

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор РАН  
Басова Тамара Валерьевна

Новосибирск – 2018

## Оглавление

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Синтез комплексов фталоцианина .....	14
1.2 Жидкокристаллические комплексы фталоцианина и их плёнки.....	16
1.2.1 Влияние строения комплексов фталоцианина на их мезогенные свойства.....	18
1.2.2 Получение плёнок ЖК-фталоцианинатов .....	22
1.2.3 Структурные особенности плёнок ЖК-фталоцианинатов.....	24
1.2.4 Сенсорные свойства комплексов фталоцианина.....	27
1.3 Гибридные и композитные материалы углерода с комплексами фталоцианина.....	34
1.3.1 Углеродные материалы и их адсорбционно-резистивные сенсорные свойства.....	35
1.3.2 Гибридные углеродные материалы и их адсорбционно-резистивные сенсорные свойства.....	38
1.3.2.1 Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок с наночастицами.....	38
1.3.2.2 Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок и замещённых комплексов фталоцианина .....	40
1.3.2.3 Гибридные материалы на основе производных графена и замещённых комплексов фталоцианина .....	45
1.3.2.4 Композитные углеродные материалы на основе мезогенных комплексов фталоцианина с углеродными нанотрубками .....	46
1.4 Заключение.....	47
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	49
2.1 Исходные реагенты .....	49
2.2 Синтез замещённых комплексов фталоцианина .....	50

2.3	Получение гибридных углеродных материалов с комплексами фталоцианина .....	55
2.4	Получение композитных материалов МРс/SWCNT .....	58
2.5	Получение тонких слоёв исследуемых материалов.....	58
2.6	Методы идентификации соединений .....	59
2.7	Методы исследования комплексов фталоцианина, композитных и гибридных материалов, их растворов и плёнок .....	59
	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	64
3.1	Характеризация и сенсорные свойства полученных комплексов фталоцианина.....	66
3.1.1	Исследование ЖК-свойств фталоцианинатов меди с алкильными и этиленгликолевыми заместителями и структурных особенностей их плёнок...	66
3.1.2	Исследование структурных особенностей плёнок тетра- <i>трет</i> -бутилзамещённых комплексов фталоцианината цинка $ZnPc(tBu)_4$ и нафталоцианината цинка $ZnNc(tBu)_4$ .....	77
3.1.3	Сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов.....	83
3.1.3.1	Сенсорные свойства плёнок ЖК-фталоцианинатов с алкильными и этиленгликолевыми заместителями .....	83
3.1.3.2	Сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов тетра- <i>трет</i> -бутилзамещённых комплексов фталоцианината $ZnPc(tBu)_4$ и нафталоцианината цинка $ZnNc(tBu)_4$ .....	86
3.2	Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с фталоцианинатами металлов.....	88
3.2.1	Характеризация гибридных углеродных материалов с фталоцианинатами металлов .....	89
3.2.2	Сенсорные свойства гибридных углеродных материалов с фталоцианинатами металлов .....	100
3.3	Композитные материалы на основе жидкокристаллических фталоцианинатов CuPc-ру, CoPc-ру, H <sub>2</sub> Pc-ру и одностенных углеродных нанотрубок .....	105

3.3.1 Характеризация композитных материалов CuPc-пу/SWCNT-1%, CoPc-пу/SWCNT-1%, H <sub>2</sub> Pc-пу/SWCNT-1%.....	105
3.3.2 Сенсорные свойства композитных материалов CuPc-пу/SWCNT-1%, CoPc-пу/SWCNT-1%, H <sub>2</sub> Pc-пу/SWCNT-1% .....	110
3.4 Сенсорные характеристики слоёв ЖК-фталоцианинатов и гибридных материалов .....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	122
ЛИТЕРАТУРА.....	124

## СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $\nu$  – валентные колебания;
- $\delta$  – деформационные колебания;
- $\sigma$  – удельная электропроводность;
- $\Phi$  – степень функционализации поверхности углеродных материалов;
- CNT – углеродные нанотрубки;
- Col – колончатая мезофаза;
- DMMP – диметилметилфосфонат;
- Gly – этиленгликоль;
- ITO – оксид индия-олова;
- MPc – фталоцианинат металла;
- MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки;
- OAc – ацетат (анион уксусной кислоты);
- Pc – фталоцианин;
- PVD – физическое осаждение из паровой фазы (Physical Vapor Deposition);
- RH – относительная влажность;
- $S_{resp}$  – относительный сенсорный отклик;
- SWCNT – одностенные углеродные нанотрубки;
- <sup>t</sup>Bu – *трет*-бутил;
- DMFA – диметилформамид;
- ЖК – жидкий кристалл/жидкокристаллический;

### *Методы исследования*

- 2D GIXD – Grazing Incidence X-ray diffraction (дифракция в геометрии скользящего пучка с 2D-детектором);
- АСМ – атомная силовая микроскопия;
- БЭТ – теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эмметта и Теллера;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ИК – инфракрасная (спектроскопия);
- КР – комбинационное рассеяние;
- ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия;
- ППР – поверхностный плазмонный резонанс;

**РФА** – рентгенофазовый анализ;

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия;

**ТГА** – термогравиметрический анализ;

**ЭПВО** – эллипсометрия полного внутреннего отражения;

**ЭСП** – электронная спектроскопия поглощения.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее 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 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 одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) также могут быть использованы в качестве резистивных сенсорных слоёв для определения малых концентраций широкого ряда веществ, однако, сенсоры на основе SWCNT, как правило, имеют длительные времена отклика и регенерации, а также относительно высокий предел обнаружения. Одним из способов устранения указанных недостатков является модификация, или функционализация, поверхности углеродных материалов различными функциональными группами или молекулами, в качестве которых могут быть использованы комплексы МРС. Варьируя заместители фталоцианинового макроцикла, функционализацию возможно осуществлять путём как ковалентных, так и нековалентных взаимодействий. Полученные таким образом гибридные материалы могут проявлять сенсорные свойства с улучшенными характеристиками за счёт комбинации практически важных свойств углеродных нанотрубок и фталоцианинатов металлов.

Исследование новых композитных материалов на основе жидкокристаллических фталоцианинатов, образующих ориентированные плёнки, с небольшими добавками углеродных нанотрубок также представляет большой научный интерес и имеет практический потенциал использования в сенсорных устройствах.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4.3. «Научные основы газофазных процессов формирования наноструктурированных гибридных и композиционных плёночных материалов и наночастиц, развитие возможностей спектральных методов изучения структуры и свойств», номер гос. регистрации:

№ 0300-2016-0007. Кроме того, часть работы была выполнена в рамках проекта РФФИ №15-13-10014.

**Степень разработанности темы исследования.** В литературе показано, что комплексы фталоцианинов, 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-комплексобразователей на термодинамические параметры фазовых переходов мезогенных фталоцианинатов и структуру их плёнок. Однако, сенсорные свойства тонких слоёв данных ЖК-соединений исследованы недостаточно.

Также в литературе практически отсутствуют данные по получению и изучению свойств композитных материалов, получаемых добавлением в матрицу мезогенных фталоцианинатов небольших количеств (до 2 мас. %) углеродных нанотрубок. С начала 2000-х годов лишь несколько научных групп занимаются исследованиями в данном направлении. Сенсорные свойства указанных композитных материалов ранее вовсе не изучались, в связи с этим требуются их систематические исследования.

В отличие от композитных материалов, количество публикаций, посвящённых исследованию гибридных материалов, состоящих из углеродной матрицы, поверхность которой функционализирована молекулами МРС, значительно больше. Однако имеется целый ряд недостаточно изученных областей. В работах не проводится систематического исследования влияния молекулярной структуры комплексов фталоцианина на сенсорные свойства гибридных материалов, а фталоцианинаты выбираются произвольным образом. Имеются лишь единичные данные по получению и изучению сенсорных свойств гибридных материалов на основе SWCNT, поверхность которых модифицирована фталоцианинатами, проявляющих мезогенные свойства. Не представлены сравнительные исследования сенсорных характеристик гибридных материалов, полученных разными способами модификации: ковалентной и нековалентной 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 концентрации аммиака;
4. получение гибридных материалов с углеродными нанотрубками, функционализированными молекулами МРС, и изучение влияния типа углеродной матрицы (на примере SWCNT и восстановленного оксида графена **rGO**), способа её функционализации и состава фталоцианиновых комплексов, а именно: а) числа и типа заместителей макроцикла на примере ЖК-фталоцианинатов меди; б) размера ароматического макроцикла комплекса на примере тетра-*трет*-бутилзамещённого фталоцианината и нафталоцианината цинка на степень функционализации ( $\Phi$ ) и сенсорные свойства гибридных материалов;
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.** Охарактеризованы десять комплексов фталоцианина, пять из которых являются **новыми**: тетразамещённые фталоцианинаты меди с алкилтио-  **$CuPc(SC_8H_{17})_4$** ,  **$CuPc(SC_{16}H_{33})_4$** , и алкилоксизаместителями  **$CuPc(OC_8H_{17})_4$** ,  **$CuPc(OC_{16}H_{33})_4$** , также тетра-  **$CuPc(O-gly)_4$** ,  **$CuPc(S-gly)_4$**  и октазамещённых комплексов  **$CuPc(S-gly)_8$**  с триэтиленгликолевыми заместителями, соединённых с макроциклом через атом кислорода либо серу; а также несимметрично замещённый фталоцианин  **$H_2Pc-py$**  и его комплексы с кобальтом(II)  **$CoPc-py$**  и медью(II)  **$CuPc-py$** , содержащие в 2,3,9,10,16,17-положениях триэтиленгликолевые заместители, соединённых с макроциклом через гетероатом серы [ $-S(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ], и один пиренилметоксизаместитель в 23(24)-положении. Определены температурные интервалы и энтальпии фазовых переходов указанных комплексов фталоцианина. Установлено, что ЖК-фталоцианинаты на кремниевых и кварцевых подложках образуют колончатую гексагональную мезофазу и плёнки с планарным упорядочением. Показано, что слои исследованных фталоцианина-

тов проявляют обратимый сенсорный отклик на  $\text{NH}_3$  при концентрациях 0,1-50 ppm, при этом наибольшим сенсорным откликом обладают плёнки несимметрично замещённого фталоцианината кобальта CoPc-ру. Построен ряд сенсорной чувствительности плёнок MPc к аммиаку: величина сенсорного отклика для ориентированных плёнок фталоцианинатов, образующих ЖК-фазу при комнатной температуре, выше по сравнению с плёнками MPc, образующих при тех же условиях кристаллическую фазу.

На основе изученных комплексов фталоцианина были получены гибридные материалы с одностенными углеродными нанотрубками SWCNT и восстановленным оксидом графена (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 пришивки приводит к увеличению  $\phi$  приблизительно в 1,5-2 раза по сравнению с нековалентным способом. При этом степень функционализации SWCNT на 25 и 45% выше степени функционализации rGO при их ковалентной и нековалентной функционализации соответственно. Определено, что  $\phi$  увеличивается в 2 раза при введении дополнительного ароматического заместителя или 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 возрастает с увеличением количеством адсорбированных молекул комплексов фталоцианина.

Впервые получены композитные материалы, содержащие 0,1-1 мас.% углеродных нанотрубок, включённых в матрицу ЖК-комплексов  $\text{H}_2\text{Pc-ру}$  CoPc-ру и CuPc-ру, и 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  $10^3$  раз без изменения их жидкокристаллических свойств. Установлен ряд чувствительности сенсоров на основе композитных материалов к аммиаку: CoPc-ру/SWCNT > CuPc-ру/SWCNT >  $\text{H}_2\text{Pc-ру/SWCNT}$ , который коррелирует с рядом чувствительности исходных фталоцианинатов.

**Практическая значимость.** Термодинамические параметры фазовых переходов тетразамещённых фталоцианинатов меди с алкилтио-, алкилокси- и триэтиленгликолевыми заместителями могут быть использованы в качестве справочного материала. Пока-

зана 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 жидкокристаллических комплексов фталоцианина, получение гибридных материалов SWCNT и rGO путём их ковалентной или нековалентной функционализации молекулами МРС, исследование электрофизических и адсорбционно-резистивных сенсорных свойств их тонкий слоёв на аммиак. Для характеристики полученных материалов и их слоёв использовали набор методов, включающих в себя рентгенодифракционные, микроскопические, спектральные и термохимические методы 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 их сенсорные свойства;
4. результаты исследования структурных особенностей и сенсорных свойств плёнок композитных материалов, содержащих 0,1-1 мас. % углеродных нанотрубок, включённых в матрицу мезогенных комплексов фталоцианина.

**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, а также обработке полученных данных. Автор участвовал в обсуждении результатов работы, формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов. Син-

тез 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 международных научных журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и 6 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

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

**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, выводов, списка цитированной литературы (273 наименования). Объём работы – 143 страницы, в том числе 21 таблица и 66 рисунков.

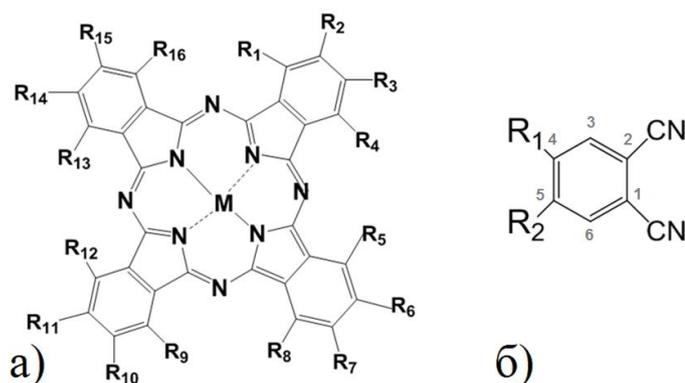
## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор посвящён анализу работ по исследованию ЖК-комплексов фталоцианина, а также их гибридных и композитных материалов с углеродными нанотрубками и восстановленным оксидом графена. В данной работе под термином *гибридный материал* мы понимаем материал, полученный за счёт ковалентного или стекинг-взаимодействия его компонентов. Под *композитным материалом* понимается гетерофазная система, полученная из двух или более компонентов с сохранением свойств каждого из них. В данной работе в качестве матрицы композита используются комплексы фталоцианина, а в качестве наполнителя - добавки углеродного материала. В литературном обзоре подробно обсуждаются имеющиеся данные по исследованию температур фазовых переходов, упорядочению плёнок ЖК фталоцианинатов и их адсорбционно-резистивным сенсорным свойствам в зависимости от строения молекулы. Также внимание уделено описанию сенсорных свойств углеродных и гибридных материалов, включающих нанотрубки и производные графена. Приведён обзор имеющихся литературных данных о композитных материалах с мезогенными комплексами фталоцианина.

### 1.1 Синтез комплексов фталоцианина

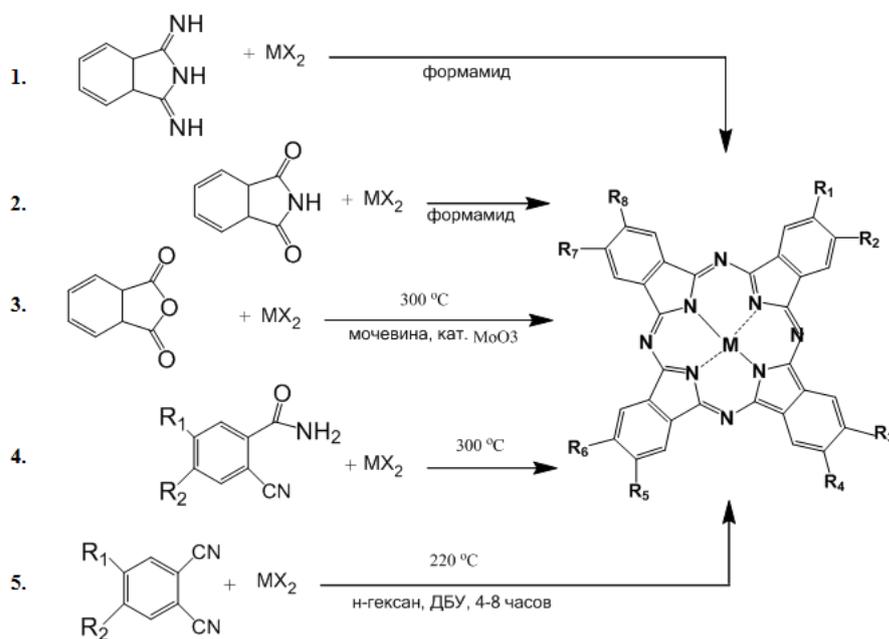
Свойства молекулы фталоцианина (**Pc**), изучение состава и структуры которой было впервые проведено Линстедом и сотрудниками в 30-е годы XX века [1], по-прежнему привлекает пристальное внимание исследователей. К настоящему времени синтезированы и характеризованы тысячи новых производных фталоцианина – его комплексов с металлами, реже неметаллами и оксидами [2]. Традиционным стало применение фталоцианинатов в качестве светопрочных красителей и пигментов, также катализаторов химических, электрохимических и фотохимических процессов [3]. В последнее время плёнки MPc используются как полупроводниковые и жидкокристаллические материалы, материалы для нелинейной оптики, компоненты фотогальваники, компоненты фотосенсибилизаторов, активные слои газовых сенсоров и т.д. [4, 5].

