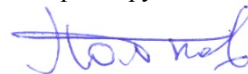


На правах рукописи



ПОЛЯКОВ Максим Сергеевич

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА  
МЕЗОГЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ,  
ИХ ГИБРИДНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель**

доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией  
Басова Тамара Валерьевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник  
Пуховская Светлана Геннадьевна  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново

кандидат технических наук, доцент кафедры  
Баннов Александр Георгиевич  
ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «30» января 2019 г. в 10:00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «3» декабря 2018г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В последнее время плёнки фталоцианинатов металлов (МРс) используются как полупроводниковые материалы, компоненты фотогальваники, материалы для нелинейной оптики, активные слои газовых сенсоров. Возможность использования плёнок данных комплексов в качестве активных слоёв сенсорных устройств обусловлена существенным изменением их резистивных, а также оптических характеристик при взаимодействии с различными газами ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т.д.). Известно, что в качестве адсорбционно-резистивных сенсорных слоёв для определения малых концентраций широкого ряда веществ могут быть использованы одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT), однако, сенсоры на их основе, как правило, имеют длительные времена отклика и регенерации, а также относительно высокий предел обнаружения. Одним из способов улучшения сенсорных характеристик SWCNT является использование *гибридных материалов*, полученных модификацией их поверхности функциональными группами или молекулами, в качестве которых могут быть использованы комплексы МРс. В зависимости от типа заместителя во фталоцианиновом макроцикле функционализация может быть осуществлена как путём ковалентных, так и нековалентных взаимодействий компонентов гибридного материала. В качестве альтернативы гибридным при создании активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров можно рассматривать *композитные материалы*, в которых основным компонентом является фталоцианинат с небольшими добавками (до 2 мас. %) углеродных нанотрубок.

**Степень разработанности темы исследования.** В литературе показано, что комплексы фталоцианинатов, проявляющие жидкокристаллические свойства, способны к самоорганизации и образованию упорядоченных структур. В настоящее время широко изучено влияние длины, числа заместителей, степени их разветвления, природы гетероатомов, связывающих заместитель с макроциклом, природы металлов-комплексообразователей на термодинамические параметры фазовых переходов мезогенных фталоцианинатов и структуру их плёнок, однако сенсорные свойства тонких слоёв этих ЖК-соединений исследованы недостаточно.

Исследования композитных материалов, получаемых добавлением небольших количеств (до 2 мас. %) углеродных материалов в матрицу мезогенных фталоцианинатов, в литературе практически не описаны. С начала 2000-х годов лишь несколько научных групп проводят исследования в данном направлении. Сенсорные свойства композитных материалов подобного состава ранее не изучались. Количество публикаций, посвящённых исследованию гибридных материалов, получаемых функционализацией поверхности SWCNT молекулами МРс, значительно больше, однако имеется целый ряд недостаточно изученных областей:

- имеются лишь единичные данные по получению и изучению сенсорных свойств гибридных материалов на основе SWCNT, поверхность которых модифицирована фталоцианинатами, проявляющих мезогенные свойства;
- в работах не проводится систематического исследования влияния молекулярного строения комплексов фталоцианина на сенсорные свойства гибридных материалов, а фталоцианинаты выбираются зачастую произвольным образом;
- не представлены сравнительные исследования сенсорных характеристик гибридных материалов, полученных различными методами функционализации.

**Цель работы:** исследование зависимости структурных особенностей и сенсорных свойств плёнок фталоцианинатов, их композитных и гибридных материалов с углеродными нанотрубками от молекулярного строения комплекса, способа функционализации и типа углеродной матрицы. Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. получение и характеристика тетразамещённых фталоцианинатов меди, обладающих мезогенными свойствами;

2. исследование структурных особенностей тонких плёнок данных комплексов;

3. установление основных закономерностей изменения адсорбционно-резистивных характеристик тонких плёнок фталоцианинатов металлов в зависимости от их состава и концентрации газа-аналита – аммиака;

4. получение гибридных материалов функционализацией углеродных нанотрубок молекулами МРС; исследование степени функционализации ( $\Phi$ ) и сенсорных свойств гибридных материалов в зависимости от типа углеродной матрицы (на примере SWCNT и восстановленного оксида графена rGO), способа её функционализации и состава фталоцианиновых комплексов: а) числа и типа заместителей в макроцикле на примере ЖК-фталоцианинатов меди; б) размера ароматического макроцикла комплекса на примере тетра-*тrem*-бутилзамещённого фталоцианината и нафталицианината цинка;

5. получение композитных материалов, содержащих 0,1-1 мас. % углеродных нанотрубок, включённых в матрицу мезогенных комплексов фталоцианина с различными центральными атомами; изучение структурных и сенсорных свойств композитных материалов.

**Научная новизна работы.** Получены и охарактеризованы десять комплексов фталоцианина, пять из которых являются **новыми**: тетразамещённые фталоцианинаты меди с алкилтио-  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  и алкилорганосилилзаместителями  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , также тетра-  $\text{CuPc}(\text{O-gly})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_4$  и октазамещённые комплексы  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_8$  с триэтиленгликолевыми заместителями, соединённых с макроциклом через атом кислорода либо серу; а также несимметрично замещённый фталоцианин

*H<sub>2</sub>Pc-py* и его комплексы с кобальтом(II) *CoPc-py* и медью(II) *CuPc-py*, содержащие в 2,3,9,10,16,17-положениях триэтиленгликолевые заместители [ $-S(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ] и один пиренилметокисамозаместитель в 23(24)-положении. Определены температурные интервалы и энтальпии фазовых переходов указанных комплексов фталоцианина. Установлено, что ЖК-фталоцианинаты образуют колончатую гексагональную мезофазу и плёнки с планарным упорядочением. Показано, что слои исследованных фталоцианинатов проявляют обратимый сенсорный отклик на NH<sub>3</sub> при концентрациях 0,1-50 ppm, при этом наибольшим сенсорным откликом обладают плёнки несимметрично замещённого фталоцианината кобальта *CoPc-py*. Построен ряд сенсорной чувствительности плёнок МРС к аммиаку: величина сенсорного отклика для ориентированных плёнок фталоцианинатов, образующих ЖК-фазу при комнатной температуре, выше по сравнению с плёнками МРС, образующих при тех же условиях кристаллическую фазу.

На основе изученных комплексов фталоцианина впервые были получены гибридные материалы с SWCNT и rGO методами ковалентной и нековалентной функционализации. Установлено, что способ функционализации, тип углеродной матрицы, строение фталоцианиновых комплексов оказывают влияние на степень функционализации  $\phi$  и сенсорные свойства получаемых гибридных материалов. Использование ковалентного способа функционализации приводит к увеличению  $\phi$  приблизительно в 1,5-2 раза по сравнению с нековалентным способом в зависимости от типа углеродной матрицы. При этом  $\phi_{SWCNT}$  на 25 и 45% выше, чем  $\phi_{rGO}$  при их ковалентной и нековалентной функционализации соответственно. Также  $\phi$  увеличивается в 2 раза как при введении дополнительного ароматического заместителя, так и при увеличении  $\pi$ -системы макроцикла. Установлено, что сенсорный отклик гибридных материалов на аммиак в 4-20 раз выше, чем отклик исходных SWCNT, а его величина коррелирует с количеством адсорбированных молекул комплексов фталоцианина.

