода для установления ковалентных связей.

Ковалентная прививка фенильной группы к углероду графена впервые была осуществлена Брусом и его коллегами с помощью пероксида бензоила под воздействием лазерного излучения.<sup>38</sup> Группа предположила, что обработка горячим лазером инициировала механизм переноса электронов из фотоактивированного графена на физико-абсорбированный бензоилпероксид. Это привело к превращению бензоила пероксид в анионный радикал бензоилпероксида, который впоследствии разлагается до фенильного радикала, который образует ковалентную связь с углеродной сеткой графена. Гибрид графеновый материал показал наличие  $sp^3$  фрагментов из Анализ рамановской спектроскопии, а также более низкую электрическую электропроводность по сравнению с исходным материалом графеном. Кроме того, в качестве радикала использовался пероксид бензоила инициатор в работе Баррона и его коллег по ковалентному присоединению перфтордодецильных цепей.<sup>39</sup>

2.3.3 Циклизация Бергмана. Циклизация Бергмана продолжается в направлении образования шестичленного кольца. В прекурсор состоит из энединовой части, которая цикло-ароматизируется при высокой термической обработке ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) по радикальному механизму. Циклизация приводит к образованию 1,4-бензндиилбирадикальных соединений. Высокореактивный бирадикальный частицы реагируют с углеродной сеткой графена, образуя ковалентную связь на одной стороне бирадикальной частицы. На другой радикальный конец потенциально может быть связан с выделением водорода или стадией полимеризации (схема 9).

Ху и его коллеги достигли полимеризации на графеновая платформа посредством циклизации Бергмана, в результате которой образовалась бирадикальная разновидность, которая связывается с графеновой платформой с одной стороны сторону и переносит стадию полимеризации на другую сторону (Рис. 15).<sup>40</sup> Они достигли определенной степени функционализации в среднем до 1 функциональной группы на каждые 960 атомов углерода на основе TGA-анализа. С правильно выбранным предшественником Гибридные графеновые материалы G1 или G2 хорошо диспергируются в различных растворителях, таких как тетрагидрофуран (ТГФ), толуол, этил ацетат, хлороформ, NMP, ДМФ и 1,2-дихлорбензол в течение месяцев.

2.3.4 Электросинтез Кольбе. Реакция Кольбе протекает посредством электролиза карбоксилат-ионов с образованием радикалов с последующей стадией декарбоксилирования (Схема 10).

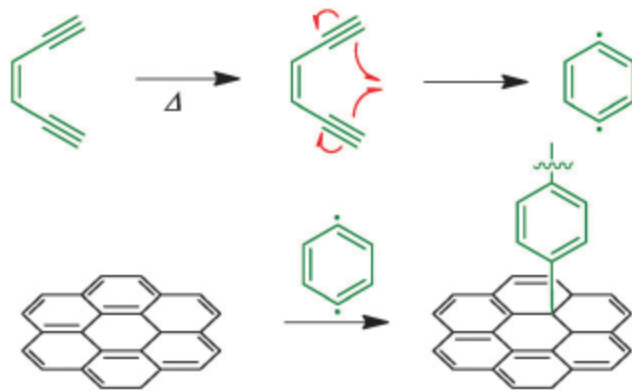


Схема 9 Механизм (top) образования фенилбирадикала из ене- диеновая часть и (нижнее) свободнорадикальное присоединение фенилбирадикала к графен.