Молекула фталоцианина и его металлокомплексов (рис.1а) относится к классу макроциклических органических соединений и построена из четырех изоиндольных фрагментов с сильным  $\pi$ -электронным взаимодействием между чередующимися атомами углерода и азота по всему контуру:



**Рис. 1.** Структурная формула молекулы фталоцианината металла  $MPc(II)$  (а) и дизамещённого фталонитрила (б).

Многообразие комплексов фталоцианина обусловлено возможностью введения широкого ряда металлов-комплексобразователей и различных заместителей в периферийные и непериферийные положения макрокольца. Существует несколько способов получения металлокомплексов фталоцианина, которые обычно включают реакцию тетрамеризации гетероциклических соединений с солью металла ( $MX_2 \cdot nH_2O$ ) в высококипящем растворителе согласно схеме рис. 2:



**Рис. 2.** Схемы синтеза фталоцианинатов металлов.

1. Первый способ получения  $MPc$  представляет собой реакцию между 1,3-диаминоизоиндолом (1 на рис. 2) и солью металла  $MX_2$  в среде органических растворителей (например, формамиде).

2. Вторым способом заключается в каталитическом взаимодействии фталевых производных: фталимида (2 на рис. 2), фталевого ангидрида (3 на рис. 2), о-

цианобензамида (4 на рис. 2) с металлами или их солями при нагревании в высококипящих органических растворителях или при сплавлении в присутствии мочевины, оксида молибдена (III) как катализатора.

3. Третий способ получения состоит во взаимодействии фталонитрила (5 на рис. 2) с солями металлов.

Наиболее удобным на практике являются второй и третий способы, причём третий способ – с участием фталонитрила – более универсален и позволяет получать фталоцианинаты с бóльшим выходом. Введение заместителей во внешнее кольцо фталоцианинатов осуществляют из соответствующего замещённого фталонитрила (рис. 1б) в периферийные 4(5)- или непериферийные 3(6)-положения бензольного кольца [6]. В качестве заместителей могут выступать как органические, так и неорганические функциональные группы и т.д.

## 1.2 Жидкокристаллические комплексы фталоцианина и их плёнки

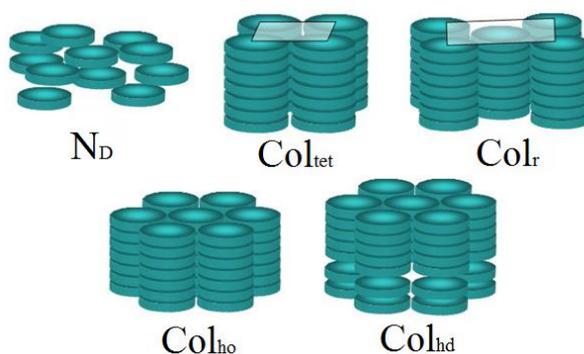
Введение различных заместителей во фталоцианиновом кольце оказывает влияние на такие свойства фталоцианинатов, как их летучесть, растворимость, способность к полимеризации, образованию жидкокристаллических фаз и другие. Сравнительно недавно было обнаружено, что введение длинных углеводородных заместителей (как правило, с числом атомов углерода больше пяти) в кольцо макроцикла приводит к значительным изменениям физико-химических свойств фталоцианинатов и их плёнок [7]. К таким изменениям относятся:

1. способность фталоцианинатов к образованию мезофазы, или ЖК-фазы, при определенных условиях;
2. потеря летучести и способности к сублимации;
3. повышение растворимости фталоцианинатов в органических растворителях;
4. способность к самоорганизации и упорядочению с формированием колончатых надмолекулярных ансамблей в тонких плёнках.

По условиям образования мезофазы жидкие кристаллы можно разделить на две группы: лиотропные, которые образуются амфифильными молекулами в растворителе путём формирования анизотропных агрегатов; и термотропные, когда мезофаза образуется в результате нагревания кристаллического вещества или охлаждения изотропной жидкости. ЖК-фталоцианинаты образуют дискотические мезофазы. В монографии [8] показано, что «для образования дискотической мезофазы необходимо существование

молекулярной единицы с основой, обладающей ароматической природой, окруженной гибкими алкильными цепочками» (88, С. 302-411). Таким образом, именно надмолекулярный ансамбль – колонка из молекул МРС типа монетного столбика (см. рис. 3) – является структурной единицей дискотической мезофазы, а не индивидуальная молекула (см. рис. 3). В других работах [9,10] показано, что дополнительным фактором, определяющим возможность фталоцианинатов и их структурных аналогов к формированию самоорганизующихся ЖК-систем, является их способность к образованию слабых межмолекулярных связей и, как следствие, возникновение диполь-дипольных и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий. Так, если симметрично замещенный 3,6-октадецилоксифталоцианин и его металлокомплексы не обладают мезоморфными свойствами, то его аналог несимметричного строения, включающий в качестве одного из заместителей нитрофенильную группу, проявляет как термотропный, так и лиотропный мезоморфизм. Определяющим фактором образования мезофазы в данном случае является наличие высокого значения дипольного момента молекул, увеличивающим межмолекулярные взаимодействия.

Для жидкокристаллических фталоцианинатов выделяют несколько типов колончатых мезофаз (рис. 3): гексагональные ( $Col_h$ ), прямоугольные ( $Col_r$ ) и тетрагональные ( $Col_{tet}$ ) и некоторые другие. Если молекулы в мезофазе упорядочены вдоль главной оси колонки, то мезофаза называется ориентированной ( $Col_o$ ), в случае, если молекулы разупорядочены, то мезофаза называется разориентированной ( $Col_d$ ). На рис. 3 представлены некоторые типы структур термотропных мезофаз, более подробно они описаны в работе [8, 11].



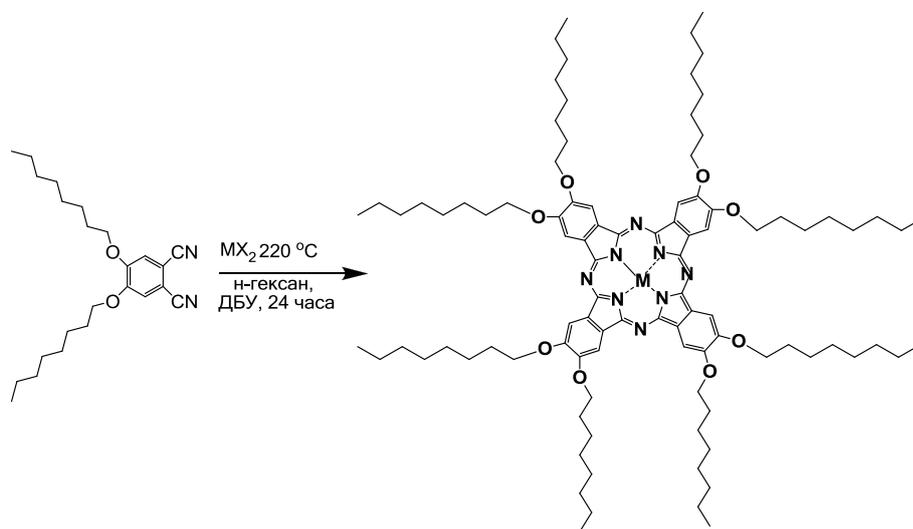
**Рис. 3.** Обозначения и типы структур некоторых термотропных мезофаз дискотических соединений:  $N_d$  – нематическая дискотическая,  $Col_{tet}$  – колончатая тетрагональная,  $Col_r$  – колончатая прямоугольная,  $Col_{ho}$  – колончатая гексагональная упорядоченная,  $Col_{hd}$  – колончатая гексагональная разупорядоченная [11].

Для описания фазовых переходов производных фталоцианинатов, проявляющих мезогенные свойства, используют несколько методов: поляризационную оптическую

микроскопию, рентгенофазовый анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию, оптические методы. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяют температуру и рассчитывают энтальпию фазовых переходов: кристаллическая фаза (К) → мезофаза (М) → изотропная жидкость (И). Поляризационная микроскопия позволяет по характеру наблюдаемой текстуры сделать заключение об образовании и типе мезофазы. При помощи рентгенофазового анализа (РФА) более точно характеризуются структурные особенности образующихся фаз.

### 1.2.1 Влияние строения комплексов фталоцианина на их мезогенные свойства

В литературе представлен широкий спектр работ, посвящённых синтезу и изучению свойств мезогенных фталоцианинатов с различными типами углеводородных заместителей [12]. Для получения мезогенных фталоцианинатов металлов широко используют те же методики синтеза по реакции производных фталонитрила с солями соответствующих металлов в высококипящих растворителях (рис. 4), что и для фталоцианинатов, не образующих ЖК-фазу. Первый фталоцианинат, проявляющий термотропные жидкокристаллические свойства и переходящий в мезофазу при температуре 53°C, был синтезирован в 1982 году введением восьми алкильных заместителей в периферийные положения фталоцианинового макроцикла [13].



**Рис. 4.** Схема синтеза ЖК-фталоцианинатов с алкильными заместителями, соединёнными с макрокольцом через атом кислорода.

Особый интерес для исследователей представляют несимметрично замещённые фталоцианинаты с заместителями различных типов. Наличие в комплексе фталоцианинатов заместителей различной природы позволяет создавать новые супрамолекулярные структуры, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, а также делает

возможным их применение в качестве новых материалов для различных областей техники [14]. Например, фуллерензамещённые фталоцианинаты АЗВ-типа способны разделять электрические заряды в твердой фазе, накапливать их и сохранять в течение долгого времени [15]. Теми же авторами [16] показано наличие фотоэлектрических свойств несимметрично замещённых фталоцианинатов цинка и меди, включающих фуллеропирролидин в качестве одного из заместителей.

В настоящее время синтезировано и характеризуется множество новых производных фталоцианина, проявляющих мезогенные свойства с различными заместителями, также актуальным является поиск фталоцианинатов, которые обладали бы ЖК-свойствами в широком интервале температур, включая комнатную. На основе анализа опубликованных работ можно выявить некоторые факторы, определяющие некоторые физико-химические и структурные особенности слоёв термотропных ЖК-фталоцианинатов [17-19]. К таким факторам можно отнести длину алкильных заместителей, их положение и число в макроцикле фталоцианината, включение в алифатическую цепь гетероатомов и мостиковых групп, влияние центрального металла-комплексообразователя.

Ниже представлено влияние некоторых из указанных факторов на температуры фазовых переходов кристаллическая фаза→мезофаза (**К**→**М**), мезофаза→изотропная жидкость (**М**→**И**), изученных с помощью методов ДСК, РФА, поляризационной оптической микроскопии и некоторых других.

### Влияние заместителей

#### *Длина алкильных заместителей*

В работах показано, что введение алкильных ( $-C_nH_{2n+1}$ ) [20-22], алкокси- ( $-OC_nH_{2n+1}$ ) [23, 24] и алкоксиметильных заместителей ( $-CH_2OC_nH_{2n+1}$ ) [22, 25-27], где  $n > 5$ ) в периферийные положения макроцикла фталоцианината приводит к появлению термотропных жидкокристаллических свойств. При сравнении свойств ЖК-фталоцианинатов было показано, что увеличение длины алкильной цепочки заместителя снижает температуры их фазовых переходов: кристаллическая фаза→мезофаза и мезофаза→изотропная жидкость [20].

Как видно из приведённых в табл. 1 данных, с удлинением алкильной цепи на два углеродных атома температура фазового перехода уменьшается в среднем на

20 градусов, что связывают с уменьшением энтальпии фазового перехода, согласно данным ДСК.

Таблица 1

Температуры фазовых переходов фталоцианинатов с различными заместителями и центральными атомами согласно [20]

Центральный атом	Тип заместителя	n	Температура перехода К→М (Т, °С)	Температура перехода М→И (Т, °С)
2H	-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	250	363
		8	186	325
		10	163	282
Cu	-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	259	разлагается
		8	180	разлагается
		10	169	разлагается
Ni	-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	260	412
		8	190	373
		10	168	333

Примечание: n - число атомов, К - кристаллическая фаза; М – мезофаза, И- изотропная жидкость

По данным работы [28], увеличение длины заместителя также приводит к структурным изменениям плёнок ЖК-фталоцианинатов, а именно, к пропорциональному увеличению расстояния между молекулами в колонке.

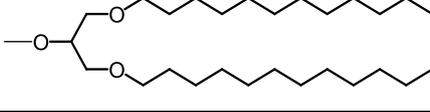
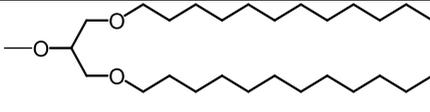
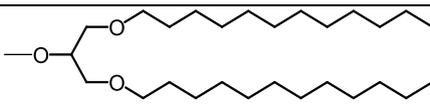
#### *Число заместителей*

В работах [20, 29] проводится сравнение свойств тетра- и октазамещённых фталоцианинатов никеля. В частности, показано, что температуры фазовых переходов К→М и М→И значительно выше у октазамещённых фталоцианинатов по сравнению с тетразамещёнными комплексами. Авторы [30, 31] объясняют данный факт тем, что в ходе синтеза тетразамещённых МРС образуется смесь четырех изомеров, что снижает температуру перехода вещества в мезофазу в отличие от октазамещённых аналогов, где образование такой смеси изомеров невозможно.

#### *Разветвление заместителей*

В работе [32] в качестве заместителей использовали разветвлённые алкильные группы, соединённые с макроциклом через атом кислорода. В табл.2 представлены температурные данные фазовых переходов тетразамещённого в 2,9(10),16(17),23(24)-положениях 13,17-диоксанокозан-15-гидроксифталоцианина и его комплексов с цинком и никелем [32].

Температуры фазовых переходов тетразамещённого фталоцианина и его комплексов с никелем и цинком по данным ДСК анализа, проведённого при скорости нагрева и охлаждения 10 °/мин [32]

М	R	Температура перехода K → Col <sub>h</sub> , °C	Температура перехода Col <sub>h</sub> → И, °C
2H		14,2	56,1
Zn		14,4	116,9
Ni		11,5	122,9

Примечание: М – комплексообразователь, R – заместитель, K – кристаллическая фаза, Col<sub>h</sub> – гексагональная колончатая мезофаза, И – изотропная жидкость

Из данных табл. 2 видно, что введение разветвлённых алкильных цепей в периферийные положения макрокольца, приводит к тому, что комплексы образуют жидкокристаллическую фазу уже при комнатной температуре. В качестве дополнительного подтверждения образования ЖК-фазы при комнатной температуре в работе представлены характерные текстуры слоёв указанных соединений, полученные поляризационной оптической микроскопией при комнатной температуре.

#### *Влияние гетероатомов в заместителях*

Изменение температуры перехода из кристаллической фазы в мезофазу наблюдается не только при варьировании длины, степени разветвления углеводородной цепочки и числа периферийных заместителей МРс, но и при изменении типа гетероатомов, т.е. атомов, соединяющих заместители с макроциклом. При сравнении ЖК-свойств фталоцианинатов с алкил-, алкокси- и алкилтиозаместителями (см. табл. 3) с одинаковым количеством атомов углерода в цепи, можно сказать, что введение мостикового атома кислорода или серы приводит к понижению температуры образования мезофазы K→M и к увеличению температурного интервала её существования [33,34]. Из данных табл. 3 следует, что при одинаковой длине заместителя температура перехода K→M уменьшается в ряду  $-C_nH_{2n+1}> -OC_nH_{2n+1}> -SC_nH_{2n+1}$ .

**Температуры фазовых переходов для замещённых фталоцианинатов  
с различными гетероатомами**

Центральный атом	Тип заместителя	n	Температура перехода К→М, °С	Температура перехода М→И, °С	Ссылка
2H	-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	8	124	186	35
	-OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	8	95	368	20
	-SC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	8	68	340	36
Cu	-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	8	81	180	35
	-OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	8	112	345	19
	-SC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	8	76	350	36

*Примечание: n - число атомов, К - кристаллическая фаза, М – мезофаза, И- изотропная жидкость*

Расширение температурного диапазона существования мезофазы фталоцианиновых комплексов с алкилтиогруппами по сравнению с кислородсодержащими аналогами может быть обусловлено увеличением межмолекулярного взаимодействия вследствие большей поляризуемости атома серы по сравнению с атомом кислорода [37, 38].

#### Влияние центрального атома металла

В работе [39] были исследованы свойства окта-кис-алкилтиофталоцианиновых комплексов  $MPC(SC_6H_{13})_8$ , где  $M = 2H, Ni, Cu, Zn$ . Методом ДСК показано (см. данные табл. 4), что при сохранении длины и типа заместителя, замена комплексообразователя не приводит к значительным изменениям температуры фазовых переходов. Таким образом, природа металла-комплексообразователя оказывает меньшее влияние на температуры фазовых переходов, чем природа заместителей в мезогенных комплексах фталоцианина.

Таблица 4

**Температуры фазовых переходов для замещённых фталоцианинатов с различными центральными атомами, найдённые с помощью ДСК (скорость нагрева и охлаждения 10°С/мин, температурный диапазон от -25 до 260°С) [19]**

Центральный атом	Тип заместителя	n	Температура перехода К→М, °С	Температура перехода М→И, °С
2H	-SC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	42	300 разл.
Zn	-SC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	36	300 разл.
Ni	-SC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	34	300 разл.
Cu	-SC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	13	300 разл.

*Примечание: n - число атомов, К - кристаллическая фаза, М – мезофаза, И- изотропная жидкость*

#### **1.2.2 Получение плёнок ЖК-фталоцианинатов**

Для практического использования фталоцианинатов часто необходимо получать их тонкие плёнки. Особенностью фталоцианинатов, способных образовывать мезофазу, яв-

ляется их хорошая растворимость во многих органических растворителях, однако, при этом теряется их способность к сублимации. В связи с этим плёнки жидкокристаллических фталоцианинатов получают растворными методами, а не методом физического осаждения из паровой фазы (**PVD**), который часто используется для осаждения плёнок незамещённых фталоцианиновых комплексов [40-43].