Впервые получены композитные материалы, содержащие 0,1-1 мас.% углеродных нанотрубок, включённых в матрицу ЖК-комплексов *H<sub>2</sub>Pc-py*, *CoPc-py* и *CuPc-py*, проведено исследование их сенсорного отклика на аммиак. Показано, что при введении небольших количеств углеродных нанотрубок (до 1 мас.%) в матрицу ЖК-фталоцианинатов наблюдается увеличение проводимости их плёнок в 10<sup>3</sup> раз при сохранении жидкокристаллических свойств. Установлен ряд чувствительности сенсоров на основе композитных материалов к аммиаку: *CoPc-py/SWCNT* > *CuPc-py/SWCNT* > *H<sub>2</sub>Pc-py/SWCNT*, который коррелирует с рядом чувствительности исходных фталоцианинатов.

**Практическая значимость работы.** Термодинамические параметры фазовых переходов тетразамещённых фталоцианинатов меди с алкилтио-, алкилокси- и триэтиленгликолевыми заместителями могут быть использованы

ны в качестве справочного материала. Показана возможность применения жидкокристаллических плёнок фталоцианинатов металлов и их гибридных материалов с углеродными нанотрубками в качестве активных слоёв химических сенсоров для определения аммиака при концентрациях ниже ПДК (26 ppm). Выявленные закономерности изменения свойств гибридных и композитных материалов в зависимости от типа фталоцианинового комплекса позволят целенаправленно подбирать исходные компоненты для создания функциональных слоёв с заданными сенсорными свойствами.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включала в себя: синтез ЖК-комплексов фталоцианина, получение гибридных материалов SWCNT и rGO путём ковалентной или нековалентной функционализации молекулами МРс, исследования электрофизических и адсорбционно-резистивных сенсорных свойств их тонких слоёв. Характеризацию полученных материалов проводили с помощью спектральных, рентгенодифракционных, термохимических и микроскопических методов анализа.

**На защиту выносятся:**

1. результаты исследования ЖК-свойств тетразамещённых фталоцианинатов меди и структурных особенностей их плёнок;
2. данные по исследованию адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок жидкокристаллических фталоцианинатов металлов на аммиак;
3. данные по исследованию влияния строения комплексов фталоцианинатов на степень функционализации углеродных материалов и изучению сенсорных свойств гибридных материалов;
4. результаты исследования структурных особенностей и сенсорных свойств плёнок композитных материалов, содержащих 0,1-1 мас. % углеродных нанотрубок, включённых в матрицу мезогенных комплексов фталоцианина.

**Степень достоверности результатов исследования.** Достоверность представленных результатов обеспечена применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования (рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-), термогравиметрия (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)), а также согласованностью с данными исследований других авторов. Информативность и значимость основных результатов работы основаны на публикациях в рецензируемых отечественных и международных журналах.

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований, касающихся получения гибридных и композитных материалов, получения плёнок фталоцианинатов, измерения их электропроводности и сенсорного отклика, обрабатывал полученные экспериментальные данные. Автор участвовал в обсуждении резуль-

татов работы, формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов. Синтез комплексов фталоцианинатов металлов, исследования их мезогенных и структурных свойств проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на X Всероссийской школе-конференции молодых учёных «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2015), XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (Иваново, 2016), конкурсе-конференции молодых учёных Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, посвящённой памяти Е.В. Соболева и приуроченной к 80-летию со дня его рождения (Новосибирск, 2016), VI Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2016), IV Школе-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)» (Новосибирск, 2017), Всероссийской школе-конференции молодых учёных «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2017), XI Международной школе-конференции молодых учёных по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2017).

**Публикации по теме диссертации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и 6 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитированной литературы (273 наименования). Объём работы – 143 страницы, в том числе 21 таблица и 66 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна работы, её практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* диссертации представляет собой обзор литературы в области исследования ЖК-комплексов фталоцианина, а также их гибридных

ных и композитных материалов с SWCNT и rGO. Подробно обсуждаются имеющиеся данные по исследованию температур фазовых переходов, упорядочению плёнок ЖК МРС в зависимости от строения молекул; представлены литературные данные о механизме проводимости и адсорбционно-резистивных сенсорных свойствах плёнок МРС. Большое внимание уделено описанию сенсорных свойств гибридных материалов на основе нанотрубок и производных графена. Приведены данные о композитных материалах с ЖК-комплексами фталоцианина. На основании анализа литературных данных сделан вывод об актуальности темы настоящего диссертационного исследования и сформулирована цель работы.

Во *второй главе* приведены методики синтеза пяти комплексов фталоцианина с медью и одного с цинком, представлены схемы получения гибридных материалов SWCNT и rGO с комплексами фталоцианина, а также композитных материалов на основе фталоцианинатов с добавлением углеродных нанотрубок; описаны методы идентификации всех полученных материалов и способы осаждения их тонких слоёв. Перечислены методы и приборы, необходимые для характеристики материалов, их растворов и плёнок. Представлена схема установки для исследования адсорбционно-резистивного сенсорного отклика слоёв МРС, гибридных и композитных материалов. В качестве основных методов исследования в работе используются структурные методы (РФА), оптические методы (КР-, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия (ЭС), эллипсометрия), микроскопические методы (сканирующая электронная (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая (АСМ) и поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ), метод ТГА для определения термической стабильности МРС и количества адсорбированных МРС в гибридных материалах, а также ДСК для определения температур фазовых переходов в ЖК-комплексах.

В *третьей главе* представлено описание результатов и проведено их обсуждение. Глава разделена на четыре части: характеристика и сенсорные свойства комплексов фталоцианина; характеристика и сенсорные свойства гибридных материалов на основе SWCNT и rGO с фталоцианинатами металлов; характеристика и сенсорные свойства композитных материалов на основе ЖК-фталоцианинатов; сенсорные характеристики слоёв ЖК-фталоцианинатов и гибридных материалов.

### **Характеризация жидкокристаллических и сенсорных свойств фталоцианинатов меди с алкильными и триэтиленгликолевыми заместителями**

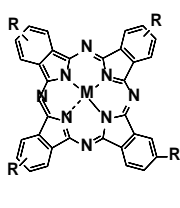
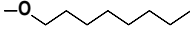
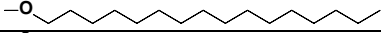
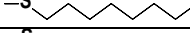


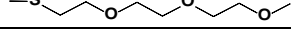
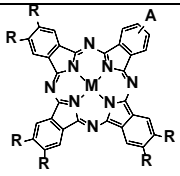
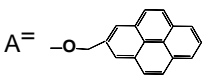
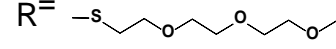
Синтезированы симметрично тетразамещённые фталоцианинаты меди с алкилтио-  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  и алкилоксизаместителями  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , а также тетразамещённые комплексы с триэтиленгликолевыми заместителями  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  при взаимо-



действии соответствующих комплексов фталоцианина с безводным хлоридом меди в н-гексаноле (выход ~ 95%). Несимметрично замещённый фталоцианин H<sub>2</sub>Pc-py, содержащий шесть [-S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>] и один пиренилметоксизаместитель, получали из соответствующего фталоцианината цинка при взаимодействии с избытком гидрохлорида пиридина (выход ~ 85%), а его комплексы с кобальтом (II) и медью (II) – из H<sub>2</sub>Pc-py при взаимодействии с соответствующими ацетатами (выходы ~ 90%). В табл. 1 представлены структурные формулы и условные обозначения исследованных фталоцианинатов.