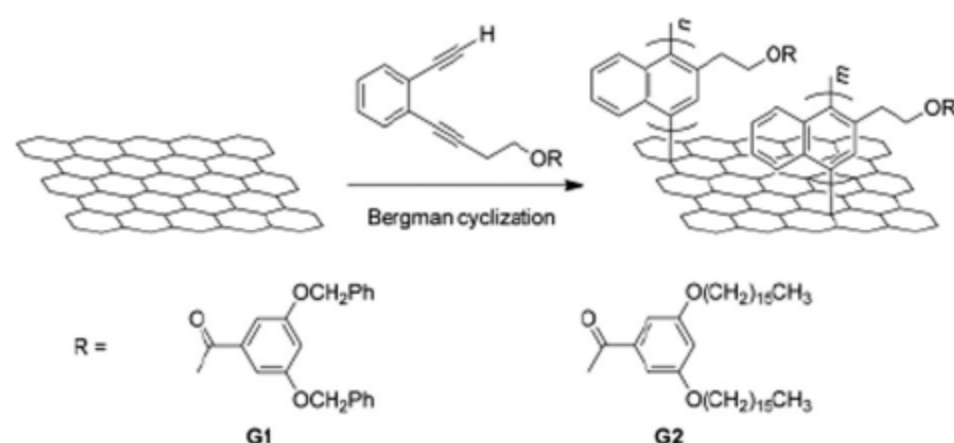


Рис. 15 Функционализация графена производными энелина G1 и G2. Перепечатано с разрешения ref. 40.



Схема 10 (вверху) реакция Кольбе с образованием частиц-радикалов и (внизу) свободнорадикальное присоединение частиц-радикалов к графену.

## Прямые радикалы в большинстве случаев состоят только из алкильных цепей.

Основываясь на реакции Кольбе, Хэддон и его коллеги получили продемонстрировал обратимую прививку α-нафтилметильных групп на углеродной сетке графена (рис. 16).<sup>41</sup> Функционализацию достигали анодным окислением α-нафтил-ацетата с образованием α-нафтилметильных радикалов при 0,93 В (по сравнению со стандартным каломельный электрод, SCE). Последующее применение более высокого потенциала 1,85 В (по сравнению с SCE) привело к электроэрации (де-функционализации), которая восстановила графен поверхность до ее первоначального первозданного состояния. Успешность прививки была подтверждена восстановительным сканированием функционализированного графена при -2,5 В (по сравнению с SCE) для обеспечения пика восстановления радикала анион. Этот метод также позволил проводить селективный и контролируемый степень функционализации за счет точной настройки электрохимические условия.

### 2.4 Замена

Функционализация графеновых углеродных сеток на основе сообщалось также о реакциях электрофильного замещения из-за богатой электронами природы графена. Это привело к в высокой реакционной способности графена по отношению к сильным электрофилам.



Рис. 16 Механизм прививки и электроэрирования α-нафтилметила на графеновую платформу. Перепечатано с разрешения ref. 41.

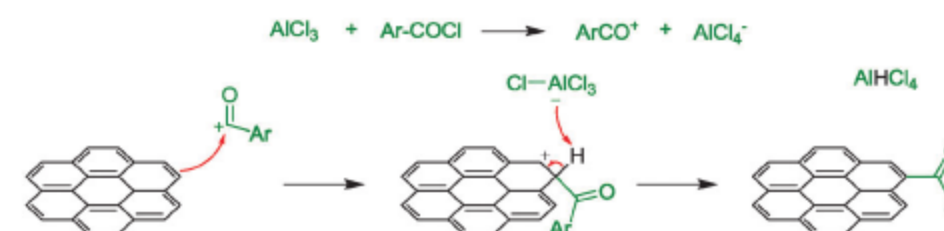


Схема 11 Механизм образования ацил-аниона (вверху) и (внизу) Ацилирование ацил-аниона по Фриделю-Крафтсу на углеродной сетке графена.

Реакции замещения были успешно осуществлены с помощью методов ацилирования Фриделя-Крафтса и водородно-литиевого обмена.

**2.4.1 Ацилирование Фриделя-Крафтса.** Эта реакция остается единственным методом введения арилкетонных групп в графен Платформа. Типичная реакция ацилирования Фриделя-Крафтса проходит через промежуточное соединение ацилированного аниона, катализируемое присутствием Кислоты Льюиса, такой как хлорид алюминия (схема 11).

Ацилирование графена с помощью реакции Фриделя-Крафтса было успешно выполнено компанией Рутега и ее сотрудниками на основе на мягких условиях реакции, введенных Бэком и коллегами.<sup>43</sup>

Ацилирование осуществляли 4-аминобензойной кислотой в присутствии PPA / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Рис. 17). Гибридный графеновый материал

оценивали с помощью HRXPS, который выделил новый пик

, соответствующий C=O в спектре уровня ядра C1s. Это

было дополнительно подтверждено также исследованием FTIR.