Распространены пять методов получения плёнок из растворов [44, 45]:

- погружения;
- полива;
- пульверизации;
- Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ);
- центрифугирование.

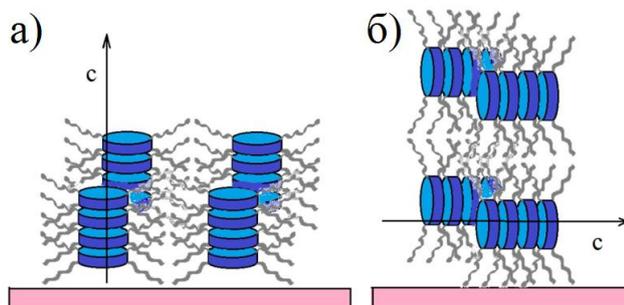
Для получения плёнок комплексов фталоцианина наиболее широкое применение нашли последние два метода. Внимание к методу Ленгмюра-Блоджетт было обращено в 80-х годах с целью получения тонких плёнок для нужд молекулярной электроники. Для нанесения ориентированных монослоёв методом Ленгмюра-Блоджетт молекула комплекса должна содержать как гидрофильную, так и гидрофобную части. Комплекс фталоцианина растворяют в подходящем органическом растворителе, затем полученный раствор наносят на поверхность воды. Гидрофильная часть молекулы будет ориентирована к воде, а гидрофобная - к органическому растворителю. После испарения органического растворителя монослой сжимают барьерами для обеспечения упорядочения молекул. Затем процесс воспроизводится до образования упорядоченной многослойной структуры. Для контроля данного процесса требуется специальное дорогостоящее оборудование. Кроме того, метод имеет ряд ограничений, а именно: низкая скорость нанесения слоёв, небольшая площадь покрытия плёнкой, необходимость строгого поддержания условий процесса (защита от вибрации, соблюдение чистоты комнаты и оборудования и др.).

Центрифугирование является простым и быстрым способом получения тонких плёнок, толщину которых можно контролировать, зная концентрацию раствора, объём аликвоты фталоцианината и скорость вращения подложки. Осаждение плёнок из растворов для применения в электронной технике обычно проводят при скоростях вращения 2000-5000 оборотов в минуту. Было показано [17, 46-49], что методом центрифугирования с последующей температурной обработкой, режим которой выбирался на осно-

вании данных исследования фазовых переходов МРс, можно получить однородные упорядоченные плёнки ЖК-фталоцианинатов.

### 1.2.3 Структурные особенности плёнок ЖК-фталоцианинатов

Для того чтобы расширить потенциал применения плёнок жидкокристаллических фталоцианинатов в электронных и оптических устройствах, важно получать однородные плёнки с контролируемым упорядочением. Для описания расположения колонок молекул употребляют термин *гомеотропное* и *планарное упорядочение*, а для описания расположения молекул фталоцианината – *параллельная* и *перпендикулярная ориентация* относительно поверхности подложки. В случае гомеотропного упорядочения ось колонок  $C$  (рис. 5а) расположена перпендикулярно поверхности подложки, при этом молекулы фталоцианината укладываются на подложку горизонтально.



**Рис. 5.** Гомеотропное (а) и планарное (б) упорядочение колонок молекул фталоцианинатов металлов на поверхности подложки относительно их оси  $c$ .

При планарном упорядочении ось колонок МРс (рис. 5б) расположена параллельно плоскости подложки, а молекулы при этом ориентированы перпендикулярно. Так, если планарное упорядочение колонок молекул жидких кристаллов является оптимальным для полевых транзисторов [50], то гомеотропное упорядочение необходимо для получения фотогальванических элементов [51] и светоизлучающих диодов [52].

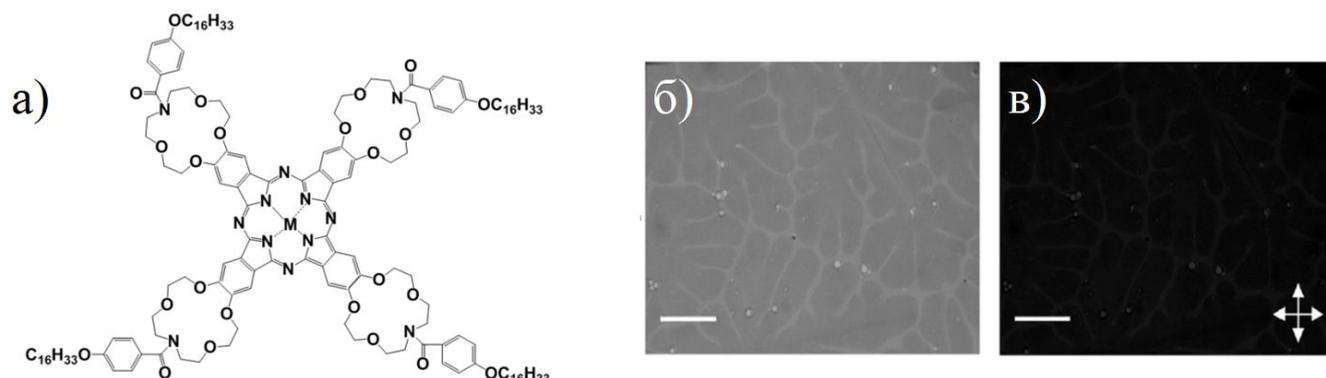
Связь между структурой молекул мезогенных МРс и их ориентацией относительно поверхности подложки изучена недостаточно полно. Однако, из анализа литературы можно определить некоторые общие закономерности формирования упорядоченных плёнок ЖК-фталоцианинатов [53-58]. Большинство дискотических фталоцианинатов при осаждении на открытую поверхность подложки образуют плёнки с планарным упорядочением колонок (рис. 5б) [59, 60], при этом оси колонок, ориентированные параллельно поверхности подложки, азимутально разупорядочены [17]. Для азимутального

упорядочения колонок проводят осаждение плёнок МРс на подложке с заданным рельефом или осуществляют выравнивание ЖК-слоя механическим сдвигом.

Для получения ЖК-плёнок с гомеотропным упорядочением используют специальные подходы и приёмы:

1. медленное охлаждение расплава фталоцианинатов между двумя подложками или между подложкой и осаждённым на поверхность плёнки электродом [61];
2. медленное охлаждение расплава фталоцианинатов между двумя подложками с последующим удалением верхней подложки;
3. введение заместителей в макроцикл фталоцианината, обеспечивающих специфическое взаимодействие между подложкой и функциональными группами фталоцианината, например, гексабензокороненовые [62], моноазакраун-эфирные [63] трифениленовые [63], диалкилоксифенилокси заместители [65]. Указанные способы позволяют получать упорядоченные гомеотропные плёнки с открытой поверхностью, что расширяет возможности для изучения их структурных, электрофизических, сенсорных и других свойств.

В [63] описаны свойства ЖК-фталоцианинатов меди, никеля и цинка, имеющих моноазакраун-эфирные заместители с длинными алкилоксифенильными группами (рис. 6а).

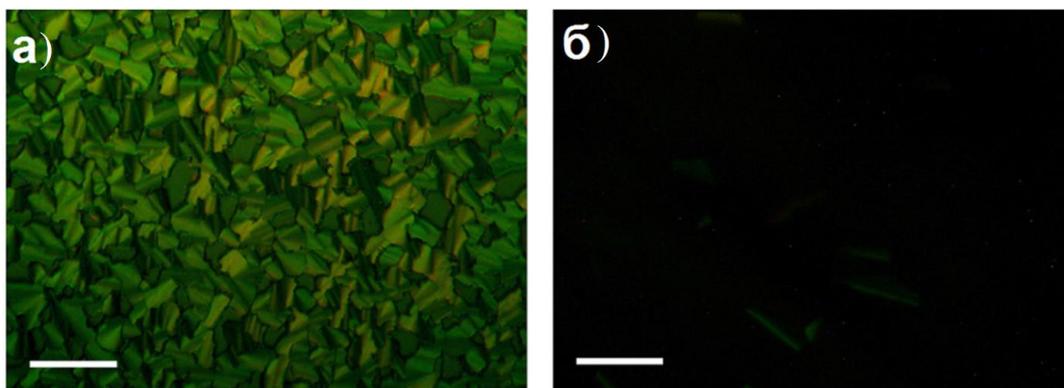


**Рис. 6.** Структурная формула используемых фталоцианинатов (а), где M=Zn, Ni, Cu; фотографии, полученные при помощи поляризационного микроскопа, плёнок производных NiPc, осаждённых на подложки из NaCl, в параллельных (б) перекрёстных (в) положениях поляризатора и анализатора. Ширина метки на рис. - 50 мкм [63].

Данные производные фталоцианина проявляют термотропный мезоморфизм и образуют Col<sub>h</sub> фазы. При нанесении плёнок методом центрифугирования наблюдается формирование разупорядоченных слоёв фталоцианинатов при их осаждении как на поверхность стекла или NaCl, так и между двумя стеклянными подложками. После же

нагревания до температуры перехода комплексов в изотропную жидкость и последующего медленного охлаждения на стеклянных подложках образовывались упорядоченные плёнки с преимущественной перпендикулярной ориентацией молекул (планарное упорядочение) относительно поверхности подложки, в то время как на поверхности NaCl наблюдалась преимущественно параллельная ориентация молекул фталоцианинатов (гомеотропное упорядочение). На рис. 6 (б,в) показаны фотографии, полученные при помощи поляризационного микроскопа, плёнок производных NiPc, осаждённых на подложки из NaCl, в перекрёстных положениях поляризатора и анализатора. Наличие характерной текстуры, объясняемой явлением двойного лучепреломления света в анизотропной среде, свидетельствует о том, что вещество при комнатной температуре находится в жидкокристаллической фазе. Плёнки, осаждённые на подложках NaCl, не обладают двойным лучепреломлением при перекрёстном расположении поляризатора и анализатора (рис. 6в). Отсутствие эффекта двулучепреломления характерно для плёнок с гомеотропным упорядочением, которое предположительно обусловлено способностью моноазакраун-эфирных групп координировать щелочные ионы натрия, входящие в состав подложки NaCl.

В другом исследовании [65] методами поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния и поляризационной микроскопии показано, что тетразамещённый фталоцианинат никеля, проявляющий мезогенные свойства, при осаждении на открытую подложку из ИТО образуют плёнки с планарным упорядочением, а при получении плёнок между подложкой ИТО и металлическим электродом колонки NiPc упорядочиваются гомеотропно. На рис. 7 представлены фотографии поверхности этих плёнок, полученные с помощью поляризационного микроскопа.



**Рис. 7.** Фотографии, полученные при помощи поляризационного микроскопа в параллельных (а) и перекрёстных (б) положениях поляризатора и анализатора, плёнок производных NiPc, осаждённых между ИТО и электродом. Ширина метки на рисунке - 50 мкм [65].

Плѐнки с открытой поверхностью (рис. 7а) обладают текстурой, характерной для плѐнок ЖК-фталоцианинатов с планарным упорядочением (рис. 5б). Видно, что при перекрѐстном положении поляризатора и анализатора (рис. 8б) свет не проходит через плѐнку, что говорит о том, что молекулы фталоцианината расположены параллельно поверхности подложки (рис. 5а). Полученные данные совпадают с результатами поляризационной КР-спектроскопии, по данным которой были рассчитаны углы наклона молекул МРс к поверхности подложки.

В некоторых работах проводилось изучение влияния внешних параметров на упорядочение слоѐв жидких кристаллов. Например, авторы работ [66, 67] показали, что гомотропное упорядочение гексагональных колончатых мезофаз производных трифенилена может быть стимулировано облучением поляризованным ИК-излучением с длиной волны, соответствующей полосе поглощения трифениленового ядра.

#### ***1.2.4 Сенсорные свойства комплексов фталоцианина***

С середины XX века было замечено, что производные фталоцианина проявляют сенсорные свойства к различным веществам [68, 69]. Регистрация отклика может быть осуществлена несколькими способами: измерениями резистивных характеристик сенсорного слоя, микровзвешиванием, оптической спектроскопией, с помощью поверхностных акустических волн и др. [70]. Адсорбционно-резистивный, или хеморезистивный, метод является одним из наиболее распространенных для изучения сенсорных свойств плѐнок фталоцианинатов. Данный метод заключается в измерении изменения сопротивления/электропроводности тонкой плѐнки фталоцианината, нанесѐнной на подложку с металлическими электродами, при её взаимодействии с определяемым газом.

Плѐнки фталоцианинатов, как правило, являются полупроводниками р-типа [71, 72], при введении сильных электроноакцепторных атомов фтора в состав заместителей тип проводимости может изменяться [73, 74]. Было установлено [75], что в темноте и в вакууме слои МРс имеют крайне низкие значения электропроводности. В условиях атмосферы воздуха под воздействием кислорода проводимость плѐнок фталоцианинатов резко возрастает. Предполагается, что координация молекул  $O_2$  к молекуле фталоцианината приводит к образованию аддуктов с переносом заряда  $MRc^{\delta+} \dots O_2^{\delta-}$ , в том числе аддуктов супероксида  $O_2^-$  и частиц  $MRc^+$  [76-78]. Аддукты супероксидов были непосредственно обнаружены методом РФЭС [79] и ЭПР; по данным [80], на каждые  $10^4$  адсорбированных молекул кислорода приходится один аддукт супероксида.

При адсорбции газов-окислителей, являющихся акцепторами электронной плотности ( $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $Cl_2$  и других), на поверхность плёнки МРС концентрация дырок увеличивается, что приводит к возрастанию электропроводности материала [81, 82]. Взаимодействие МРС с газами-восстановителями, являющимися донорами электронов (таких как  $NH_3$ ,  $H_2S$  и др.), приводит к противоположному эффекту. Уменьшение проводимости плёнок при этом связывают с уменьшением числа дырок как носителей заряда за счёт их рекомбинации с электронами газа-восстановителя [69]. На основе различных комплексов фталоцианина, образующих кристаллические плёнки, были получены сенсорные слои для количественного обнаружения широкого спектра аналитов, в том числе аммиака и аминов [83-85],  $NO_x$  [86-92],  $CO$  [93-95],  $H_2$  [96, 97],  $H_2S$  и тиолов [98-100]. Для МРС ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ) обнаружено [101], что величина сенсорного отклика коррелирует с величиной основности по Льюису анализируемого вещества. Молекулы сильных оснований Льюиса могут адсорбироваться как непосредственно через металлоцентры фталоцианинатов, так и через вытеснение адсорбированных молекул  $O_2$  согласно схеме рис. 8 [102]. Некоординирующие молекулы слабых оснований Льюиса могут физсорбироваться на поверхности плёнок МРС посредством Ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

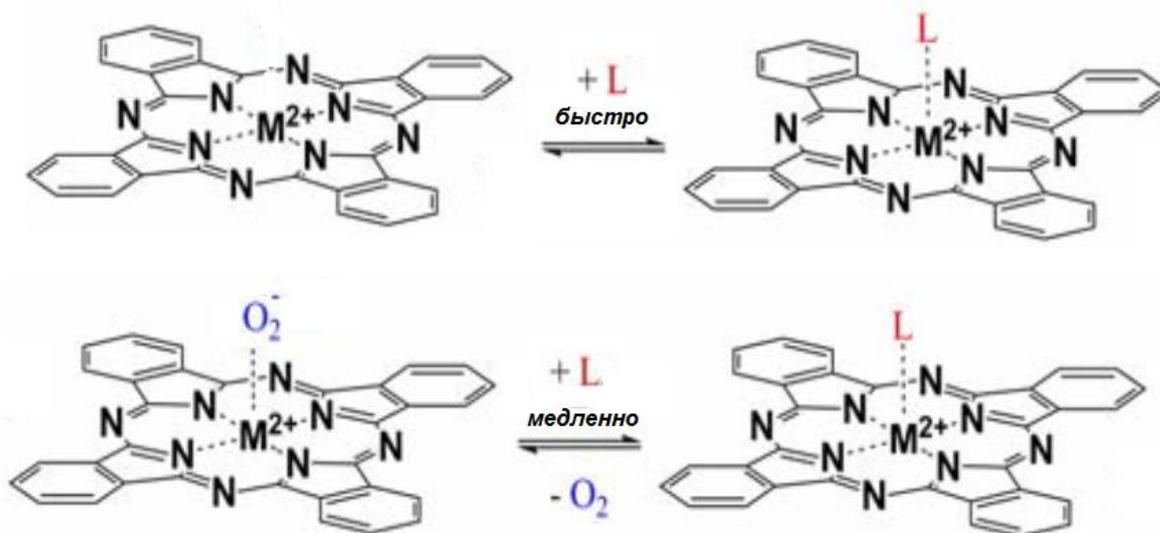


Рис. 8. Схемы присоединения аналита  $L$  к молекуле фталоцианината.

#### Сенсорные свойства ЖК-комплексов фталоцианина

Дискотические жидкокристаллические фталоцианинаты рассматривают как квази-одномерные полупроводники, обладающие анизотропией проводимости: подвижность носителей заряда вдоль оси колонки молекул фталоцианината выше, чем поперёк [103].