Таблица 1

Исследуемые комплексы фталоцианинатов

| Структурная формула MPC   | Обозначение комплекса                                | Структурная формула заместителей R   |
|---|--|--|
|  | CuPc(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>  |   |
|   | CuPc(OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub> |   |
|   | CuPc(SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>  |   |
|   | CuPc(SC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub> |   |
|   | CuPc(O-gly) <sub>3</sub>                             |   |
|   | CuPc(S-gly) <sub>3</sub>                             |   |
|  | MPC-py<br>(M=2H, Cu, Co)                             | A = <br>R =  |

Изучены ЖК-свойства фталоцианинатов меди с алкильными и триэтиленгликолевыми заместителями (табл. 1) методами ДСК, ПОМ и РФ; определены температуры и величины энтальпий фазовых переходов всех соединений. В качестве примера на рис. 1 представлены кривые ДСК для CuPc(OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>4</sub> (а) и CuPc(S-gly)<sub>3</sub> (б).

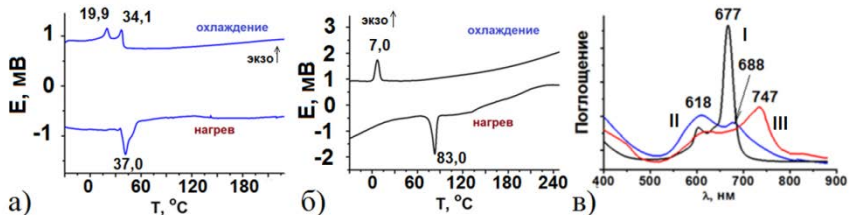


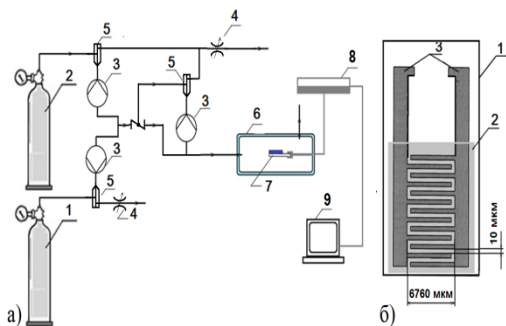
Рис. 1. Кривые ДСК для первого цикла нагрева/охлаждения CuPc(OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>4</sub> (а) и CuPc(O-gly)<sub>3</sub> (б) со скоростью 10°/мин; (в): ЭСП CuPc(OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>4</sub>: раствора в дихлорметане (I), плёнок до (II) и после (III) нагревания.

Показано, что комплексы  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  (рис. 1а),  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  при комнатной температуре являются кристаллическими. Так, при охлаждении  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  фазовый переход из мезофазы в кристаллическую (**М**→**К**) происходит при 37°C, а при дальнейшем охлаждении вещества до 19,9°C происходит полиморфный переход кристалл-кристалл. Последний фиксируется также по изменению электронных спектров поглощения плёнок  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  после нагревания (рис. 1б): интенсивность Q-компоненты при 618 нм уменьшается, а компоненты при 688 нм увеличивается, происходит её батохромный сдвиг до 747 нм. Наличие в заместителях гетероатома серы, как правило, приводит к уменьшению температуры фазового перехода **М**→**К**. Например, если для  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  фазовый переход **М**→**К** наблюдается при 37,0°C, то для его серосодержащего аналога  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  такой переход происходит при 34,1°C. Та же закономерность наблюдается и для остальных комплексов: температура перехода **М**→**К**  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$  составляет 7,0°C, а для  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$  – минус 15°C; для  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  – 70,6°C, а для его серосодержащего аналога  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  переход **М**→**К** до минус 30° не фиксируется. По данным ДСК  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc-ru}$  образуют мезофазы в широком температурном диапазоне от минус 30 до 250°C. Образование ЖК-фазы подтверждается данными поляризационной оптической микроскопии: при охлаждении комплексов наблюдается образование характерных текстур, возникающих за счёт двулучепреломления падающего поляризованного света в колончатых (**Col**) дискотических мезофазах. Идентификация типа мезофаз проводилась методом РФА, который показал, что  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc-ru}$  образуют колончатую гексагональную  $\text{Col}_h$ , комплекс  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$  – колончатую прямоугольную мезофазу  $\text{Col}_r$ , а комплексы  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  при комнатной температуре являются кристаллическими, что полностью согласуется с данными ДСК.

Для изучения ориентации молекул замещённых комплексов  $\text{CuPc}$  относительно поверхности подложки использовался метод поляризационной КР-спектроскопии [1]. Для получения упорядоченных структур плёнки ЖК-комплексов  $\text{MPc}$  нагревались до температуры  $T$ , где  $T_{\text{К} \rightarrow \text{М}} > T > T_{\text{разл.}}$ , с последующим медленным охлаждением (10 град/мин) до температуры образования ЖК-фазы. КР-спектры плёнок, нанесённых на стеклянные подложки, были зарегистрированы в параллельной (*ii*) и перекрёстной (*ij*) поляризациях падающего и рассеянного света. Типы симметрии колебаний в КР-спектрах определены по данным работы [1]. Анализ отношения интенсивностей  $I_{ii}/I_{ij}$  показывает, что плёнка комплекса  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  является разупорядоченной, поскольку значения  $I_{ii}/I_{ij}$  в КР-спектре близки к значениям  $I_{ii}/I_{ij}$  в КР-спектрах его раствора. Угол наклона молекул в кристаллических плёнках  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  составляет  $65 \pm 5^\circ$ . Угол наклона молекул в плёнках, являющихся жидкокристаллическими при комнатной

температуре:  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ ,  $\text{CuPc-py}$ , составляет  $85 \pm 5^\circ$  относительно поверхности подложки.

Сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов исследовались на установке, представленной на рис. 2а, посредством регистрации электрического сопротивления сенсорных слоёв при изменении состава газовой смеси со временем. Слои МРС толщиной 55-75 нм наносили на стеклянную подложку с платиновыми встречно-штыревыми электродами (рис. 2б) методом центрифугирования (*spin-coating*).

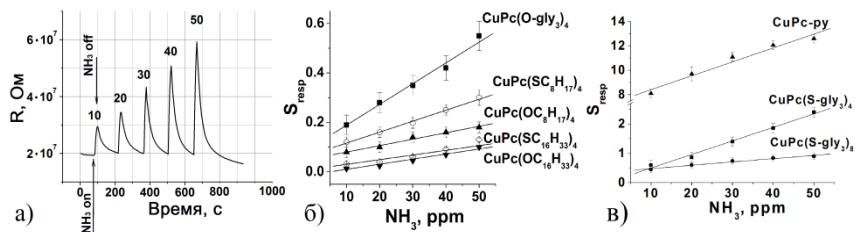


**Рис. 2.** Схема установки для измерения адсорбционно-резистивного сенсорного отклика (а): 1 – баллон с газом-аналитом ( $\text{NH}_3$ ), 2 – баллон с газом-разбавителем (воздухом), 3 – расходомер, 4 – дроссель, 5 – дозатор, 6 – ячейка, 7 – подложка, 8 – электрометр, 9 – компьютер. (б): схема подложки: 1 – стеклянная основа, 2 – сенсорный слой, 3 – встречно-штыревые платиновые электроды.