**2.4.2 Водородно-литиевый обмен.** Металлизированные ароматические соединения (Ar-M) обычно более реакционноспособны по сравнению с простыми ароматическими (Ar-H) фрагментами. В присутствии электрофилов таким образом, металлизированные ароматические соединения легко вступают в реакцию с образованием ковалентной связи, приводящей к удлинению ароматического кольца, как показано на схеме 12.

Ян и его коллеги рассказали о функционализации углеродной сети графена на основе исходного водорода-лития Обмен.<sup>44</sup> В попытке получить твердый основной катализатор-лист с триэтиламинной частью, электрофильное замещение

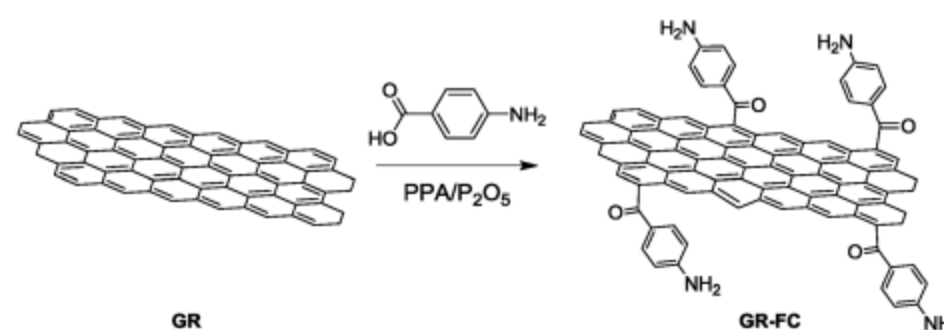


Рис. 17 Функционализация графена путем ацилирования Фриделя-Крафтса PPA/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Перепечатано с разрешения ref. 42.



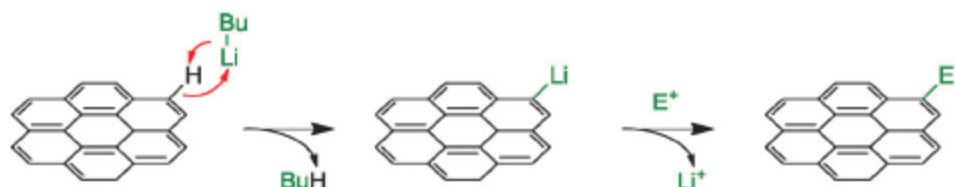


Схема 12 Механизм водородно-литиевого обмена, ведущего к электрофильному замещению.

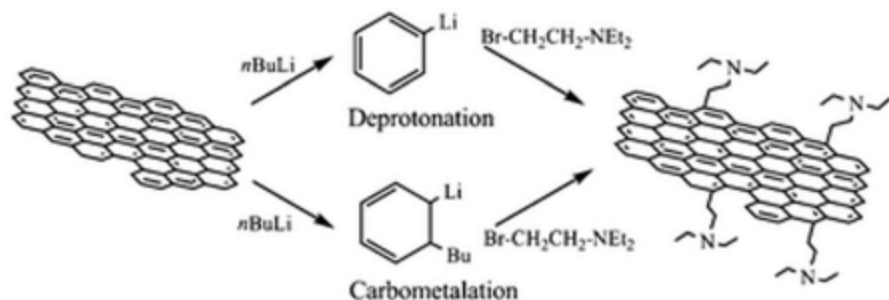


Рис. 18 Прививка аминов к графену на основе электрофильного замещения. Перепечатано с разрешения ref. 44.

был использован метод. Группа не исключила возможность также реакции карбометаллизации (рис. 18). Гибрид графен показал в 1,5 раза более высокую каталитическую активность (67% гидро- скорость лизиса), чем 1 M NaOH, по отношению к гидролизу этила ацетата. Гибридный графен достиг в среднем 60,5% скорость гидролиза по сравнению с пятикратным испытанием на повторную переработку.