Так обнаружено [104, 105], что подвижность носителей заряда в некоторых ориентированных колончатых мезофазах может достигать значений  $0,2-1,3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что сопоставимо с подвижностью носителей заряда аморфного кремния. Из данных литературы можно заключить, что плёнки большинства жидкокристаллических фталоцианинатов также являются полупроводниками р-типа. Величина их удельной электрической проводимости изменяется в широком интервале и составляет  $\approx 10^{-6}-10^{-12} \text{ См/см}$ , что на 1-2 порядка ниже удельной электрической проводимости плёнок фталоцианинатов в кристаллической фазе. Если сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов в кристаллической фазе изучаются с середины XX века, то сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов, образующих жидкокристаллическую фазу [106, 107], исследованы не достаточно широко. С начала 2000-х годов появились сообщения о возможности использования плёнок ЖК-комплексов фталоцианина в качестве сенсоров на пары органических соединений, отклик которых измеряли, как правило, методом пьезоэлектрического микровзвешивания [108-112], а также оптическими методами [113-116]. Например, в работе [110] показано, что слои фталоцианинатов с полиалкоксаместителями обладают высокой чувствительностью к парам пентахлорфенола ( $200 \text{ Гц} \cdot \text{мг}^{-1}/\text{л}$ ). Изученные сенсорные слои способны селективно сорбировать, а значит, и селективно детектировать производные фенола в присутствии некоторых других органических веществ (спирты, ацетон, хлороформ). Указано, что основное влияние на селективность ЖК-фталоцианинатов оказывает природа заместителей и в меньшей степени металл-комплексобразователь.

В работе [112] методом Ленгмюра-Шеффера были получены тонкие (10, 20 и 40 слоёв) плёнки фталоцианината меди (рис. 9а). Был изучен их пьезоэлектрический сенсорный отклик на содержание галоген- и нитропроизводных толуола в водных растворах. Помимо высоких значений отклика, сенсорные свойства изученных плёнок характеризовались хорошей воспроизводимостью и стабильностью (более 100 дней). Было продемонстрировано, что величина отклика прямо пропорциональна количеству монослоёв плёнки (до восьми). Наиболее высокая чувствительность обнаружена к п-иодфенолу.

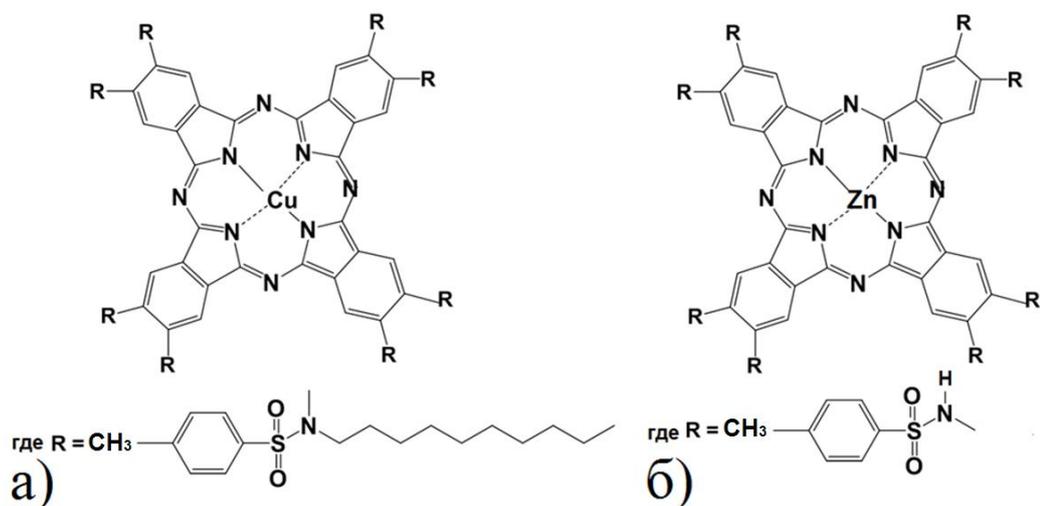


Рис. 9. Структура октазамещённого фталоцианината меди (а) и цинка (б) [112].

В другой работе [114] методом эллипсометрии полного внутреннего отражения (ЭПВО) были исследованы плёнки октазамещённого производного фталоцианина цинка ZnPcR<sub>8</sub>, где R = -NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub> (рис. 9б), в качестве слоёв оптических сенсоров для определения пентахлорфенола. В качестве величины сенсорного отклика измерялось изменение  $\psi$  и  $\Delta$ , представляющих собой соответственно соотношение амплитуд  $\text{tg}(\psi) = A_p/A_s$  и фазовый сдвиг  $\Delta = \varphi_p - \varphi_s$  между p- и s-компонентами поляризованного света, от длины волны. Было показано, что специфическое связывание молекул пентахлорфенола в диапазоне концентраций 0,1-20 мг/л вызывает существенный сдвиг спектра  $\Delta(\lambda)$ . После промывания плёнки деионизированной водой происходило полное восстановление значений  $\Delta(\lambda)$ . Минимальная зарегистрированная концентрация пентахлорфенола составила 0,70 мг/л, что в 7 раз выше ПДК данного вещества в питьевой воде.

В работе [115] методом поверхностного плазмонного резонанса были зарегистрированы оптические сенсорные отклики плёнок октазамещённых фталоцианинатов никеля (рис. 10) на пары спиртов, хлороформа, бензола, дихлорметана и ацетона.

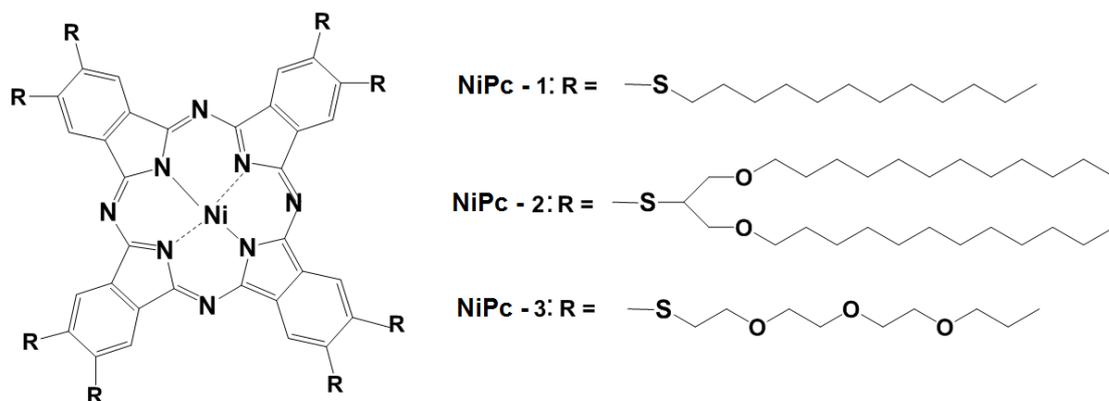


Рис. 10. Структурная формула ЖК-производных фталоцианината никеля (NiPc-1, NiPc-2, NiPc-3) [115].

Было определено, что чувствительность плёнок к бензолу определяется  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием между молекулами аналита и фталоцианиновым кольцом и не зависит от типа заместителя. Однако, величина отклика фотодетектора при воздействии хлороформом на плёнки NiPc различная в зависимости от заместителя в макрокольце. Ряд чувствительности фталоцианинатов к парам хлороформа в порядке убывания величины отклика выглядит следующим образом: NiPc-3>NiPc-2>NiPc-1. По данным КР-спектроскопии это объяснялось тем, что молекулы фталоцианинатов с разветвлёнными заместителями и заместителями, содержащими эфирные группы, обеспечивают большее число Ван-дер-Ваальсовых контактов с молекулами хлороформа, дихлорметана и этилового спирта по сравнению с фталоцианинатами с линейными алкильными заместителями.

#### *Адсорбционно-резистивные свойства ЖК-комплексов фталоцианина*

Исследованиями адсорбционно-резистивных сенсорных свойств ЖК-фталоцианинатов, помимо нашей, занимается всего несколько научных групп: серия работ Kiliç [39, 117-119], Shi [120]. В указанных работах было показано, что тонкие плёнки жидкокристаллических фталоцианинатов проявляют высокую резистивную чувствительность к различным анализам, включая NO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, галогены, пары органических соединений.

В работе [119] изучалось влияние длины заместителей на мезогенные, электрофизические и сенсорные свойства тетразамещённых бис-фталоцианинатов лютеция Lu(III)(Pc(SC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где n=6, 10, 16.

Таблица 5

**Влияние увеличения длины заместителя в Lu(III)(Pc(SC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на величину удельной электропроводности их плёнок и сенсорного отклика [119]**

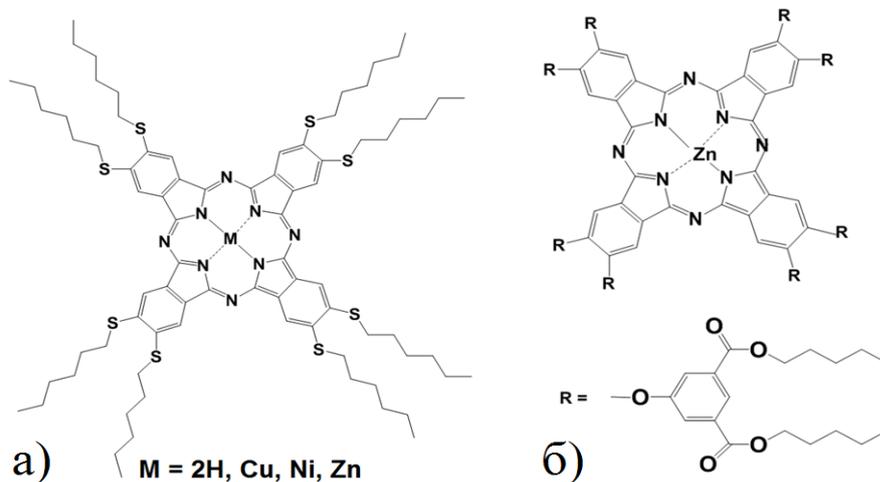
Центральный атом	Тип заместителя	n	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	Величина сенсорного отклика на 10 ppm NO <sub>2</sub>	
				при 25°C	при 150°C
Lu(III)	SC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	6	$1,30 \cdot 10^{-7}$	4,5	0,2
		10	$1,78 \cdot 10^{-9}$	1,8	0,5
		16	$1,26 \cdot 10^{-10}$	1,3	1,5

*Примечание: n - число атомов*

В табл.5 показано, что увеличение длины этиленовых фрагментов в комплексах Lu(III)(Pc(SC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub> приводит к уменьшению удельной электрической проводимости

их плёнок, а также величины сенсорного отклика на  $\text{NO}_2$ , измеренного при  $25^\circ\text{C}$ . Однако при нагревании плёнок до  $150^\circ\text{C}$  ряд чувствительности данных соединений становится обратным: чем больше длина заместителя, тем выше сенсорный отклик плёнки (табл. 5). Полученный результат авторы объясняют фазовым термотропным переходом комплексов из кристаллической в ЖК-фазу, что коррелирует с данными работы тех же авторов [118], в которой изучались сенсорные свойства плёнок  $\text{Lu(III)(Pc(SC}_n\text{H}_{2n+1})_4)_2$  (где  $n=6, 8, 10, 12, 16$ ) на пары органических растворителей, таких как этанол, метанол, хлороформ, ацетон при изменении температуры.

В [39] Kiliç проведено исследование электрофизических и сенсорных свойств тетразамещённого фталоцианина и его комплексов с металлами (Cu, Ni, Zn, рис. 11а), которые по данным ДСК анализа являются жидкокристаллическими при комнатной температуре. В статье авторы сравнивают сенсорную чувствительность плёнок фталоцианинатов с другими резистивными сенсорами на основе оксидов циркония, вольфрама, индия, олова, их композитных систем, а также органо-неорганических композитов. На основании полученных данных утверждается, что сенсорные свойства ЖК-фталоцианинатов превосходят описанные по нескольким параметрам: величине сенсорного отклика, временам регенерации, отсутствию необходимости нагрева для полной регенерации сенсора.



**Рис. 11.** Структурная формула октазамещённых фталоцианинатов  $\text{MPc(SC}_6\text{H}_{13})_8$ , где  $M=2\text{H, Cu, Ni, Zn}$  (а) [39] и цинка [120] (б).

Ряд сенсорной чувствительности плёнок  $\text{MPc(SC}_6\text{H}_{13})_8$  при  $150^\circ\text{C}$  изменяется в зависимости от центрального металла следующим образом:  $\text{H}_2\text{Pc(SC}_6\text{H}_{13})_8 > \text{NiPc(SC}_6\text{H}_{13})_8 > \text{CuPc(SC}_6\text{H}_{13})_8 > \text{ZnPc(SC}_6\text{H}_{13})_8$ . Авторы провели сравнительный анализ собственных результатов с данными предыдущих работ по изучению влияния металла-

комплексообразователя в МРС на адсорбционно-резистивные свойства их плёнок. Исследователи отмечают, что в литературе отсутствует универсальный ряд чувствительности комплексов фталоцианина на  $\text{NO}_2$  в зависимости от металла-комплексообразователя [121, 122]. Однако, авторами обнаружена иная корреляция: величина отклика плёнок  $\text{CuPc}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_8$  на газы-окислители  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$  прямо пропорциональна энергии сродства к электрону указанных молекул-аналитов, что согласуется с общей концепцией природы адсорбционно-резистивного отклика плёнок фталоцианинатов на газы-окислители и газы-восстановители. Кроме того были исследованы температурные зависимости электропроводности и величины адсорбционно-резистивного отклика плёнок данных комплексов. Показано, что с увеличением температуры со  $100$  до  $150^\circ\text{C}$  возрастает электропроводность и сенсорная чувствительность плёнок на  $\text{NO}_2$ . В более ранней статье тех же авторов [117] приведены данные с более широким температурным интервалом, показывающие, что при нагревании плёнок аналогичного соединения от  $25$  до  $150^\circ\text{C}$  не наблюдается линейной зависимости величины сенсорного отклика от температуры:  $S_{50^\circ\text{C}} > S_{25^\circ\text{C}} > S_{150^\circ\text{C}} > S_{100^\circ\text{C}}$  (где  $S_{T^\circ\text{C}}$  – величина сенсорного отклика при температуре  $T$ ).

В работе других авторов Shi [120] был получен фталоцианинат цинка, структурная формула которого представлена на рис. 11б, и обнаружено, что нагрев плёнок от  $40$  до  $100^\circ\text{C}$  приводит к пропорциональному уменьшению величины сенсорного отклика на  $\text{NO}_2$ , а длительный нагрев вызывает необратимую деградацию их резистивной чувствительности, предел обнаружения составляет  $\text{NO}_2$  100 ppb. С помощью метода ДСК установлено, что температура фазовых переходов  $\text{K} \rightarrow \text{M}$  и  $\text{M} \rightarrow \text{I}$  составляет  $79$  и  $158^\circ\text{C}$  соответственно. Таким образом, можно сказать, что сенсорная чувствительность ЖК-фталоцианинатов прежде всего определяется их заместителями, металлом-комплексообразователем, а также электронодонорными/электроноакцепторными свойствами газов-аналитов. Повышение температуры, как правило, приводит к снижению величины сенсорного отклика ЖК-плёнок.

Дополнительным фактором, оказывающим влияние на величину сенсорной чувствительности плёнки, является её структура и морфология [123, 124]. Так в работе [125] было показано, что чувствительность плёнок тетразамещённых комплексов фталоцианинатов с 2,2,4-триметил-3-пентоксизаместителями (ТТМР), образующих мезофазы, на  $\text{NO}_2$  изменяется в ряду:  $\text{CuPcTTMP} > \text{ZnPcTTMP} > \text{PdPcTTMP}$ . Авторы связали изменение чувствительности не с влиянием центрального атома фталоцианината, а с морфоло-

гией и упорядочением плёнки. Более пористая плёнка CuPcTTMP по данным атомной силовой микроскопии (АСМ) обеспечивает бóльшую площадь поверхности и облегчает процессы адсорбции и десорбции газа, что приводит к возрастанию сенсорного отклика.

Из анализа литературы по изучению сенсорных свойств фталоцианинатов металлов можно сказать, что их тонкие плёнки обладают хорошей сенсорной чувствительностью на ряд газов, включая  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  и другие, плёнки проявляют обратимый и быстро восстанавливаемый и хорошо воспроизводимый сенсорный отклик. Однако, несмотря на значительное количество работ, посвящённых исследованию свойств ЖК-фталоцианинатов (фазовым переходам, морфологии плёнок), имеется целый ряд недостаточно изученных областей: исследование зависимости сенсорных свойств от молекулярного строения комплекса, морфологических и структурных особенностей плёнок. Также существует ряд проблем, которые необходимо решить для успешного применения фталоцианинатов в качестве активных слоёв сенсорных устройств, среди которых увеличение электропроводности плёнок, селективности, срока службы. Следует отметить, что крайне редко при изучении сенсорных свойств плёнок фталоцианиновых производных исследователями уделяется внимание их селективности; часто приводятся диаграммы чувствительности на различные аналиты, из которых, однако, трудно судить об изменении сенсорного отклика при одновременном введении аналитов.

### **1.3 Гибридные и композитные материалы углерода с комплексами фталоцианина**

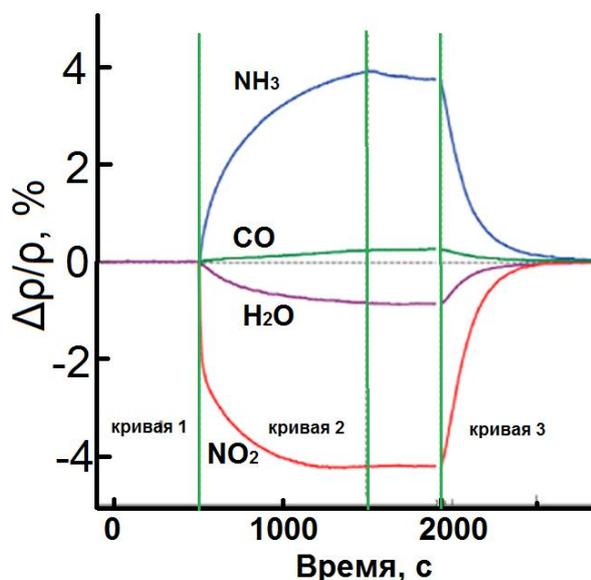
Для решения некоторых из указанных выше проблем фталоцианиновых сенсорных слоёв предлагается использовать гибридные материалы на основе аллотропных модификаций углерода. Предполагается, что комбинация свойств углеродных материалов (их псевдоодномерная электронная структура, высокая проводимость, большая площадь поверхности, адсорбционно-резистивные сенсорные свойства) и свойств замещённых фталоцианинатов металлов (высокая чувствительность к определяемым веществам различной природы, обратимость сенсорного отклика, хорошая воспроизводимость) позволит улучшить характеристики адсорбционно-резистивных сенсорных систем.