Аммиачно-воздушная смесь, содержащая необходимую концентрацию аммиака, подавалась в измерительную ячейку в течение 30 с, после чего производилась продувка ячейки воздухом. Подача новой порции аммиака производилась только после того, как сопротивление плёнки возвращалось к исходному значению. Рабочий диапазон концентраций аммиака 10-50 ppm определялся практическими соображениями: ПДК аммиака составляет 26 ppm ( $20 \text{ мг/м}^3$ ) [2]. Все исследуемые плёнки фталоцианинатов проявляют обратимый сенсорный отклик на аммиак (рис. 3а). Увеличение сопротивления плёнок при введении аммиака связано со взаимодействием  $\text{NH}_3$  с макроциклом МРС, проводящее к уменьшению концентрации носителей заряда (дырок). На рис. 3б,в представлены зависимости величин относительного сенсорного отклика ( $S_{\text{resp}}$ ) от концентрации аммиака;  $S_{\text{resp}} = (R_i - R_0)/R_0$ , где  $R_i$  – значение сопротивления плёнки в момент времени  $t$ , а  $R_0$  – исходное сопротивление сенсорных слоёв до напуска газа-аналита.

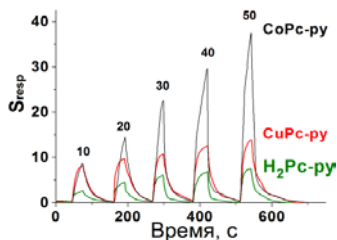
Среди плёнок фталоцианинатов меди (рис. 3б,в) наибольшими величинами сенсорного отклика обладают  $\text{CuPc-py}$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ ,  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ , которые являются жидкокристаллическими при комнатной температуре и характеризуются упорядоченной структурой. Ряд чувствительности плёнок на аммиак выглядит следующим образом:  $\text{CuPc-py} > \text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4 > \text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8 > \text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4 > \text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4 > \text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4 > \text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4 > \text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ . Наблюдается тенденция

уменьшения величины сенсорного отклика с удлинением углеводородной цепи заместителя фталоцианинового макроцикла, что, по-видимому, связано с неполярной природой алкилтио- и алкилоксизаместителей, которые могут препятствовать проникновению полярных молекул аммиака к центральному атому металла. Наиболее высокие значения сенсорного отклика демонстрируют плёнки несимметрично замещённого фталоцианината меди CuPc-ру.



**Рис. 3.** График изменения сопротивления плёнок CuPc(S-gly)<sub>8</sub> при последовательном введении 10-50 ppm NH<sub>3</sub> (а), зависимость S<sub>resp</sub> фталоцианинатов меди от концентрации NH<sub>3</sub> (б, в).

Были изучены сенсорные свойства плёнок несимметрично замещённых комплексов CoPc-ру и H<sub>2</sub>Pc-ру – аналогов CuPc-ру. Плёнки ЖК МРс-ру (рис. 4) обладают наибольшим сенсорным откликом по сравнению с другими



**Рис. 4.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок фталоцианинатов CoPc-ру, CuPc-ру и H<sub>2</sub>Pc-ру при введении 10-50 ppm аммиака.

ЖК-фталоцианинатами (рис. 3): в плёнках H<sub>2</sub>Pc-ру наблюдается 7-кратное увеличение их сопротивления при введении 50 ppm NH<sub>3</sub>, сопротивление плёнок CuPc-ру возрастает при этом в 10 раз, а в случае CoPc-ру в 40 раз. Данные показатели являются одними из самых высоких для плёнок фталоцианиновых комплексов на NH<sub>3</sub> как среди изученных нами, так и по данным литературы. Преимущественное влияние на сенсорную чувствительность фталоцианинатов в данном случае оказывает природа металла-комплексообразователя. С помощью DFT-расчётов на примере незамещённых комплексов CoPc, CuPc, H<sub>2</sub>Pc, NiPc и ZnPc было показано, что энергия связи и перенос заряда между молекулой CoPc и NH<sub>3</sub> является наиболее высокой в данном ряду соединений [3].

### Характеризация и сенсорные свойства гибридных материалов на основе SWCNT и rGO с фталоцианинатами металлов

Известно, что углеродные материалы также проявляют адсорбционно-резистивный отклик на различные газы. Предполагается, что функциона-

лизация поверхности углеродных материалов молекулами МРС приведёт к получению гибридных материалов, обладающих большей сенсорной чувствительностью, чем исходные компоненты. В настоящей работе было проведено исследование влияния молекулярного строения фталоцианиновых комплексов на степень функционализации и сенсорные свойства гибридных материалов. Для получения гибридных материалов были выбраны:

а) тетра-, окта- и несимметрично замещённые фталоцианинаты меди ( $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ ,  $\text{CuPc-py}$ ) для исследования влияния типа и количества заместителей в ароматическом кольце.

б) тетра-*тrem*-бутилзамещённый фталоцианинат и нафталоцианинат цинка ( $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  и  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$ ) для изучения влияния размера макрокольца комплекса.

в) для исследования влияния способа функционализации углеродных материалов (ковалентный *-cov* или нековалентный *-noncov*) на степень их функционализации и сенсорные свойства был использован фталоцианинат цинка  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  (рис. 5), а в качестве углеродных материалов использовались не только одностенные углеродные нанотрубки SWCNT, но и восстановленный оксид графена rGO.

Для осуществления ковалентной функционализации поверхность углеродных материалов (SWCNT и rGO) была предварительно модифицирована азидными группами по схеме (рис. 5А) с использованием  $\text{NaN}_3$  и монохлорида йода:

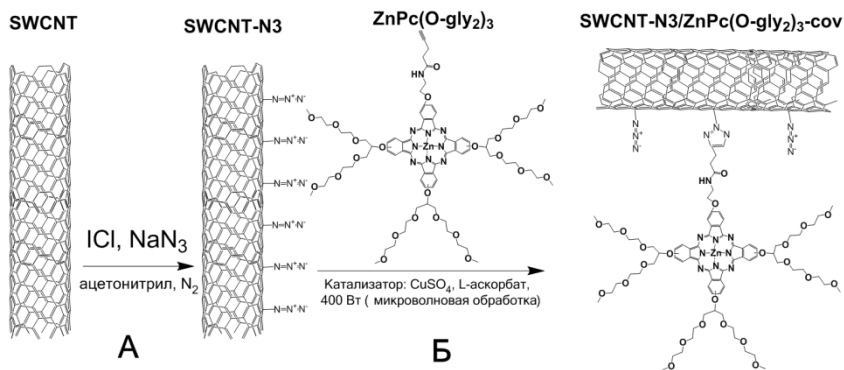
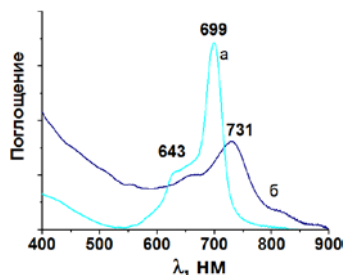


Рис. 5. Схема модифицирования поверхности SWCNT азидными группами (А) и их ковалентной функционализации молекулами  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  (Б).