## 2,5 Перегруппировки

Перегруппировка Клайзена является самой ранней обнаруженной сигнатурной известная перегруппировка включает перегруппировку аллильных ариловых эфиров превращаются в о-аллилфенолы при таутомеризации. Задняя часть- распределение подвергается согласованному перicyклическому [3,3]-сигматропному механизму перегруппировки без каких-либо зарядов или ионного взаимодействия опосредует, аналогично циклоприсоединению. Перегруппировка протекает самопроизвольно при термической обработке (схема 13). Существует несколько вариантов перегруппировки Клайзена, таких как Ирландия-Клайзен и Эшенмозер-Клайзен, которые включают разные предшественники, хотя механизм один и тот же.<sup>30</sup>

Модификация в сторону производного графена была достигнута с помощью метода перегруппировки Эшенмозера-Клайзена на оксид графита (рис. 19).<sup>45</sup> В частности, аллиловым спиртом на графите оксид был преобразован в  $\gamma$ ,  $\delta$ -ненасыщенные N, N-диметиламины с реагентом для переноса винила N, диметил N-диметилацетамида ацеталь. Эволюция режима растяжения C=O в FTIR спектр предположил успешный процесс перегруппировки. Анализ TGA подтвердил функционализацию, посредством которой новый термическое разложение при более высокой температуре, 290-310 °C, предполагает введение новых ковалентных связей. Более того, HRXPS выявили присутствие сигнала N1s до 3,1%. Дальнейшая обработка гибридного графена омылением материал преобразовал амидные фрагменты в карбоксилатные,

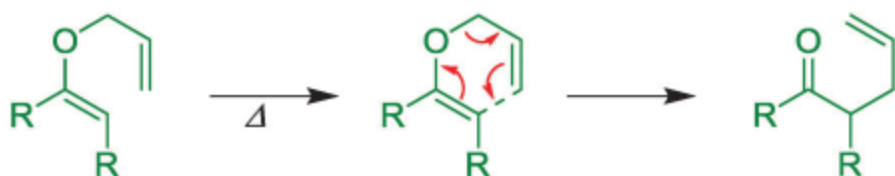


Схема 13 Механизм перегруппировки Клайзена.

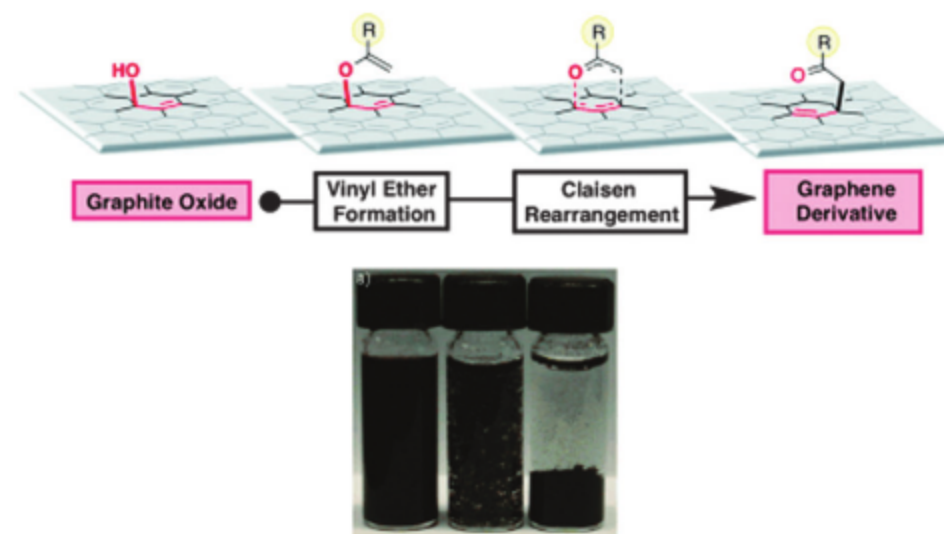


Рис. 19 (вверху) Перегруппировка Эшенмозера-Клайзена на оксиде графита. (внизу)

Гибридный графеновый материал, диспергированный в водных растворах с pH 7,2, 5,2 и 3,3. Перепечатано с разрешения ref. 45.

и привело к различной растворимости материала в водных растворах с различным значением pH.

## 3. Выводы

На данный момент мы рассмотрели распространенные методы функционализации использовались для химической модификации графена в основном в течение последних 5 лет. На данный момент эта область считается довольно молодой и в этой области еще многое предстоит сделать и достичь Исследования. Успех этой ниши проложит путь для будущего использования графеновых материалов в реальных приложениях, в основном тех, которые связаны с технологиями с использованием растворителей. Помимо разработки новых методологий, не менее важно совершенствовать существующие методы для повышения простоты функционализации, а также чтобы уменьшить количество возможных хемосорбируемых или физико-абсорбируемых загрязняющих веществ за счет введения новых функциональных аддуктов. Наконец, улучшение синтетических модификаций графена, безусловно, имеет место здесь нужно оставаться и предлагать графену многообещающие возможности.