### *1.3.1 Углеродные материалы и их адсорбционно-резистивные сенсорные свойства*

Одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) представляют собой длинные, тонкие цилиндры диаметром от 0,4 до десятков нанометров. Электрические свойства индивидуальной SWCNT в значительной степени определяются её хиральностью, то есть углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки [126]. Электропроводность полупроводниковых SWCNT может изменяться при адсорбции на их поверхности различных молекул, что приводит к изменению концентрации носителей заряда в SWCNT и позволяет использовать углеродные слои в адсорбционно-резистивных сенсорах. При адсорбции сильных окислителей – акцепторов электронов (например,  $\text{NO}_2$ ) – резко увеличивается проводимость SWCNT за счёт повышения концентрации носителей заряда (дырок). Адсорбция газов-восстановителей, являющиеся донорами электронов, напротив, приводит к уменьшению проводимости SWCNT за счёт рекомбинации электронов и дырок [127, 128]. Прототип первого сенсора на основе SWCNT был описан в 2000 году [129]. Авторам удалось показать, что небольшие концентрации  $\text{NO}_2$  вызывают изменения проводимости слоёв углеродных нанотрубок. Позднее была установлена возможность использования тонких слоёв SWCNT для определения малых (40-100 ppb) концентраций  $\text{NO}_2$  в сухом воздухе с максимальным выходным сигналом при  $165^\circ\text{C}$  [127, 129, 130]. На сегодняшний день изучены сенсорные характеристики SWCNT по отношению к целому ряду таких газов, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{O}_2$  [131-135], и паров органических растворителей [130,133, 136].

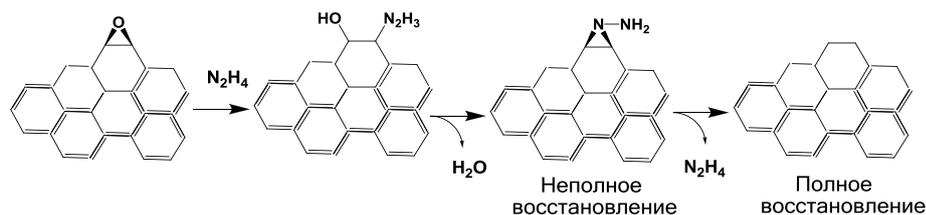
По данным [134, 137-139] адсорбционно-резистивными сенсорными свойствами обладают также слои графена и его производных. Графен представляет собой монослой  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода с гексагональной решёткой. Слои графена отличаются высокие показатели электропроводности за счёт высокой подвижности электронов, которая составляет порядка  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  при 300 K в зависимости от дефектности слоёв [140, 141]. Графен имеет высокие значения соотношения сигнал/шум. Schedin с соавторами [142] были первой исследовательской группой, использовавшей слои на основе графена в резистивных сенсорах. По данным исследователей, адсорбированные молекулы аналита изменяют концентрацию носителей заряда в графеновом слое, что приводит к изменениям его сопротивления. Как видно из рис. 12 (кривая 2), добавление аммиака и угарного газа приводит к увеличению сопротивления плёнки, в то вре-

мя как добавление  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$ , напротив, его уменьшает. Для полного восстановления исходных значений сопротивления приходилось нагревать образцы до  $150^\circ\text{C}$  (кривая 3).



**Рис. 12.** Изменение электрического сопротивления плёнки графена при добавлении газов или паров концентрацией 1 ppm [140].

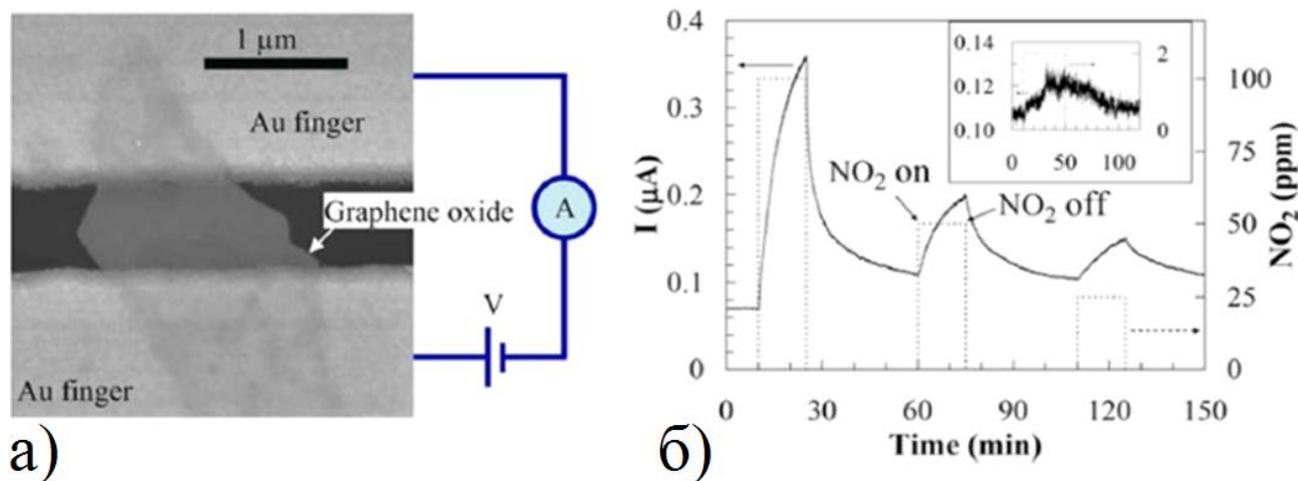
В качестве сенсорных слоёв можно использовать некоторые производные графена – оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (rGO). Оксид графена имеет кислородсодержащие функциональные группы, наличие которых приводит к значительному снижению проводимости данного материала по сравнению с графеном. Путём восстановления таких функциональных групп с использованием, например, паров гидразина получают rGO. Схема процесса восстановления представлена на рис. 13. Тем не менее, процесс восстановления не приводит к получению исходного графена - на поверхности углеродной решётки присутствуют остаточные функциональные группы. Среди них могут выступать кислородсодержащие электроноакцепторные группы, такие как  $\text{sp}^3$ -связанный гидроксил, карбоксил, карбонил, простые эфиры и эпоксиды, которые, вероятно, индуцируют проводимость p-типа, а также кислородсодержащие электронодонорные группы, такие как  $\text{sp}^2$ -связанные гидроксильные, эфирные и эпоксидные группы, индуцируют тип n-проводимости. Однако, в rGO преобладает p-тип проводимости [143].



**Рис. 13.** Схема полного и неполного восстановления оксида графена с помощью гидразина.

Образующийся в данном процессе восстановленный оксид графена (rGO) обладает как высокой электропроводностью (близкой к графену), так и высокой реакционной способностью благодаря наличию функциональных групп и различных дефектов, что делает его перспективным материалом для химических сенсоров. Анализ литератур показывает, что rGO используются в качестве активных слоёв в химических сенсорах для определения ряда веществ: NO [144], NO<sub>2</sub> [145], NH<sub>3</sub> [146], Cl<sub>2</sub> [147, 148], H<sub>2</sub> [149], паров органических соединений [148, 150].

В работе [145] был получен сенсорный слой из восстановленного оксида графена (rGO) путём диспергирования суспензии rGO на встречно-штыревые золотые электроды с межэлектродным расстоянием 1 мкм (рис. 14а). Измерение электропроводности показало, что при пропускании NO<sub>2</sub> в диапазоне концентраций 25-100 ppm происходит уменьшение значений сопротивления слоя rGO, обусловленное р-типом проводимости сенсорного слоя rGO и электроноакцепторными свойствами газа-аналита (рис. 14б). Полное восстановление значений сопротивления (время регенерации) наблюдается за 25 минут при продувке газом-носителем.



**Рис. 14.** Микрофотография слоя rGO, расположенного между электродами (а) и временная зависимость сенсорного отклика rGO на NO<sub>2</sub> в диапазоне концентраций 25-100 ppm (б) [145].

Успешное применение SWCNT и производных графена в качестве сенсорных слоёв ограничивает ряд проблем: отмечается низкая селективность углеродных материалов к газам-аналитам, низкая чувствительность и воспроизводимость, большие времена регенерации сенсорного отклика. С целью преодоления данных ограничений предпринимаются попытки функционализации поверхности углеродных нанотрубок и производных графена, для чего используют металлические наночастицы [151], их оксиды [152-156], полимеры [157-159], фталоцианинаты металлов и другие органические соединения [160,

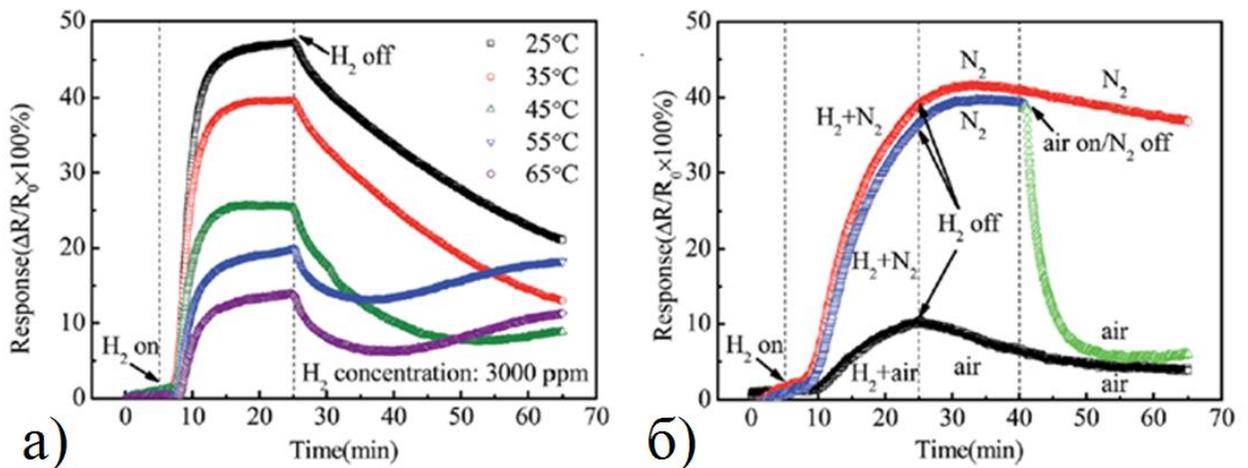
161]. Эффективность использования гибридных материалов была продемонстрирована в более ранних исследованиях, в которых функционализацию CNT осуществляли для расслоения пучков нанотрубок и повышения устойчивости их суспензий [162-165].

### 1.3.2 Гибридные углеродные материалы и их адсорбционно-резистивные сенсорные свойства

Ниже кратко представлена информация о гибридных материалах на основе SWCNT или rGO с наночастицами металлов и более детально рассмотрены свойства сенсорных слоёв, полученных на основе углеродных материалов и фталоцианинатов металлов.

#### 1.3.2.1 Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок с наночастицами

В работе [149] исследованы сенсорные свойства гибридного материала на основе восстановленного оксида графена, модифицированного наночастицами палладия и платины (Pt-Pd/rGO). Исследовалось влияние концентрации водорода, температуры и состава газа-носителя на величину сенсорного отклика, время отклика и регенерации. Из рис.15а видно, что при вводе 3000 ppm водорода время регенерации составляет более 40 минут. Нагрев сенсорного слоя до 65°C приводил к уменьшению времени регенерации до 30 минут, однако, при этом наблюдалось уменьшение величины сенсорного отклика.



**Рис. 15.** Временная зависимость относительного сенсорного отклика гибридного материала Pt-Pd/rGO при различных температурах (а) и при продувке различными смесями газов (б) [149].

В работе установлено, что на процессы десорбции водорода с поверхности Pt-Pd/rGO оказывает влияние состав газа-носителя (рис. 15б). Авторами предполагается, что при продувке воздухом происходит связывание водорода, адсорбированного на наночастицах Pd, молекулами кислорода воздуха с образованием H<sub>2</sub>O; в результате кон-

центрация  $H_2$  на поверхности слоя уменьшается, что приводит к снижению величины сенсорного отклика и времени его регенерации до 15 минут по сравнению с продувкой инертным газом-носителем.

В [144] проведено исследование сенсорных свойств гибридного материала на основе rGO и наночастиц Pd на NO. Суспензия гибридного материала наносилась на встречно-штыревые электроды, которые были предварительно уже покрыты слоем графена. Интервал определяемых концентраций NO в потоке аргона составлял от 2 до 420 ppb, а времена регенерации достигали 60 и более минут в зависимости от концентрации аналита, полное восстановление значения исходного сопротивления сенсорного слоя было достигнуто только при нагревании плёнок. Адсорбционно-резистивные исследования были проведены для гибридного материала rGO/ZnO [166]. Обнаружено, что для ряда газов-аналитов, включая  $Cl_2$ , CO, NO and  $NO_2$ , наибольший отклик наблюдался для  $NO_2$ . В недавних работах показана эффективность системы rGO/SnO<sub>2</sub> для определения паров фенола с пределом обнаружения 60 ppb и паров аммиака с пределом обнаружения 1,33 ppm [167]. Использование гибридного материала NiO/rGO для селективного определения метана было продемонстрировано в работе [168].

При функционализации нанотрубок SWCNT наночастицами  $Fe_2O_3$  наблюдался резистивный сенсорный отклик на  $H_2O_2$  [169]. SWCNT, покрытые наночастицами палладия, используются в сенсорах для определения концентрации молекулярного водорода [170] и метана [171]. В работе [172] методом CVD были получены эпитаксиальные слои графена, покрытые тонким слоем платины. Исследования сенсорных свойств показали, что добавление 1 об.%  $H_2$  в общий поток азота приводит к увеличению электрической проводимости слоёв приблизительно на 2%, а при продувке азотом и нагреве до 175°C значения сопротивления за 2-4 минуты возвращаются к исходным.

Таким образом, в литературе представлены результаты, свидетельствующие о сенсорной чувствительности углеродных гибридных материалов, содержащих наночастицы металлов либо их оксидов. Наночастицы являются активными центрами адсорбции газа-аналита, а также играют важную роль в процессе переноса заряда, являясь ловушками для электронов/дырок в углеродном полупроводнике [173].

### *1.3.2.2 Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок и замещённых комплексов фталоцианина*

Наряду с использованием наночастиц, поверхность углеродных материалов может быть функционализирована молекулами фталоцианиновых комплексов посредством их ковалентного или нековалентного связывания. Для ковалентного присоединения молекул вначале проводят модификацию поверхности углеродного материала с помощью реакций окисления, фторирования или амидирования с целью образования различных функциональных групп: галоген-, карбоксильных, амидных групп; затем осуществляют ковалентное присоединение легирующих молекул по реакции click-chemistry [174, 175] или с помощью реакций замещения (с образованием амидной, сложноэфирной или пептидной группы [176]).

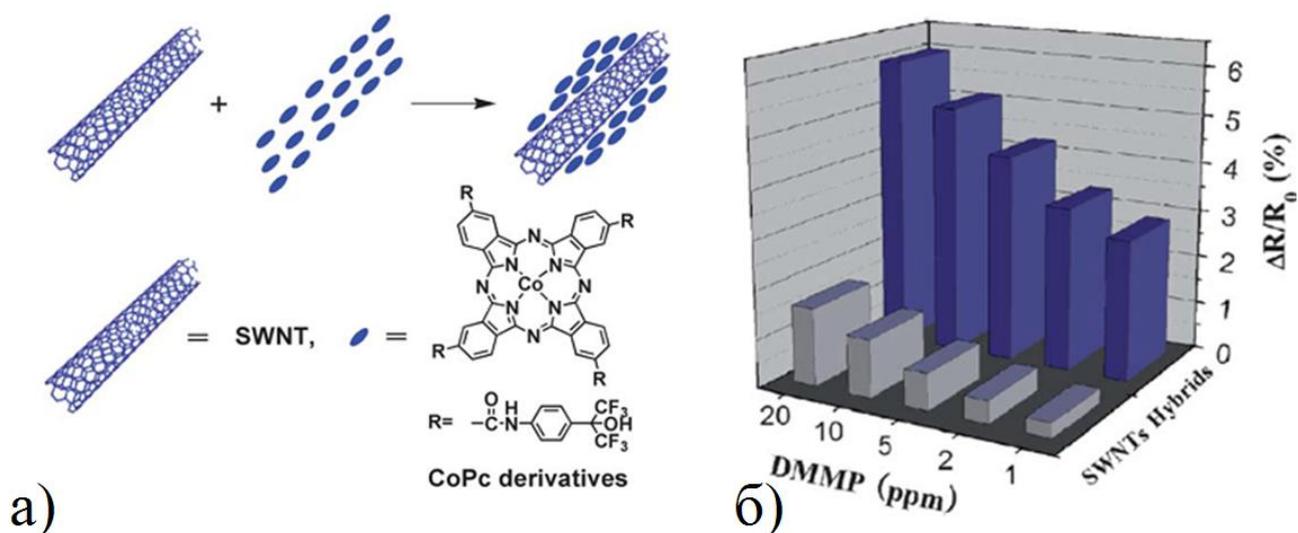
Нековалентная функционализация заключается в адсорбции молекул или полимеров с поверхностью углеродных материалов за счёт  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, ван-дер-ваальсовых контактов, водородных связей. Данный подход не изменяет атомную решётку углеродной матрицы, проводится чаще всего при комнатной температуре, не предполагает использование химически агрессивных сред или жестких физических воздействий и в целом является менее трудоёмким, чем способ ковалентной функционализации. Поскольку  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия решётки углеродной матрицы с молекулой модифицирующего вещества играют важную роль при нековалентной функционализации, то обычно в качестве модифицирующих используют молекулы с развитой ароматической системой, в частности, производные пирена [177], порфирина [178, 179] и фталоцианина [180, 181].