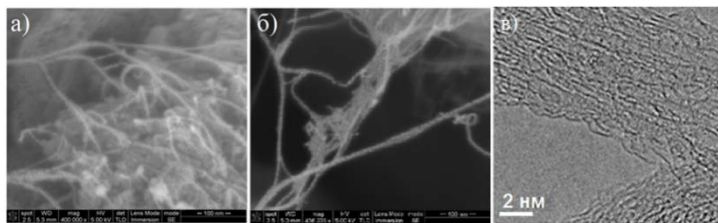
Ковалентное связывание фталоцианината цинка  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  с поверхностью SWCNT-N3 и rGO-N3 осуществлялось по реакции азид-алкинового циклоприсоединения по схеме, представленной на рис. 5Б,

и подтверждалось данными ИК-спектроскопии по появлению характеристических колебаний триазольного кольца. Нековалентная функционализация SWCNT и rGO, не содержащих азидные группы, осуществлялась путём адсорбции молекул  $ZnPc(O-gly)_3$ ,  $CuPc-py$ ,  $CuPc(S-gly)_8$ ,  $CuPc(S-gly)_4$ ,  $ZnNc(tBu)_4$  и  $ZnPc(tBu)_4$  к их поверхности. Все полученные гибридные материалы были исследованы методами оптической спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа. На рис. 6 представлены типичные электронные спектры поглощения растворов МРс (а) на примере  $CuPc-py$  и суспензии его гибридного материала SWCNT/ $CuPc-py$  в ДМФА (б).



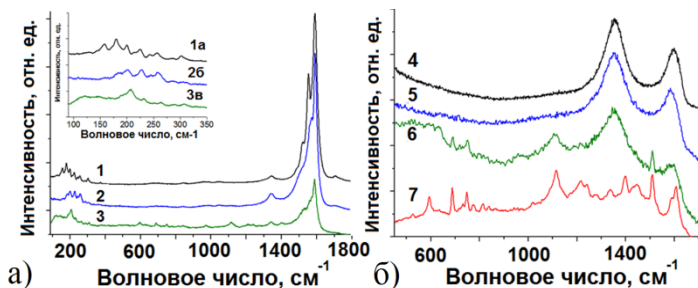
**Рис. 6.** Спектры поглощения раствора  $CuPc-py$  (а) и суспензии гибридного материала SWCNT/ $CuPc-py$  (б) в ДМФА.

В ЭСП суспензии SWCNT/ $CuPc-py$  (рис. 6б) наблюдается уширение Q-полосы и сдвиг максимума поглощения с 699 нм до 731 нм по сравнению со спектром раствора  $CuPc-py$ , что объясняется  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием между углеродными нанотрубками и молекулами  $CuPc-py$ . Аналогичные изменения ЭСП наблюдаются и для других исследованных гибридных материалов: SWCNT/ $ZnNc(tBu)_4$ , SWCNT/ $ZnPc(tBu)_4$ , SWCNT/ $CuPc(S-gly)_8$ , SWCNT/ $CuPc(S-gly)_4$ . Косвенным подтверждением образования гибридных материалов путём адсорбции комплексов фталоцианинатов на углеродные нанотрубки являются данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7). При образовании гибридного материала SWCNT/ $ZnNc(tBu)_4$  наблюдается увеличение толщины пучков нанотрубок (рис. 7а) за счёт адсорбции комплексов (рис. 7б). На рис. 7в представлено ПЭМ-изображение углеродных нанотрубок, функционализированных молекулами  $CuPc-py$ , на поверхности которых различим слой МРс толщиной 1,5-2 нм.



**Рис. 7.** СЭМ-изображения исходных нанотрубок SWCNT (а) и гибридного материала SWCNT/ $ZnNc(tBu)_4$  (б), ПЭМ-изображение SWCNT, функционализированной молекулами фталоцианината меди  $CuPc-py$  (в).

Для исследования процессов адсорбции, оценки степени функционализации, а также структурных изменений углеродных материалов была использована КР-спектроскопия. КР-спектры как исходных SWCNT (рис. 8 (1)), так и их гибридов с  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  (рис. 8 (2,3)) содержат типичные полосы, характерные для нанотрубок: D-полосу в области  $1340 \text{ см}^{-1}$  и G-полосу в области  $1590 \text{ см}^{-1}$ . Соотношение интенсивностей указанных полос используется для контроля и оценки степени функционализации поверхности углеродных материалов [4]. Отношение  $I_D/I_G$  в спектре исходных углеродных нанотрубок равно 0,044, в то время как для гибридных материалов SWCNT/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-noncov}$  и SWCNT/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-cov}$  соотношение  $I_D/I_G$  возрастает до 0,052 и 0,077 соответственно. Рост  $I_D/I_G$  свидетельствует об увеличении дефектности структуры SWCNT, возникающей вследствие присоединения молекул фталоцианината цинка к поверхности нанотрубок. Для исходного восстановленного оксида графена  $I_D/I_G$  равно 1,460, для  $\text{rGO}/\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-noncov}$   $I_D/I_G$  составляет 1,520, а для  $\text{rGO}/\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-cov}$  – 2,310 (рис. 8 (4-6)), что свидетельствует о существенных структурных изменениях и увеличении дефектности поверхности при ковалентной функционализации rGO по сравнению с нековалентной.



**Рис. 8.** КР-спектры SWCNT (1) и их гибридных материалов SWCNT/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-noncov}$  (2) и SWCNT/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-cov}$  (3), rGO (4) и их гибридных материалов rGO/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-noncov}$  (5) rGO/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3\text{-cov}$  (6) и КР-спектр фталоцианината цинка  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  (7).

В КР-спектрах исходных SWCNT наблюдаются дыхательные моды, положения которых после функционализации смещаются в высокочастотную область (рис. 8 1а,2б,3в), что может являться следствием адсорбции на их поверхности молекул МРс. Также в КР-спектрах после модификации SWCNT молекулами МРс в области от  $400$  до  $1200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 8 (2,3)) наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям связей С-С, С-Н макроцикла фталоцианинатов. Совокупность перечисленных изменений КР-спектров углеродных материалов свидетельствует об их функционализации поверхности молекулами МРс. Аналогичные изменения в КР-спектрах наблюдаются и для остальных гибридных материалов

SWCNT/CuPc-*py*, SWCNT/CuPc(S-gly)<sub>3</sub>, SWCNT/CuPc(S-gly)<sub>3</sub><sub>8</sub>,  
 SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> и SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>.

Для оценки степени функционализации использовался метод термogrавиметрии: по величинам потери массы фталоцианинатов МРс, исходных SWCNT, rGO и их гибридных материалов при 600°C был выполнен расчёт отношения количества молекул ZnPc(O-gly)<sub>2</sub><sub>3</sub> к количеству атомов углерода в исходной матрице. Сравнительный анализ данных (табл. 2) показывает, что при модификации поверхности углеродных материалов молекулами МРс ковалентным способом  $\phi$  увеличивается в 1,5-2 раза по сравнению с гибридными материалами, полученными нековалентной функционализацией. При этом  $\phi_{\text{SWCNT}}$  на 25 и 45% выше, чем  $\phi_{\text{rGO}}$  при ковалентной и нековалентной функционализации соответственно, что, по-видимому, связано с более низкой адсорбционной ёмкостью и меньшей площадью удельной поверхности восстановленного оксида графена.