## Благодарности

Член парламента выражает признательность фонду MINDEF-NTU #JPP-11-02-06 за финансовые Поддержка.

## Примечания и ссылки

- 1 Д. Р. Дрейер, Р. С. Руофф и К. В. Белавски, Ангев. Химия., Междунар. изд., 2010, 49, 9336-9344.
- 2 А. Э. Морган и Г. А. Соморджаи, Приборостроение. Наука., 1968, 12, 405-425.
- 3 К. С. Новоселов, А. К. Гейм, С. В. Морозов, Д. Цзян, Ю. Чжан, С. В. Дубонос, И. В. Григорьева и А. А. Фирсов, Наука, 2004, 306, 666-669.
- 4 А. К. Гейм и К. С. Новоселов, Нац. Матер., 2007, 6, 183-191. 5 К. Н.Р. Рао, А. К. Суд, К. С. Субраманьям и А. Говиндарадж, Ангью. Химия., Среднее изд., 2009, 48, 7752-7777.
- 6 М. Пумера, Энергетическая экология. Наука., 2011, 4, 668-674.
- 7 М. Пумера, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 4146-4157.

8 Ю. Ву, Ю. М. Линь, А. А. Бол, К. А. Дженкинс, Ф. Ся, Д. Б. Фармер, Ю. Чжу и П. Авурис, Nature, 2011, 472, 74-78.

9 Ю. Эрнандес, В. Николози, М. Лотья, Ф. М. Блай, З. Я. Сан, С. Де, И. Т. Макговерн, Б. Холланд, М. Бирн, Ю. К. Гунько,

Дж.Дж. Боланд, П. Нирадж, Г. Дюсберг, С. Кришнамурти, Р. Гудхью, Дж. Хатчисон, В. Скардачи, А. К. Феррари и

Дж. Н. Коулман, Нац. Нанотехнол., 2008, 3, 563-568.

10 И. Герц, К. Ридл, У. Старк, К. Р. Аст и К. Керн, Nano Lett., 2008, 8, 4603–4607.

11 Т. Охта, А. Боствик, Т. Сейллер, К. Хорн и Э. Ротенберг, Наука, 2006, 313, 951-954.

12 В. Георгакилас, М. Отепка, А. Б. Бурлинос, В. Чандра, Н. Ким, К. К. Кемп, П. Хобза, Р. Зборил и К. С. Ким, Chem. Rev., 2012, 112, 6156-6214.

13 Е. Бежарова, С. Саркар, Ф. Ван, М. Э. Иткис, И. Калинина, Х. Тянь и Р. К. Хэддон, Acc. Chem. Res., 2013, 46, 65–76.

14 Дж. Парк и М. Ян, Acc. Chem. Res., 2013, 46, 181-189.  
15 С. П. Экономопулос, Г. Ротас, Ю. Мията, Х. Синохара и Н. Тагматархис, ACS Nano, 2010, 4, 7499-7507.

16 Дж. Клейден, Н. Гривз, С. Уоррен и П. Уотерс, Органическая Химия, издательство Оксфордского университета, Оксфорд, 2001.

17 Х. Ф. Беттинджер, химия.–Eur. J., 2006, 12, 4372-4379.

18 К. К. Чуа, А. Амбрози и М. Пумера, химия. Commun., 2012, 48, 5376–5378.

19 Дж. Чой, К.-Дж. Ким, Б. Ким, Х. Ли и С. Ким, Дж. Физ. Химия. С, 2009, 113, 9433-9435.

20 Л.-Х. Лю, М. М. Лернер и М. Ян, Nano Lett., 2010, 10, 3754–3756.

21 Л.-Х. Лю, Г. Цорн, Д. Г. Кастнер, Р. Соланки, М. М. Лернер и М. Ян, Дж. Матер. Химия., 2010, 20, 5041-5046.