Имеются данные, свидетельствующие о том, что использование гибридных систем на основе фталоцианинатов и углеродных нанотрубок приводит к улучшению их фотоэлектрических свойств [182, 183], что может быть использовано для получения фототока и световых источников энергии. Так, в [184] сообщается, что плёнки гибридных материалов, включающих фталоцианинаты, демонстрируют бóльшие величины фототока при напряжении 0,1 В, чем в случае чистых нанотрубок. В литературе сообщается, что гибридные материалы с фталоцианинатами (чаще всего CoPc, FePc) проявляют электрокаталитические свойства [185-190]. В литературе широко представлены данные об адсорбционно-резистивных сенсорных свойствах гибридных материалов с производными фталоцианина по отношению к целому ряду веществ [82 87, 89, 191-197].

Авторы работы [191] получили гибридные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок (**MWCNT**) и фталоцианинатов кобальта и меди. Было проведено исследование их сенсорных свойств на пары перекиси водорода концентрацией 50 ppm. Показано, что при добавлении  $H_2O_2$  сопротивление гибридных материалов возрастает, а величина относительного сенсорного отклика для MWCNT/CoPc и MWCNT/CuPc составила 3,8 и 24,2% соответственно. Отклики являлись обратимыми и характеризовались малыми временами регенерации (около 3-х секунд). Однако в работе не приведены данные о сенсорной чувствительности исходных нанотрубок, а также отсутствуют оценки количеств адсорбированных молекул фталоцианинатов на MWCNT. Кроме того, авторы не приводят объяснения полуторакратной разницы в значениях сопротивления исследуемых слоёв гибридных материалов MWCNT/CoPc и MWCNT/CuPc, которые составили, по данным статьи, 14,2 и 9,0 кОм соответственно.

В другой работе [193] получены гибридные материалы на основе фталоцианината свинца как с окисленными многостенными PbPc/MWCNT-COOH, так и одностенными PbPc/SWCNT-COOH углеродными нанотрубками. Сравнительное исследование сенсорных свойств на аммиак в интервале концентраций 3-80 ppm показало, что наибольшим откликом обладает гибридный материал с многостенными углеродными нанотрубками PbPc/MWCNT-COOH. Для данных слоёв продемонстрирована хорошая воспроизводимость сенсорного отклика при фиксированной концентрации паров аммиака 10 ppm, время регенерации отклика составило от 15 до 35 минут для концентраций  $NH_3$  от 5 до 80 ppm соответственно.

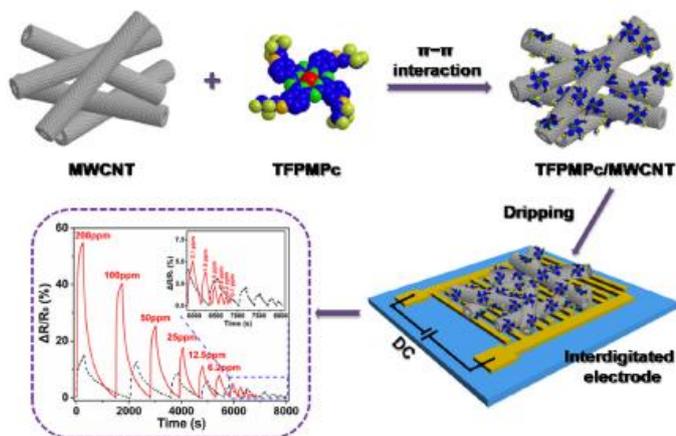
На основе одностенных углеродных нанотрубок и тетразамещённого фталоцианината кобальта был получен гибридный материал SWCNT/CoPc [194] (рис. 16a). В ходе работы были исследованы сенсорные свойства на пары диметилметилфосфоната (**DMMP**). Введение фенильной и гексафторизопропанольной групп (рис. 16a) в состав заместителей фталоцианината кобальта приводило к увеличению растворимости получаемых гибридных материалов, увеличению адсорбции молекул фталоцианината к поверхности SWCNT, а также увеличению сенсорного отклика. По данным термогравиметрии рассчитано, что мольная доля фталоцианината в гибридном материале составила 0,4%, а по сдвигу RBM-мод в КР-спектрах гибридных материалов и исходных нанотрубок было продемонстрировано наличие  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между исходными компонентами гибрида.



**Рис. 16.** Структурная формула молекулы фталоцианината кобальта и схема нековалентной функционализации углеродных нанотрубок (а); зависимость сенсорного отклика исходных нанотрубок и гибридных материалов от концентрации паров диметилметилфосфоната (б) [194].

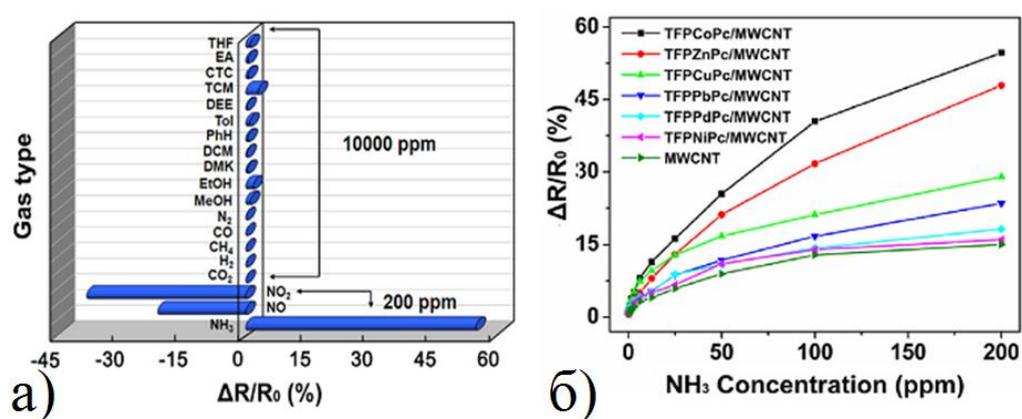
Слои гибридного материала демонстрировали более высокий сенсорный отклик на пары диметилметилфосфоната, чем исходные нанотрубки (рис. 16б), что объясняется возможностью образования водородных связей между диметилметилфосфонатом и фторсодержащими заместителями в макроцикле фталоцианината. Времена регенерации не приведены.

Научной группой [198] было проведено комплексное исследование гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок MWCNT и ряда тетразамещённых фталоцианинатов металлов MPc (где M = Co, Zn, Cu, Pb, Pd, и Ni) с тетрафторпропилоксизаместителями (TFP). Материалы были получены добавлением растворов фталоцианинатов в диметилформамиде (DMF) к суспензии нанотрубок при ультразвуковой обработке и нагреве до 50°C. Схема получения гибридных материалов показана на рис. 17.



**Рис. 17.** Схема получения нековалентно функционализированных гибридных материалов MWCNT с тетразамещёнными MPc с тетрафторпропилоксизаместителями (где M= Co, Zn, Cu, Pb, Pd, и Ni) [198].

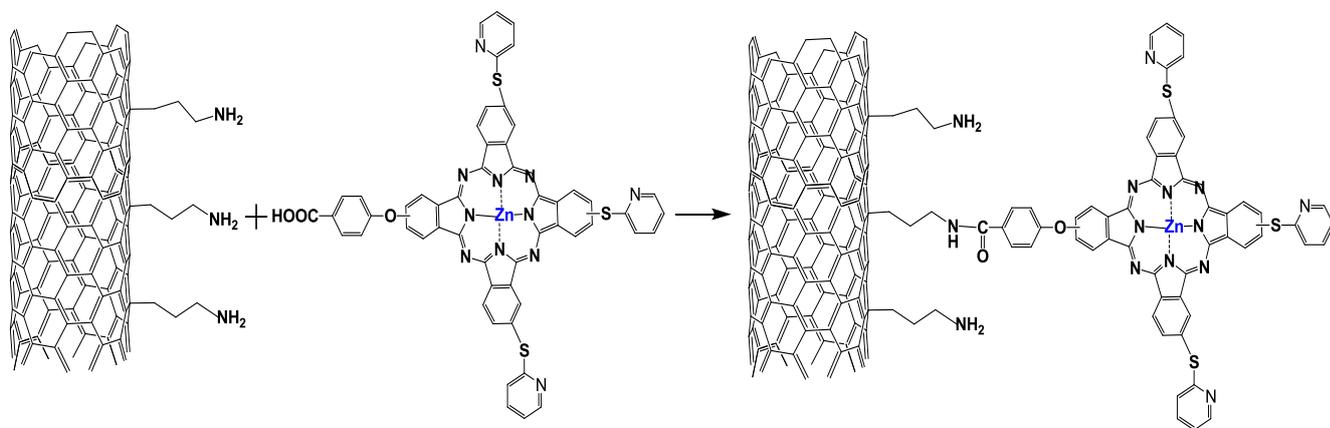
Полученную суспензию отфильтровывали, промывали в этаноле, ацетоне, дихлорметане и ДМФА до прозрачного фильтрата. Гибридные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических методов. По данным РФЭС атомная доля кобальта в гибриде оставляла 0,43%. Для исследования сенсорных свойств суспензию полученных гибридных материалов центрифугированием наносили на встречно-штыревые электроды (рис. 17). Был измерен сенсорный отклик полученных слоёв на  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  и другие газы. Следует отметить сравнительно небольшие времена регенерации отклика (менее 10 минут). Из гистограммы видно (рис. 18а), что гибридные материалы проявляют наибольшую чувствительность к  $\text{NH}_3$  и оксидам азота, в то время как отклик на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , пары спиртов, фенола и других органических соединений незначителен.



**Рис. 18.** Гистограмма значений адсорбционно-резистивного отклика гибридного материала TFPCoPc/MWCNT на различные аналиты (а); зависимость относительного сенсорного отклика слоёв гибридных материалов TFPMPC/MWCNT ( $M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Pd}, \text{Ni}$ ) и исходных нанотрубок от концентрации аммиака (б) [198].

Показано, что сенсорная чувствительность MPC/MWCNT образцов к  $\text{NH}_3$  уменьшалась в зависимости от металла-комплексообразователя в последовательности:  $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Pd} \approx \text{Ni}$  (рис. 18б). Для объяснения полученных результатов авторами был проведён квантово-химический расчёт, в котором оценивались величины переноса заряда  $\Delta q$  с адсорбированной молекулы  $\text{NH}_3$  на молекулу фталоцианината. Показано, что величина  $\Delta q$  коррелирует с эмпирическим рядом чувствительности гибридов к парам аммиака: чем выше величина  $\Delta q$ , тем выше чувствительность соответствующего гибрида. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что величина резистивного сенсорного отклика плёнок фталоцианинатов в большой степени определяется величиной переноса заряда между аналитом и молекулой MPC, то есть их электронодонорными и электроноакцепторными свойствами.

Следует отметить, что исследования, посвящённые сравнению способа функционализации поверхности CNT молекулами фталоцианинатов на спектральные, электрофизические и сенсорные свойства получаемых гибридных материалов, немногочисленны. Так, в работе [199] были получены материалы на основе SWCNT и несимметрично замещённого фталоцианината цинка, содержащего три меркаптопиридиновых групп и один карбоксифеноксизаместитель. Ковалентная функционализация SWCNT (**cov**) осуществлялась путём образования пептидной связи между карбоксильной группой заместителя во фталоцианиновом кольце и аминогруппой предварительно модифицированных нанотрубок (рис. 19).



**Рис. 19.** Схема ковалентной функционализации SWCNT молекулами фталоцианината цинка согласно [199].

Также SWCNT были модифицированы методом нековалентной функционализации фталоцианинатов цинка (**noncov**). Авторами проведена характеристика полученных гибридных материалов методами электронной микроскопии, ЭСП, КР-спектроскопии, термogrавиметрии. Показано, что функционализация SWCNT молекулами фталоцианинатов приводит к росту соотношения интенсивностей D- и G-полос в КР-спектрах гибридных материалов с 0,22 для исходных нанотрубок до 0,46 и 0,48 для гибридных материалов ZnPc/SWCNT, полученных нековалентной и ковалентной функционализацией соответственно. Увеличение соотношения  $I_D/I_G$  свидетельствует о структурных изменениях поверхности SWCNT, приводящих к увеличению интенсивности D-моды. Исследования спектров испускания исходного фталоцианинового комплекса и гибридных материалов показали, что добавление углеродных нанотрубок приводит к тушению флуоресценции. Так, для SWCNT/ZnPc-cov коэффициент тушения флуоресценции составил 6,25, а для гибридного материала SWCNT/ZnPc-noncov – 4,17. Предполагается, что образование ковалентной свя-

зи между молекулой фталоцианината и SWCNT, в отличие от  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия исходных компонентов, снижает квантовый выход (в результате более быстрого переноса электронов). Сравнения сенсорных свойств полученных гибридных материалов не проводилось.

### *1.3.2.3 Гибридные материалы на основе производных графена и замещённых комплексов фталоцианина*

Образование гибридных материалов посредством нековалентных взаимодействий возможно и при использовании графена или его производных. В работе [200] были получены гибридные материалы на основе rGO и тетраизопентилоксифталоцианина с различными металлами-комплексообразователями (Cu, Pb, Ni). Наблюдались значительные различия сопротивления тонких слоёв данных соединений (2,8 кОм для rGO, 4,2 кОм для CuPc/rGO, 5,8 кОм для PbPc/rGO и 6,8 кОм для NiPc/rGO), однако причину наблюдаемого явления авторы не объяснили. Показано, что гибридные слои, содержащие фталоцианинаты, обладают бóльшим сенсорным откликом на аммиак (0,4-3000 ppm), чем исходный восстановленный оксид графена. При этом чувствительность гибридных материалов к  $\text{NH}_3$  изменяется в ряду:  $\text{PbPc/rGO} \approx \text{CuPc/rGO} > \text{NiPc/rGO} > \text{rGO}$ . Было продемонстрировано, что резистивный отклик плёнок гибридных материалов на аммиак при 50 ppm выше, чем для других газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) той же концентрации.

В более ранней работе данных авторов [201] изучались сенсорные свойства плёнок тех же фталоцианинатов. Ряд их чувствительности на аммиак несколько отличался:  $\text{CuPc} > \text{PbPc} > \text{NiPc}$ . По мнению авторов, данную закономерность можно объяснить различной электронной структурой центрального атома металла. Медь имеет наименьший ионный радиус по сравнению с никелем и свинцом, следовательно, d-орбитали меди менее локализованы в  $\pi$ -систему макроцикла, то есть макроцикл в случае медного комплекса более электронодефицитен, чем в случае фталоцианиновых комплексов свинца или никеля, тем самым увеличивается способность макроцикла присоединять электронодонорную молекулу аммиака, увеличивая тем самым сенсорный отклик. Однако, возможные причины различий рядов сенсорной чувствительности плёнок исходных фталоцианинатов металлов (без rGO) и слоёв их гибридных материалов (с rGO), к сожалению, авторами не указаны.

В работе [202] были получены гибридные материалы с углеродными нанотрубками и тетразамещённым ЖК-фталоцианинатом меди, содержащим –  $\text{SC}_{16}\text{H}_{33}$  заместители. Изображения гибридных и исходных углеродных слоёв нанотрубок, полученные с помощью

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомной силовой микроскопии показали, что поверхность гибридных слоёв является более однородной. Авторы исследовали сенсорный отклик плёнок фталоцианинатов меди и слоёв гибридных материалов на производные аминов оптическими методами. Обнаружено, что при определении первичных, вторичных и третичных аминов максимальный оптический сенсорный отклик наблюдался в случае детектирования первичных аминов, а величина отклика гибридных материалов в 2-3 раза превосходила отклик исходных фталоцианинатов.

Таким образом, анализ литературы показывает, что модификация углеродных материалов молекулами фталоцианинатов металлов позволяет во многом улучшить их сенсорные свойства. В описанных выше и многих других исследованиях [159, 203-207] показано, что слои углеродных гибридных материалов с фталоцианинатами металлов обладают большей сенсорной чувствительностью к различным газам и парам жидкостей, имеют быстрый отклик и меньшие времена регенерации по сравнению с исходной углеродной матрицей. Данный факт объясняется синергетическим эффектом, в основе которого лежит комбинация практически важных свойств углеродных материалов (псевдоодномерная электронная структура, высокая проводимость, большая площадь поверхности) и фталоцианинатов металлов (высокий и обратимый сенсорный отклик).

#### *1.3.2.4 Композитные материалы на основе мезогенных комплексов фталоцианина с углеродными нанотрубками*

Одним из новых научных направлений является получение композитных материалов на основе фталоцианинатов, проявляющих жидкокристаллические свойства. Актуальность данного направления состоит в способности ЖК-фталоцианинатов образовывать упорядоченные плёнки, что оказывает существенное влияние на их свойства. Из результатов работ [208, 209] следует, что упорядоченные ансамбли молекул в нематических жидкокристаллических веществах могут выступать в качестве направляющих для ориентации углеродных нанотрубок. Таким образом, добавление углеродных нанотрубок в самоорганизующиеся упорядоченные супрамолекулярные системы, образованные ЖК-фталоцианинатами, представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и может привести к получению новых материалов, обладающих полезными для сенсорных приложений свойствами.