Т а б л и ц а 2

**Сравнительная таблица величин степени функционализации гибридных материалов и величины их относительного сенсорного отклика на аммиак (при 50 ppm)**

| Материал  | $N_C/N_{\text{MPc}}$ * | Степень функционализации, % ** | Величина $S_{\text{resp}}$ на 50 ppm NH <sub>3</sub> ·10 <sup>3</sup> | $S_{\text{гибр.}}/S_{\text{SWCNT}}$ |
|---|------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|
| SWCNT/ZnNc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>           | 157                    | 0,637                          | 4,2±0,2   | 21                                  |
| SWCNT/CuPc- <i>py</i>                               | 185                    | 0,541                          | 3,9±0,2   | 19,5                                |
| SWCNT/ZnPc(O-gly) <sub>2</sub> <sub>3</sub> -cov    | 192                    | 0,521                          | 3,8±0,2   | 19                                  |
| SWCNT/ZnPc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>           | 280                    | 0,357                          | 1,5±0,1   | 7,5                                 |
| SWCNT/ZnPc(O-gly) <sub>2</sub> <sub>3</sub> -noncov | 336                    | 0,298                          | 1,2±0,1   | 6                                   |
| SWCNT/CuPc(S-gly) <sub>3</sub> <sub>8</sub>         | 395                    | 0,253                          | 0,9±0,1   | 4,5                                 |
| SWCNT/CuPc(S-gly) <sub>3</sub> <sub>4</sub>         | 405                    | 0,247                          | 0,8±0,1   | 4                                   |
| SWCNT   | -                      | 0                              | 0,2±0,05  | 1                                   |

Примечание: \* – отношение числа атомов углерода  $N_C$  в SWCNT к числу молекул МРс в гибридном материале, по данным ТГА; \*\* – степень функционализации, вычисленная как мольная доля МРс в углеродной матрице SWCNT;  $S_{\text{гибр.}}/S_{\text{SWCNT}}$  – отношение величины сенсорного отклика гибридного материала к отклику SWCNT на 50 ppm NH<sub>3</sub>

Методика измерения адсорбционно-резистивного отклика слоёв ( $S_{\text{resp}}$ ) гибридных материалов аналогична описанной для плёнок МРс. Из представленных кривых (рис. 9) видно, что гибридные материалы демонстрируют более высокие значения  $S_{\text{resp}}$  на NH<sub>3</sub> по сравнению с исходными SWCNT. Это, по-видимому, можно объяснить синергетическим эффектом, возникающим за счёт изменения количества носителей заряда в полупроводниковом слое гибридного материала [5]. Сравнение величин откликов гибридных материалов, полученных ковалентной и нековалентной функционализацией, показывает (рис. 9а), что слои



SWCNT/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-cov проявляют бóльшую чувствительность к аммиаку, чем SWCNT/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-noncov, причём величина отклика коррелирует со степенью функционализации (см. табл. 2).

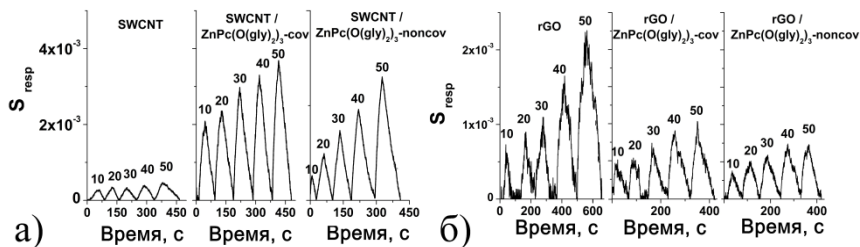


Рис. 9. Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика (а): SWCNT, SWCNT/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-cov и SWCNT/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-noncov; (б): rGO, rGO/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-cov и rGO/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-noncov при введении 10-50 ppm NH<sub>3</sub>.

Для материалов rGO наблюдается обратная картина (рис. 9б): слои немодифицированного rGO обладают более высокими значениями  $S_{resp}$  (в 2-3 раза выше) по сравнению с их гибридными материалами rGO/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-noncov и rGO/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-cov. На основании данных КР-спектроскопии, мы предполагаем, что ковалентная функционализация поверхности rGO приводит к изменению структуры и числа функциональных групп, которые во многом определяют резистивные и сенсорные свойства материала [6].

Влияние строения фталоцианинового комплекса на степень функционализации и сенсорные свойства гибридного материала было изучено на примере гибридных материалов SWCNT с тетра- CuPc(S-gly)<sub>3</sub>, окта- CuPc(S-gly)<sub>3</sub> и несимметрично замещёнными CuPc-ру фталоцианинатами меди, а также

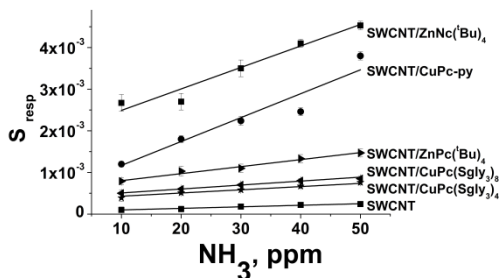


Рис. 10. Зависимость относительного сенсорного отклика исходных нанотрубок SWCNT и их гибридных материалов от концентрации аммиака.

тетра-*meta*-бутилзамещённым фталоцианинатом ZnPc<sup>t</sup>(Bu)<sub>4</sub> и нафталоцианинатом цинка ZnNc<sup>t</sup>(Bu)<sub>4</sub>. Из графиков, представленных на рис. 10, следует, что все полученные гибридные материалы обладают более высоким откликом на NH<sub>3</sub> (от 4 до 20 раз), чем исходные SWCNT. Из рис. 10 следует, что при увеличении размера макроцикла комплекса отклик гибридных материалов возрастает в ряду:  $S_{SWCNT/ZnNc(tBu)_4} > S_{SWCNT/ZnPc(tBu)_4} > S_{SWCNT}$ ; введение пиренового заместителя в состав МРС

также увеличивает сенсорную чувствительность гибридного материала, тогда как увеличение числа заместителей значительным образом на отклик не влияет:  $S_{\text{SWCNT/CuPc-ру}} > S_{\text{SWCNT/CuPc(S-gly}_3)_4} \approx S_{\text{SWCNT/CuPc(S-gly}_3)_8}$ .

Наблюдается корреляция (табл. 2) между величиной сенсорного отклика гибридных материалов и степенью их функционализации молекулами МРС. При этом, максимальное значение  $S_{\text{resp}}$  наблюдается для слоёв SWCNT/ZnNc('Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/CuPc-ру и SWCNT/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-cov: их отклик увеличивается до 20 раз по сравнению с исходными нанотрубками и до 3-х раз по сравнению с другими гибридными материалами. Таким образом, расширение ароматической π-системы в комплексах ZnNc('Bu)<sub>4</sub> и CuPc-ру, а также ковалентная функционализация молекулами фталоцианинатов приводит к значительному увеличению сенсорного отклика их слоёв на аммиак.

### **Характеризация и сенсорные свойства композитных материалов на основе ЖК-фталоцианинатов**

Композитные материалы фталоцианинатов с нанотрубками можно рассматривать в качестве альтернативы гибридным при создании активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров. Для получения композитов МРС-ру/SWCNT-х% (где х – массовая доля углеродных нанотрубок в композите, М=2Н, Cu, Со) к раствору фталоцианината МРС-ру добавляли от 0,1 до 1 мас.% SWCNT при ультразвуковой обработке в течение 1-2 часов. ЖК-свойства композитов CuPc-ру/SWCNT-1%, СоPc-ру/SWCNT-1%, Н<sub>2</sub>Pc-ру/SWCNT-1% были исследованы методами поляризационной оптической микроскопии и РФА. По данным ПОМ включение углеродных нанотрубок в матрицу фталоцианината приводит к увеличению размера ЖК-доменов. Типы мезофаз фталоцианиновых комплексов и их композитов были установлены методом РФА: на рентгенограммах плёнок фталоцианинатов при комнатной температуре наблюдаются дифракционные пики, которым соответствуют межплоскостные расстояния с соотношениями 1 : 1/√3 : 1/√4 : 1/√7, что указывает на образование Со<sub>h</sub> фазы. Добавление 1 мас. % углеродных нанотрубок в матрицу фталоцианинатов приводит к незначительному увеличению межплоскостных расстояний, при этом тип мезофазы не изменяется.