22 Т. А. Стром, Э. П. Диллон, К. Э. Гамильтон и А. Р. Бэррон, Химия. Commun., 2010, 46, 4097–4099.

23 Х. Чжун, Дж. Джин, С. В. Ли, З. Ю. Ниу, У. К. Ху, Р. Ли и Дж. Т. Ма, химик. Commun., 2010, 46, 7340–7342.

24 В. Георгакилас, А. Б. Бурлинос, Р. Зборил, Т. А. Стериотис, П. Даллас, А. К. Стьюбос и К. Трапалис, химия. Commun., 2010, 46, 1766–1768.

25 М. Кинтана, К. Спайроу, М. Гжельчак, У. Р. Браун, П. Рудольф и М. Прато, ACS Nano, 2010, 4, 3527-3533.

26 М. Кинтана, А. Монтеллано, А. Э. дель Рио Кастильо, Г. Ван Тенделу, К. Биттенкурт и М. Прато, химия. Commun., 2011, 47, 9330-9332.

27 Х. Чжан, Л. Хоу, А. Кноссен, А. К. Коулман, О. Ивашенко, П. Рудольф, Б. Дж. ван Веес, У. Р. Браун и Б. Л. Феринга, Химия.–Eur. J., 2011, 17, 8957-8964.

28 С. Саркар, Э. Бежарова, С. Нийоги и Р. К. Хэддон, Дж. Ам. Химический журнал., 2011, 133, 3324-3327.

29 С. Саркар, Э. Бежарова и Р. К. Хэддон, Acc. Chem. Res., 2012, 45, 673–682.

30 М. Б. Смит и Дж. Марч, March's Advanced Organic Химия: реакции, механизмы и структура, 6-е издание, John Wiley & Sons, Нью-Джерси, 2007.

31 Дж. Р. Ломеда, К. Д. Дойл, Д. В. Косынкин, В. Ф. Хван и Дж. М. Тур, Дж. Ам. Хим. соц., 2008, 130, 16201-16206.

32 З. Сунь, С.-И. Кохама, З. Чжан, Дж. Р. Ломеда и Дж. М. Тур, Nano Res., 2010, 3, 117-125.

33 Э. Бежарова, М. Э. Иткис, П. Рамеш, К. Бергер, М. Спринкл, В. А. де Хир и Р. К. Хэддон, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 1336–1337.

34 Л. Ган, Д. Чжан и Х. Го, Малый, 2012, 8, 1326-1330.

35 А. Синицкий, А. Димиев, Д. А. Корли, А. А. Фурсина, Д. В. Косынкин и Дж. М. Тур, ACS Nano, 2010, 4, 1949-1954.

36 П. Хуан, Х. Р. Чжу, Л. Цзин, Ю. Л. Чжао и Х. Ю. Гао, ACS Nano, 2011, 5, 7945-7949.

37 Ф. М. Келер, А. Якобсен, К. Энслин, К. Стэмпфер и У. Дж. Старк, Смолл, 2010, 6, 1125-1130.

38 Х. Лю, С. Рю, З. Чен, М. Л. Штайгервальд, К. Наколлс и Л. Э. Брус, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17099-17101.

39 К. Э. Гамильтон, Дж. Р. Ломеда, З. Сан, Дж. М. Тур и А. Р. Баррон, Nano Res., 2010, 3, 138-145.

40 Х. Ма, Ф. Ли, Ю. Ван и А. Ху, химия.–Азиат Дж., 2012, 7, 2547–2550.

41 С. Саркар, Э. Бежарова и Р. К. Хэддон, Ангью. Химия., 2012, 124, 4985–4988.

42 К. К. Чуа и М. Пумера, химия.–Азиат Дж., 2012, 7, 1009-1012.

43 Э. К. Чой, И. Я. Чон, С. Я. Бэ, Х. Дж. Ли, Х. С. Шин, Л. М. Дай и Дж. Б. Бэк, химик. Commun., 2010, 46, 6320–6322.

44 С. Юань, В. Чен и Л. Янь, Дж. Матер. Химия., 2012, 22, 7456–7460.

45 У. Р. Коллинз, У. Левандовски, Э. Шмуа, Дж. Валиш и Т. М. Свагер, Angew. Хим., междунар. изд., 2011, 50, 8848-8852.