Композитные материалы, основой которых являются ЖК-фталоцианинаты с добавлением малых количеств углеродных нанотрубок, можно рассматривать в качестве

альтернативы гибридным ввиду наличия фталоцианиновой матрицы, обладающей полупроводниковыми свойствами и проявляющей высокую чувствительность ко многим газам, а также ввиду наличия высокопроводящих компонентов – углеродных нанотрубок. Методика получения композитного материала является менее трудоёмкой, чем при функционализации углеродных материалов и позволяет с высокой точностью контролировать соотношения исходных компонентов (MPc и SWCNT), а также получать упорядоченные плёнки. Предполагается, что использование упорядоченных слоёв композитных материалов в качестве сенсорных приведёт к улучшению их характеристик: увеличению предела обнаружения и чувствительности, уменьшению времён регенерации отклика. Однако, работ, посвященных изучению данных объектов, в литературе почти не встречается [202, 210, 211].

Ранее на примере 2,3,9,10,16,17-гекса-кис-4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил-23(24)-1-пиренилметоксифталоцианината цинка были получены композитные материалы, включающие 1 и 2 мас. % углеродных нанотрубок [212]. Обнаружено, что фталоцианиновая матрица при добавлении малых количеств SWCNT не утрачивает своих жидкокристаллических свойств, а её проводимость увеличивается на 3-4 порядка с  $8,2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,9 \cdot 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. Изучения сенсорных свойств композитных материалов на основе мезогенных комплексов фталоцианинатов и углеродных нанотрубок ранее не проводилось.

#### 1.4 Заключение

На основании имеющихся литературных данных можно сделать несколько выводов. Показано, что введение длинных углеводородных заместителей ( $C > 5$ ) в макроцикл фталоцианина приводит к появлению термотропных жидкокристаллических свойств. Температура переходов кристаллическая фаза → мезофаза → изотропная жидкость определяется длиной, числом, степенью разветвления, типом гетероатома заместителей макроцикла. Плёнки фталоцианинатов металлов, включая жидкокристаллические, проявляют адсорбционно-резистивный сенсорный отклик на ряд газов, включая NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и другие. Однако существует ряд проблем, решение которых позволило бы обеспечить более широкое применение фталоцианинатов в качестве активных слоёв сенсорных устройств, среди них увеличение электропроводности плёнок, селективности детектирования и срока службы. Для решения некоторых из указанных проблем предлагается использовать гибридные материалы на основе аллотропных мо-

дификаций углерода. Анализ результатов, приведённых в литературе, позволяет сделать вывод о том, что, несмотря на значительное количество работ, посвящённых исследованию сенсорных свойств гибридных материалов на основе фталоцианинатов и углеродных нанотрубок и графена, имеется целый ряд недостаточно изученных областей:

1. в работах не проводится систематического исследования влияния молекулярной структуры фталоцианинатов на сенсорные свойства гибридных материалов, а в большинстве работ комплексы МРС выбираются произвольным образом;

2. отсутствуют данные по получению и изучению сенсорных свойств гибридных материалов, поверхность которых модифицирована комплексами фталоцианинатов, проявляющих мезогенные свойства;

3. не представлены сравнительные исследования сенсорных свойств гибридных материалов, полученных методами ковалентной и нековалентной функционализации;

4. в литературе практически отсутствуют данные по исследованию композитных материалов, получаемых добавлением в матрицу фталоцианината небольших количеств (до 2 мас. %) углеродных нанотрубок.

Кроме того, сопоставление литературных данных часто затруднительно из-за того, что в работах разных авторов, исследования сенсорных характеристик проводятся совершенно в различных условиях. Поэтому актуальной задачей является комплексное исследование зависимости таких параметров, как структурные и сенсорные свойства получаемых гибридных материалов от молекулярного строения комплексов фталоцианинов, способа функционализации и типа углеродной матрицы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные реагенты

4-*трет*бутил-фталонитрил - 98% Sigma-Aldrich.

L-аскорбат натрия – 99%, реактив Alfa Aesar.

Азид натрия – 99,5%, реактив Sigma-Aldrich.

Ацетат кобальта (II) тетрагидрат – реактив марки чда.

Ацетат меди (II) дигидрат – реактив марки чда.

Восстановленный оксид графена – rGO, Hazerfen Chemistry and Materials Company (Турция). Площадь поверхности rGO - 565 м<sup>2</sup>/г, соотношение C:O – 4,77.

Дихлорметан – реактив марки чда.

Н-гексанол – реактив марки чда.

Н-пентанол – реактив марки чда.

Пентин-4-овая кислота – 95%, реактив Alfa Aesar.

Пиридина гидрохлорид – 98%б реактив Sigma-Aldrich.

Хлорид меди (II) безводный – 99,995%, реактив Merck.

Хлорид цинка безводный – 99,9%, реактив Sigma-Aldrich.

Углеродные одностенные нанотрубки –98%, реактив Sigma-Aldrich.

Этанол 96% – реактив марки чда.

Комплексы 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis(н-октилокси)фталоцианина

$H_2Pc(OC_8H_{17})_4$ , 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis(н-гексадецилокси)фталоцианина

$H_2Pc(OC_{16}H_{33})_4$ , 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis(н-октилтио)фталоцианина

$H_2Pc(SC_8H_{17})_4$ , 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis(н-гексадецилтио)фталоцианина

$H_2Pc(SC_{16}H_{33})_4$  были получены и идентифицированы в Технологическом университете (г. Гебзе, Турция) согласно работам [213, 214].

Комплексы 2,3,9,10,16,17-гексаakis(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси) фталоцианината цинка (II) **ZnPc-пу**,

2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis-[2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этокси] фталоцианината меди (II) **CuPc(O-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**,

2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis-4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанилфталоцианината меди (II) **CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**,

2,3,9,10,16,17,23,24-октаakis-[4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил фталоцианината меди (II) **CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub>**,

1-[N-(2-этоксиэтил)-4-пентинамид]-8(11),15(18),22(25)-трис-{2-[2-(2-этоксиэтокси)этокси]-1-[2-((2-этоксиэтокси)-этокси)метил]этилокси} фталоцианината цинка (II)  $ZnPc(Ogly)_3$  были получены, идентифицированы и охарактеризованы с использованием методов масс-спектрометрии, УФ-видимой, ИК-спектроскопии и MALDI-TOF в Технологическом университете (г. Гебзе, Турция) согласно работам [43, 109, 211, 212].

## 2.2 Синтез замещённых комплексов фталоцианина

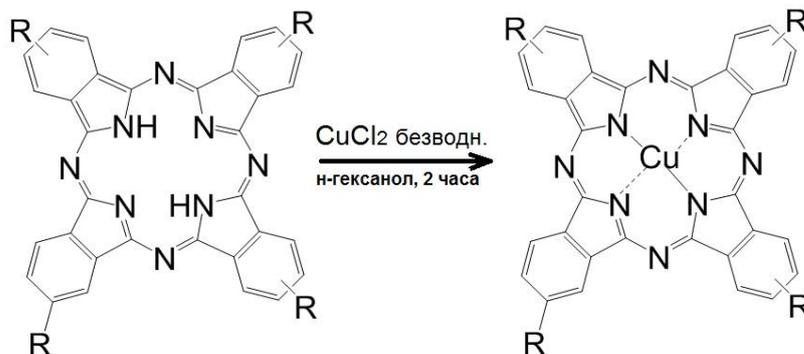
### Синтез фталоцианинатов цинка

#### *Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутилфталоцианината цинка $ZnPc(tBu)_4$*

2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутилфталоцианинат цинка (II) был получен по стандартной методике [215]. Смесь, состоящую из тетра-трет-бутилфталоцианина (1г) и безводного хлорида цинка (II) (0,2 г), нагревали в запаянной вакуумированной ампуле ( $10^{-3}$  мм рт.ст.) до  $200^{\circ}\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Очистка фталоцианината цинка  $ZnPc(tBu)_4$  проводилась вакуумной сублимацией ( $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст.) при  $T=450^{\circ}\text{C}$ . Выход после сублимации составил 0,4 г (35%).

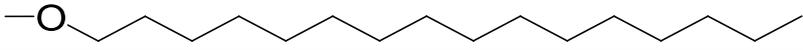
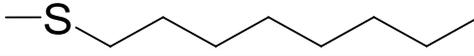
### Синтез фталоцианинатов меди

Тетразамещённые фталоцианинаты меди с алкилокси- и алкилтиогруппами (табл. 6) были получены на основе комплексов фталоцианинов, полученных сотрудниками Технологического университета (г. Гебзе, Турция), замещением центральных ионов водорода на ион меди(II) при взаимодействии фталоцианина с безводным хлоридом меди в н-гексаноле по схеме 20:



**Рис. 20.** Схема синтеза производных тетразамещённых фталоцианинатов меди с алкилтио- и алкоксизаместителями.

Используемые заместители при синтезе комплексов - производных фталоцианина

Условное обозначение комплекса	Структурная формула заместителя
$\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$	
$\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$	
$\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$	
$\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$	

Полученные комплексы  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{H}_2\text{Pc-пу}$ ,  $\text{CuPc-пу}$ ,  $\text{CoPc-пу}$  являются новыми и ранее не были охарактеризованы.

***Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis(н-октилокси)фталоцианината меди (II)  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$***

Ранее полученный фталоцианин  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  (20 мг, 0,02 ммоль) кипятили с обратным холодильником в безводном н-гексаноле (2 мл) и безводным  $\text{CuCl}_2$  (5,4 мг, 0,04 ммоль) в течение 2 часов. Затем реакционную смесь выливали в этанол, фильтровали. Продукт очищали на хроматографической колонке, используя в качестве элюента смесь дихлорметан:этанол (50:1). Выход  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  94%.

***Идентификация***

ИК-спектроскопия [ $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3078 (аром. C–H), 2918-2850  $\nu$ (алифатич. C–H), 1609  $\nu$ (C=C), 1508, 1487, 1464, 1389, 1344, 1259, 1241, 1095 (C–O–C).

УФ-видимая спектроскопия: ДМФА,  $1 \cdot 10^{-5}$  М, [ $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 340 (5,17), 612 (4,86), 677 (5,48).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), [m/z]: вычислено для  $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{CuN}_8\text{O}_4$  1088,94, найдено 1090,09 [M]<sup>+</sup>.

Элементный анализ рассчитано для  $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{CuN}_8\text{O}_4$ , (мас. %): C 70,59, H 7,40, N 10,29; найдено: C 70,53, H 7,73, N 9,79.

***Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетраakis(н-октилокси)фталоцианината меди (II)  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$***

Фталоцианин  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  (29,4 мг, 0,02 ммоль) кипятили с обратным холодильником в безводном н-гексаноле (2 мл) и безводным  $\text{CuCl}_2$  (5,4 мг, 0,04 ммоль) в течение 2 часов. Затем реакционную смесь выливали в этанол, фильт-

ровали. Продукт очищали на хроматографической колонке, используя в качестве элюента смесь дихлорметан:этанол (50:1). Выход  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  91%.

#### *Идентификация*

ИК-спектроскопия [ $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3059 (аром. С–Н), 2922–2862  $\nu$ (алифатич. С–Н), 1594  $\nu$ (C=C), 1570, 1498, 1465, 1391, 1312, 1262, 1232, 1150, 1109 (C–O–C).

УФ-видимая спектроскопия: ДМФА,  $1 \cdot 10^{-5}$  М, [ $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 342 (5,30), 611 (5,00), 677 (5,60).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), [m/z]: вычислено для  $\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{CuN}_8\text{O}_4$  1537,80, найдено 1537,88 [M]<sup>+</sup>.

Элементный анализ рассчитано для  $\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{CuN}_8\text{O}_4$ , (мас.%): С 74,98, Н 9,44, N 7,29; найдено: С 74,80, Н 8,77, N 6,93.

#### ***Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис(н-октилтио)фталоцианината меди (II) $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$***

Фталоцианин  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  (22 мг, 0,02 ммоль) кипятили с обратным холодильником в безводном н-гексаноле (2 мл) и безводным  $\text{CuCl}_2$  (5,4 мг, 0,04 ммоль) в течение 2 часов. Затем реакционную смесь выливали в этанол, фильтровали. Продукт очищали на хроматографической колонке, используя в качестве элюента смесь дихлорметан:этанол (50:1). Выход  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  98%.

#### *Идентификация*

ИК-спектроскопия [ $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3066 (аром. С–Н), 2953–2852  $\nu$ (алифатич. С–Н), 1601  $\nu$ (C=C), 1507, 1442, 1388, 1340, 1310, 1260, 1197, 1143, 1102, 1070, 1086 (C–S–C).

УФ-видимая спектроскопия: ДМФА,  $1 \cdot 10^{-5}$  М, [ $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 343 (5,07), 628 (4,98), 694 (5,42).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), [m/z]: вычислено для  $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{CuN}_8\text{S}_4$  1153,53 найдено 1153,53 [M]<sup>+</sup>.

Элементный анализ рассчитано  $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{CuN}_8\text{S}_4$ , (мас.%): С 66,66, Н 6,99, N 9,72; найдено: С 66,14, Н 7,18, N 8,82.

***Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис(н-гексадецилтио)фталоцианината меди (II)  $CuPc(SC_{16}H_{33})_4$***

Фталоцианин  $H_2Pc(SC_{16}H_{33})_4$  (30,8 мг, 0,02 ммоль) кипятили с обратным холодильником в безводном н-гексаноле (2 мл) и безводным  $CuCl_2$  (5,4 мг, 0,04 ммоль) в течение 2 часов. Затем реакционную смесь выливали в этанол, фильтровали. Продукт очищали на хроматографической колонке, используя в качестве элюента смесь дихлорметан:этанол (50:1). Выход  $CuPc(SC_{16}H_{33})_4$  90%.

***Идентификация***

ИК-спектроскопия [ $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ]: 3066 (аром. C–H), 2917-2850  $\nu$ (алифатич. C–H), 1602  $\nu$ (C=C), 1508, 1466, 1389, 1341, 1313, 1261, 1143, 1102, 1086 (C–S–C).

УФ-видимая спектроскопия: ДМФА,  $1 \cdot 10^{-5}$  М, [ $\lambda_{max}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 349 (5,06), 622 (4,79), 689 (5,45).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), [m/z]: вычислено для  $C_{96}H_{144}CuN_8S_4$  1562,06, найдено 1602,50 [M]<sup>+</sup>.

Элементный анализ: рассчитано  $C_{96}H_{144}CuN_8S_4$ , (мас. %): C 74,98, H 9,44, N 7,29; найдено: C 74,80, H 8,77, N 6,93.

***Синтез 2,3,9,10,16,17-гексакис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси) фталоцианин ( $H_2Pc$ -ру)***

2,3,9,10,16,17-гексакис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси) фталоцианиат цинка (50 мг, 0,026 ммоль)  $ZnPc$ -ру, полученный сотрудниками Технологического университета (г. Гебзе, Турция), был растворён в 1 мл пиридина. Сушку пиридина осуществляли по методике [216] над едким натром с последующей перегонкой, фракцию собирали при 114-116°C. К смеси добавляли избыток соли гидрохлорида пиридина (190 мг, 1,64 ммоль) и нагревали при 120°C в течение 20 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный зелёный продукт осаждали и собирали фильтрованием. Для удаления неорганических примесей продукт отделяли на воронке, растворяя в дихлорметане, фильтровали и концентрировали. Продукт очищали на хроматографической колонке, используя в качестве элюента смесь дихлорметан:этанол (50:1). Выход  $H_2Pc$ -ру 85%.

*Идентификация*

ИК-спектроскопия [ $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3291  $\nu(\text{N-H})$ , 3053 (аром.  $\text{C-H}$ ), 2923-2855  $\nu(\text{алифатич. C-H})$ , 1595  $\nu(\text{Ar=C-N})$ , 1243  $\delta(\text{C-O-C})$ , 1107  $\delta(-\text{OCH}_3)$ ;

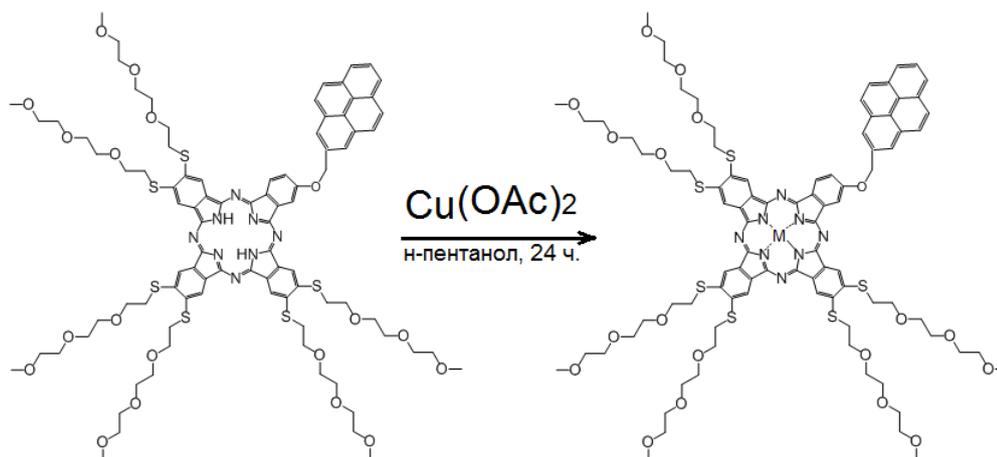
УФ-видимая спектроскопия: ДМФА,  $1 \cdot 10^{-5}$  М, [ $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ )]: 728 (4,96), 699 (4,94), 666 (4,59), 634 (4,43), 345 (4,83);

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{91}\text{H}_{112}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{S}_6$ , (мас. %): С 60,24, Н 6,22, N 6,18; найдено: С 60,58, Н 6,33, N 5,96;

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), [ $m/z$ ]: Рассчитано 1814,29; найдено 1814,0  $[\text{M}]^+$ .