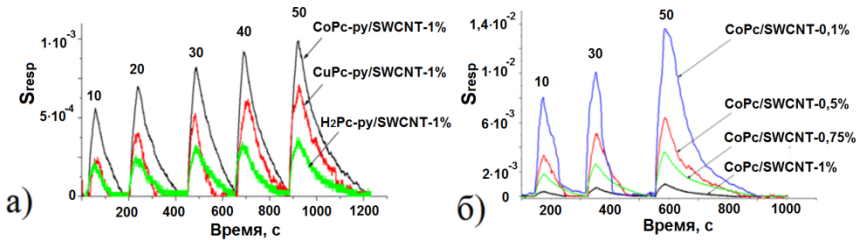
Методом поляризационной КР-спектроскопии была изучена ориентация молекул CuPc-ру, СоPc-ру, Н<sub>2</sub>Pc-ру в их плёнках и композитных материалах. Углы наклона молекул относительно поверхности подложки в плёнках МРС-ру и МРС-ру/SWCNT-1% составили около 85° и 82° соответственно. Также установлено, что проводимость плёнок композитных материалов более чем на три порядка превосходит проводимость исходных плёнок фталоцианинатов МРС-ру (табл. 3).

**Значения  $\sigma$  плёнок металлокомплексов CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру и их композитных материалов, содержащих 1 мас. % SWCNT**

| MPc  | CuPc-ру            | CoPc-ру            | H <sub>2</sub> Pc-ру          |
|--|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| $\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ | $1,4\cdot 10^{-6}$ | $9,6\cdot 10^{-6}$ | $4,5\cdot 10^{-6}$            |
| Композит                                   | CuPc-ру/SWCNT-1%   | CoPc-ру/SWCNT-1%   | H <sub>2</sub> Pc-ру/SWCNT-1% |
| $\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ | $6,0\cdot 10^{-3}$ | $7,0\cdot 10^{-3}$ | $6,2\cdot 10^{-3}$            |

Таким образом, добавление углеродных нанотрубок (до 1 мас. %) к фталоцианиновой матрице не приводит к значительным изменениям её ЖК- и структурных свойств, однако, увеличивает электропроводность материала.

Исследование адсорбционно-резистивных сенсорных свойств плёнок композитных материалов показало (рис. 11а), что отклик на аммиак уменьшается в ряду: CoPc-ру/SWCNT-1% > CuPc-ру/SWCNT-1% > H<sub>2</sub>Pc-ру/SWCNT-1%. Данный ряд аналогичен ряду чувствительности исходных MPc-ру (рис. 4), что указывает на определяющее влияние фталоцианиновой матрицы на сенсорные свойства плёнок композитных материалов. Следует отметить, что величина сенсорного отклика композитных материалов близка к отклику гибридных материалов (рис. 10).



**Рис. 11.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок композитных материалов MPc-ру/SWCNT-x% (M= Co, Cu, H<sub>2</sub>) (а) и CoPc-ру/SWCNT-x% (б) (x=0,1; 0,5; 0,75; 1,0 % - массовая доля SWCNT в композите).

Также обнаружено (рис. 11б), что уменьшение количества углеродных нанотрубок с 1 до 0,1 мас.% во фталоцианиновой матрице приводит к уменьшению проводимости плёнок композитных материалов на 40% (с  $7,0\cdot 10^{-3}$  до  $4,0\cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ ), а сенсорный отклик  $S_{\text{resp}}$  при этом возрастает до 15 раз с  $1\cdot 10^{-3}$  до  $1,4\cdot 10^{-2}$ . Таким образом, варьируя количество нанотрубок, можно увеличить сенсорный отклик композитных материалов более чем на порядок при сохранении высокой проводимости их слоёв, что важно с практической точки зрения для широкого использования MPc в сенсорных устройствах.

Были исследованы дополнительные **сенсорные характеристики слоёв ЖК-фталоцианинатов и гибридных материалов** (воспроизводимость, время регенерации, селективность предел обнаружения аналита, а также гигро- и термостабильность), проявляющих наибольший сенсорный отклик. На примере плёнок CoPc-ру показано, что плёнки MPC обладают высокой воспроизводимостью отклика (систематическая погрешность не превышает 5%), малыми временами регенерации (менее 3-х минут), высоким пределом обнаружения (до 0,1 ppm аммиака). При повышении температуры до 60°C и влажности до 75% величина  $S_{\text{resp}}$  уменьшается в несколько раз, хотя все ещё имеет достаточно высокие значения, приемлемые для определения аммиака при высокой влажности воздуха. Аналогичные измерения были проведены для слоёв гибридного материала SWCNT/CuPc-ру, которые показали хорошую воспроизводимость сенсорного отклика при циклировании (систематическая погрешность не превышает 10%), меньшую зависимость сенсорного отклика от температуры и влажности и большие времена регенерации (от 5 минут), чем плёнки MPC.

В **заключении** диссертационной работы кратко подведены итоги исследования и указано возможное дальнейшее направление работы и практическое применение её результатов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены и охарактеризованы симметрично тетразамещённые фталоцианинаты меди с алкилтио- ( $-S(CH_2)_nCH_3$ ,  $n = 7$  и  $15$ ), алкилокси- ( $-O(CH_2)_nCH_3$ ,  $n = 7$  и  $15$ ), триэтиленгликолевыми заместителями [ $-O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ], [ $-(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ], октазамещённый фталоцианинат меди с [ $-S(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ] заместителями, несимметрично замещённый фталоцианин, содержащий шесть [ $-S(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ] и один пиренилметоксизаместитель, а также его комплексы с кобальтом (II) и медью (II).

2. Проведено исследование структурных особенностей тонких плёнок фталоцианинатов металлов. Установлено, что синтезированные фталоцианинаты образуют колончатую гексагональную мезофазу в широком интервале температур. Установлено, что тетразамещённые фталоцианиновые комплексы меди с алкилтио- ( $-S(CH_2)_nCH_3$ ,  $n = 7$ ) и триэтиленгликолевыми заместителями, а также их несимметрично замещённые аналоги являются жидкокристаллическими при комнатной температуре и образуют плёнки с планарным упорядочением, при этом соединения  $CuPc(OC_8H_{17})_4$ ,  $CuPc(OC_{16}H_{33})_4$  образуют неориентированные плёнки.

3. Проведён сравнительный анализ адсорбционно-резистивного отклика на аммиак в интервале концентраций от 10 до 50 ppm тонких плёнок фталоцианинатов металлов. Показано, что все исследованные слои проявляют обратимый сенсорный отклик на  $NH_3$  при концентрациях ниже ПДК, при

этом чувствительность ориентированных плёнок ЖК-фталоцианинатов больше по сравнению с плёнками, находящимися в кристаллической фазе при комнатной температуре, а наибольшим сенсорным откликом обладают плёнки несимметрично замещённого фталоцианината кобальта.

4. На основе изученных комплексов фталоцианина были получены гибридные материалы с одностенными углеродными нанотрубками и восстановленным оксидом графена методами ковалентной и нековалентной функционализации, что подтверждено комплексом спектральных и микроскопических методов. Изучено влияние строения молекул фталоцианиновых комплексов и способа функционализации на свойства получаемых гибридных материалов.

а) На примере тетра- и октазамещённых фталоцианинов меди показано, что увеличение числа триэтиленгликолевых заместителей не влияет на содержание МРс в гибридном материале.

б) Увеличение  $\pi$ -системы за счёт введения пиренового заместителя или расширения макроцикла молекулы МРс приводит к увеличению степени функционализации поверхности углеродных материалов в 1,8-2,0 раза.

в) Ковалентный способ функционализации поверхности нанотрубок приводит к 1,5-кратному увеличению количества молекул фталоцианинатов на поверхности наноматериалов по сравнению с нековалентным.

5. Проведён сравнительный анализ адсорбционно-резистивного отклика на аммиак в интервале концентраций от 10 до 50 ppm тонких слоёв гибридных материалов. Установлено, что сенсорный отклик гибридных материалов на аммиак в 4-20 раз выше, чем отклик исходных УНТ, а его величина коррелирует с количеством адсорбированных молекул комплексов фталоцианина. Ковалентный способ функционализации поверхности нанотрубок приводит к двукратному увеличению величины сенсорного отклика по сравнению с нековалентным.

6. Получены композитные материалы, содержащие 0,1-1 мас.% углеродных нанотрубок, включённых в матрицу несимметрично замещённого фталоцианина, содержащего шесть  $[-S(CH_2CH_2O)_3CH_3]$  и один пиренилметокизаместитель, а также его комплексов с кобальтом (II) и медью (II). Показано, что при введении небольших количеств углеродных нанотрубок (до 1 мас. %) в матрицу ЖК-фталоцианина наблюдается увеличение проводимости плёнок композитных материалов в  $10^3$  раз без изменения их жидкокристаллических свойств. Показано, что уменьшение количественного содержания УНТ до 0,1 мас. % приводит к возрастанию сенсорного отклика на аммиак до 15 раз. Ряд чувствительности сенсоров на основе композитных материалов к аммиаку: CoPc-py/SWCNT, CuPc-py/SWCNT, H<sub>2</sub>Pc-py/SWCNT коррелирует с рядом чувствительности исходных комплексов фталоцианинатов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Kaya E. N., Basova T., Polyakov M., Durmuş M., Kadem B., Hassan A. Hybrid materials of pyrene substituted phthalocyanines with single-walled carbon nanotubes: structure and sensing properties // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 91855-91862.

2. Gülmez A.D., Polyakov M.S., Volchek V.V., Kostakoglu S.T., Esenpinar A.A., Basova T.V., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V., Banimuslem H.A., Hassan A.K. Tetrasubstituted copper phthalocyanines: Correlation between liquid crystalline properties, films alignment and sensing properties // Sens. Actuators, B. – 2017. – V. 241. – P. 364-375.

3. Polyakov M.S., Basova T. V., Göksel M., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M., Kadem B., Hassan A. Effect of covalent and non-covalent linking of zinc(II) phthalocyanine functionalised carbon nanomaterials on the sensor response to ammonia // Synth. Met – 2017. – V. 227. – P. 78-86.

4. Polyakov M.S., Basova T.V. Hybrid materials of zinc(II)tetra-tert-butylphthalocyanine and zinc(II)tetra-tert-butylphthalocyanine with single walled carbon nanotubes: structure and sensing properties // Macroheterocycles. – 2017. – V. 10. N 1. – P. 31-36.

5. Сухих А.С., Поляков М.С., Клямер Д.Д., Громилов С.А., Басова Т.В. Исследование структурных особенностей и сенсорных свойств плёнок 2,9,16,23-тетра-трет-бутилфталоцианина цинка // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 58, № 5. – С. 1078-1088.

6. Kaya E.N., Polyakov M.S., Basova T.V., Durmuş M., Hassan A. Pyrene containing liquid crystalline asymmetric phthalocyanines and their composite materials with single-walled carbon nanotubes // J. Porphyr. Phthalocyanines. – 2018. – V. 22. N 1. – P. 56-63.

7. Поляков М.С., Басова Т.В. Получение и сенсорные свойства гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и асимметрично замещённых фталоцианинов // Материалы X Всероссийской школы-конференции молодых учёных «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», 26-30 октября 2015, Иваново. – С. 167-168.

8. Поляков М.С., Басова Т.В. Углеродные наноматериалы с комплексами асимметрично замещённых фталоцианинов металлов: получение, характеристика, сенсорные свойства // Материалы VI Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, 5-9 сентября 2016, Туапсе. – С. 45.

9. Поляков М.С., Басова Т.В. Синтез, структурные особенности и хемирезистивные сенсорные свойства гибридных и композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов // Материалы VI Всероссийской школы-конференции молодых учёных «Органические и гибридные наноматериалы», 1-4 июля 2017, Иваново. – С. 160-162.

10. Поляков М.С., Басова Т.В. Влияние молекулярной структуры фталоцианинов металлов и способа функционализации углеродных нанотрубок на структурные и сенсорные свойства получаемых гибридных материалов // Материалы XI Международной школы-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов, 19-23 сентября 2017, Иваново. – С. 57.

**Список цитируемой литературы:**

- [1]. Basova T.V., Durmus M., Gurek A.G., Ahsen V., Hassan A. Effect of interface on the orientation of the liquid crystalline nickel phthalocyanine films // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 19251-19257.
- [2]. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства: учебник для техникумов. – 3-е изд., доп. и перераб. – М.: Metallurgy, 1982. – 360с.
- [3]. Liang X., Chen Zh., Wu H., Guo L., He C., Wang B., Wu Y. Enhanced NH<sub>3</sub>-sensing behavior of 2,9,16,23-tetrakis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy) metal(II) phthalocyanine/multi-walled carbon nanotube hybrids: An investigation of the effects of central metals // *Carbon*. – 2014. – V. 80. – P. 268-278.
- [4]. He D., Peng Y., Yang H., Ma D., Wang Y., Chen K., Chen P., Shi J. Single-wall carbon nanotubes covalently linked with zinc (II) phthalocyanine bearing poly (aryl benzyl ether) dendritic substituents: Synthesis, characterization and photoinduced electron transfer // *Dyes Pigm.* – 2013. – V. 99. – P. 395-401.
- [5]. Kumar A., Brunet J., Varenne C., Ndiaye A., Pauly A. Room temperature measurements of aromatic hydrocarbons by QCM-based gas sensors: intercomparison between phthalocyanines and phthalocyanine/CNTs hybrid material // *Procedia Eng.* – 2015. – V. 120. – P. 594-597.
- [6]. Mao S., Pu H.H., Chen J.H. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – P. 2643-2662.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н, профессору РАН Басовой Тамаре Валерьевне за полученный опыт, всестороннюю поддержку, важные наставления и помощь на всех этапах подготовки диссертации, благодарит своих коллег к.х.н. Пархоменко Р.Г. за многогранную поддержку в работе, помощь при подготовке диссертации и плодотворное сотрудничество, д.х.н. Морозову Н.Б. за ценные советы и совместную работу, м.н.с. Клямер Д.Д. за энтузиазм и взаимовыручку, а также научный коллектив Лаборатории спектроскопии неорганических соединений и Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений за совместное обсуждение результатов исследований.

ПОЛЯКОВ Максим Сергеевич

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА  
МЕЗОГЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ,  
ИХ ГИБРИДНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 29.11.2018г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 264

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090