***Синтез 2,3,9,10,16,17-гексакис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси) фталоцианината меди (II) (CuPc-пу)***

Несимметрично замещённый комплекс фталоцианината меди (II) был получен по схеме, показанной ниже:



**Рис. 21.** Схема синтеза несимметрично замещённого фталоцианината меди CuPc-пу.

Смесь  $\text{H}_2\text{Pc-пу}$  (36,3 мг, 0,02 ммоль) и кристаллогидрата меди  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7,7 мг, 0,04 ммоль) перемешивали в сухом н-пентаноле (5 мл) в течение 24 часов в атмосфере аргона. Продукт очищали на хроматографической колонке, используя в качестве элюента смесь дихлорметан:этанол (25:1). Выход CuPc-пу составил 90%.

*Идентификация*

ИК-спектроскопия [ $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3294  $\nu(\text{N-H})$ , 3027 (аром.  $\text{C-H}$ ), 2922-2855  $\nu(\text{алифатич. C-H})$ , 1595  $\nu(\text{Ar=C-N})$ , 1243  $\delta(\text{C-O-C})$ , 1086  $\delta(-\text{OCH}_3)$ ;

УФ-видимая спектроскопия: ДМФА,  $1 \cdot 10^{-5}$  М, [ $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ )]: 708 (4,92), 643 (4,40), 346 (4,63);

Элементный анализ: рассчитано для  $C_{91}H_{110}N_8O_{19}S_6Cu$ , (мас. %): С 58,27, Н 5,91, N 5,97; найдено: С 58,57, Н 6,12, N 5,71;

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), [m/z]: Рассчитано 1875,8; найдено 1876,5 [M]<sup>+</sup>.

***Синтез 2,3,9,10,16,17-гексакис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси)фталоцианината кобальта (II) (CoPc-пу)***

Смесь, состоящую из  $H_2Pc$ -пу (36,3 мг, 0,002 ммоль) и кристаллогидрата кобальта  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (10 мг, 0,04 ммоль), перемешивали в сухом н-пентаноле (5 мл) в течение 24 часов в атмосфере аргона. Продукт очищали на хроматографической колонке, используя в качестве элюента смесь дихлорметан:этанол (25:1). Выход  $CoPc$ -пу составил 92%.

***Идентификация***

ИК-спектроскопия [ $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ]: 3291  $\nu(N-H)$ , 3043 (аром. C-H), 2953-2853  $\nu$ (алифатич. C-H), 1597  $\nu(Ar-C=N)$ , 1235  $\delta$  (C-O-C), 1102  $\delta(-OCH_3)$ ;

УФ-видимая спектроскопия: ДМФА,  $1 \cdot 10^{-5}$  М, [ $\lambda_{max}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 695 (4,68), 625 (4,17), 332 (4,62);

Элементный анализ: рассчитано для  $C_{91}H_{110}N_8O_{19}S_6Co$ , (мас. %): С 58,41, Н 5,92, N 5,99; найдено: С 58,77, Н 6,09, N 5,73;

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), [m/z]: Рассчит. 1871,2, найдено 1872,4 [M+H]<sup>+</sup>.

### **2.3 Получение гибридных углеродных материалов с комплексами фталоцианина**

Для получения гибридных материалов были использованы коммерчески доступные одностенные углеродные нанотрубки SWCNT (Sigma Aldrich) диаметром от 0,7 до 1,4 нм и восстановленный оксид графена (фирма Zerre Chemistry and Materials Company (Турция)). Площадь удельной поверхности rGO, оцененная по методу БЭТ, составляла 565 м<sup>2</sup>/г; соотношение С:О в rGO было определено с помощью SEM-EDX (Philips XL 30 SFEG) и составляло 4,77. Количество слоёв в rGO, определённых с помощью атомной силовой и просвечивающей электронной микроскопии составило 4-7 листов, а размеры листов rGO составляли приблизительно 5 мкм.

### Синтез SWCNT–N3 и rGO–N3

Для ковалентной функционализации поверхность углеродных материалов (SWCNT и rGO) была предварительно модифицирована азидными группами по методике, описанной в литературе [174] (рис. 22). Для этого 250 мг (3,84 ммоль) азид натрия и 165 мг (1,01 ммоль) монохлорида йода растворяли в 25 мл ацетонитрила в атмосфере азота. Смесь перемешивали в течение 15 минут при 0°C, при этом постепенно добавляли 20 мг SWCNT или rGO. Смесь перемешивали в течение 24 часов, затем отфильтровывали. Твёрдый продукт промывали смесью ДМФА и этанола и высушивали под вакуумом.

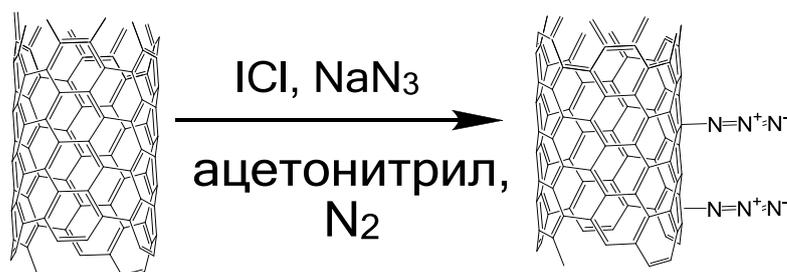


Рис. 22. Схема модифицирования поверхности SWCNT азидными группами.

### Получение гибридных материалов методом ковалентной функционализации с фталоцианинатом цинка $ZnPc(O-gly)_2$

Раствор 17 мг (0,01 ммоль) фталоцианината цинка  $ZnPc(O-gly)_2$  в 2 мл ДМФА добавляли по каплям к суспензии SWCNT–N3 (или rGO–N3) в ДМФА (5 мг в 2 мл ДМФА) (рис. 23). Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 60 минут, после чего добавляли в качестве катализатора твёрдый  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и L-аскорбат натрия в количестве 1 и 5 мол. % соответственно. Данную смесь подвергали микроволновой обработке (400 Вт) в течение 2 часов при температуре 60°C.

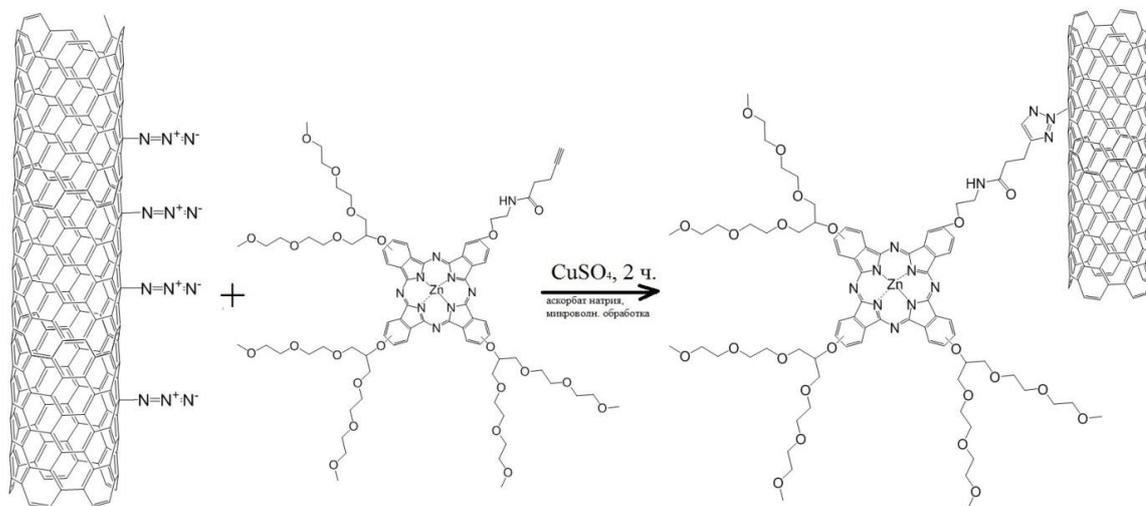


Рис. 23. Схема ковалентной функционализации поверхности SWCNT молекулами  $ZnPc(O-gly)_2$ .

Полученные твёрдые продукты SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov (рис. 23), а также rGO–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov многократно центрифугировали, промывали в воде, затем в этаноле и дихлорметане и высушивали под вакуумом.

#### *Идентификация*

В ИК-спектре исходного комплекса ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> наблюдались полосы при 3281, 3259 и 1652 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям NH, CH и C=O- связей, а в спектре углеродных материалов идентифицированы полосы, относящиеся к колебаниям азидных групп при 2100 см<sup>-1</sup>. После ковалентной функционализации в ИК-спектрах гибридных материалов указанные полосы не наблюдаются, однако появляется полоса в области 3250 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям C–H-связи триазольного кольца.

SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov. ИК-спектроскопия [ $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>]: 3281  $\nu$ (N–H), 3250  $\nu$ (C–H) (триазольное кольцо), 3070  $\nu$ (C–H) (аром.), 2973–2863  $\nu$ (C–H) (алифатич.), 1650  $\nu$ (C=O), 1576  $\nu$ (C=C), 1472  $\nu$ (N–H), 1337  $\delta$ (C–H) (алифатич.), 1228  $\nu$ (C–H) (аром.), 1089  $\delta$ (C–O–C).

rGO–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov. ИК-спектроскопия [ $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>]: 3305  $\nu$ (N–H), 3283  $\nu$ (C–H) (триазольное кольцо), 3070  $\nu$ (C–H) (аром.), 2975–2862  $\nu$ (C–H) (алифатич.), 1645  $\nu$ (C=O), 1580  $\nu$ (C=C), 1486  $\nu$ (N–H), 1348  $\nu$ (C–H) (алифатич.), 1240  $\delta$ (C–H) (аром.), 1079  $\delta$ (C–O–C).

#### ***Получение гибридных материалов методом нековалентной функционализации с фталоцианинатом цинка ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>***

Нековалентная функционализация SWCNT–N3 и rGO–N3 проводилась по методике, описанной выше, но без использования микроволновой обработки и катализатора. Раствор 17 мг (0,01 ммоль) фталоцианината цинка ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> в 2 мл ДМФА добавляли по каплям к суспензии SWCNT–N3 (или rGO–N3) в ДМФА (5 мг в 2 мл ДМФА). Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 60 минут. Полученные твёрдые продукты SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov (rGO–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov) многократно центрифугировали, промывали в воде, затем в этаноле и дихлорметане и высушивали под вакуумом.

#### ***Получение гибридных материалов методом нековалентной функционализации с комплексами фталоцианина CuPc-ру, CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub> и CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> и ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>***

Раствор 19 мг (0,01 ммоль) CuPc-ру в 2 мл ДМФА добавляли по каплям к суспензии 5 мг SWCNT и 2 мл ДМФА. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 60 минут. Полученные твёрдые продукты – гибридные материалы (SWCNT/CuPc-ру) – многократно центрифугировали, промывали в ДМФА, затем в этаноле и дихлорметане и высу-

шивали под вакуумом. Гибридные материалы SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> были получены по аналогичной методике.

#### 2.4 Получение композитных материалов MPc/SWCNT

Для синтеза композитных углеродных материалов за основу была взята методика, описанная в [212]. Композитные материалы MPc-*py*/SWCNT-*x*% (M=Cu, Co, 2H, *x* – массовая доля SWCNT в композите) были получены добавлением при перемешивании небольших количеств углеродных нанотрубок (от 0,1 до 1 мас.%) к раствору комплекса фталоцианината (2 мг) в дихлорметане (0,2 мл). Для гомогенизации смеси полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение одного часа. Далее смесь нагревали до 40°C до полного испарения растворителя.

#### 2.5 Получение тонких слоёв исследуемых материалов

Тонкие слои фталоцианиновых комплексов, гибридных и композитных материалов были получены *методом центрифугирования (spin-coating)*. Для этого аликвоту (15 мкл) суспензии/раствора (1 мг вещества в 400 мкл дихлорметана) наносили на подложку, вращающуюся со скоростью 2500 об/мин. Вращение прекращали после полного испарения растворителя. Непосредственно перед экспериментом подложки промывались концентрированной серной кислотой, затем обрабатывались ультразвуком в течение 30 минут. В качестве подложек использованы пластины из кварца, кремния, а также стеклянные подложки с нанесёнными встречно-штыревыми электродами из платины (DropSens).

Плётки 2,9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианината цинка(II) были получены *методом физического осаждения из газовой фазы (PVD)* на установке ВУП-5М. Источником паров являлась эффузионная ячейка Кнудсена, изготовленная из молибдена; температура испарителя составляла 400°C, которая задавалась с помощью терморегулятора Термодат-13-1 и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Напыление проводили в вакууме при давлении  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр в течение 45 минут.

Осаждение покрытий проводили в следующем порядке:

1. загрузка комплекса в ячейку Кнудсена (3 мг) и установка подложки;
2. вакуумирование реакционной камеры до давления  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр;
3. нагрев испарителя до необходимой температуры;
4. проведение процесса осаждения (45 минут).

## 2.6 Методы идентификации соединений

Идентификацию синтезированных комплексов проводили с использованием методов химического анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Элементный анализ синтезированных комплексов фталоцианинатов проводили на содержание атомов С, Н, N. Представленные данные анализов – среднее арифметическое значение двух-трёх аппаратных определений. Аппаратная ошибка составляет менее 1 %. Анализ проводили на анализаторе Thermo Finnigan Flash 1112 (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA).

ИК-спектроскопия. ИК-спектры синтезированных комплексов фталоцианина в области 4000–375 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr регистрировались на приборе FT-IR Scimitar FTS 2000 с разрешением 1 см<sup>-1</sup>.

УФ-видимая спектроскопия растворов (10<sup>-5</sup> моль/л) фталоцианинатов были зарегистрированы на сканирующих спектрофотометрах Shimadzu UV-VIS-3101PC и Shimadzu UV-VIS-2101 в области 300-1100 нм при комнатной температуре.

Масс-спектрометрические измерения были проведены методом масс-спектрометрии MALDI TOF на приборе Bruker Daltonics micrOTOF (Bremen, Germany) с использованием в качестве MALDI-матрицы 2,3-дигидроксibenзойной кислоты.

## 2.7 Методы исследования комплексов фталоцианина, композитных и гибридных материалов, их плёнок и растворов

### Спектральные методы исследования

Спектральные исследования проводились в лабораториях ИНХ СО РАН. Электронные спектры поглощения растворов (10<sup>-6</sup> моль/л) и плёнок фталоцианинатов были зарегистрированы на сканирующих спектрофотометрах Shimadzu UV-VIS-3101PC и Shimadzu UV-VIS-2101 в области 300-1100 нм при комнатной температуре. ИК-спектры были зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре Vertex 80 в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup>.

KР-спектры были зарегистрированы на приборе Triplemate, SPEX, снабжённом CCD детектором и микроскопом для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния с возбуждением лазерной линии 488 нм аргонового лазера. Ориентацию молекул в плёнках определяли методом комбинационного рассеяния света по разработанным ранее методикам [11, 217, 218].

Толщина осаждённых плёнок *d* измерялась с помощью спектральной эллипсометрии (спектральный эллипсометр Woollam M-2000 VTM). При проведении измерений регистри-

ровались два эллипсометрических параметра  $\Psi$  и  $\Delta$  в диапазоне длин волн 350-1000 нм (с использованием принципа поворотного анализатора). Величина  $\Psi$  определяется через соотношение амплитуд  $\text{tg}(\psi) = A_p/A_s$ , величина  $\Delta$  - фазовым сдвигом ( $\Delta = \varphi_p - \varphi_s$ ) между р- и s- компонентами поляризованного света. Оптические параметры исследуемой системы – толщина (d), показатель преломления (n) и коэффициент поглощения (k) рассчитывались путём решения обратной эллипсометрической задачи (уравнение 1):

$$\text{tg}(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (1)$$

где  $r_p$  и  $r_s$  - коэффициенты отражения Френеля для р- и s- компонент отражённого света исследуемой системы [219]. Дальнейший расчёт производился подбором решений уравнений Френеля для поиска значений n и d и получения максимальной сходимости экспериментальных и теоретических значений  $\Psi$  и  $\Delta$  по методу наименьших квадратов.

Коммерческое программное обеспечение WVASE321 было предоставлено J.A. Woollam Co., Inc. для выполнения этой задачи [220]. Теоретический подход к экспериментальным спектрам  $\psi$  и  $\Delta$  проводился путём применения двухслойной модели, состоящей из органического слоя и стекла БК7. Средняя толщина осаждённых слоёв исследуемых гибридных материалов составляла  $150 \pm 20$  нм, а плёнок фталоцианинатов варьировалась в интервале от 50 до 75 нм.

#### Микроскопические методы исследования

Морфологию поверхности плёнок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на FEI-nova nanosem 200 при 5 кВ, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на JEM-2010 при 200 кВ, атомной силовой микроскопии (АСМ) Nanoscope IIIa (Digital Instruments, Plainview, USA). Текстуру плёнок жидкокристаллических соединений исследовали методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) с помощью Leitz Wetzler Orthoplan, нагревание образцов проводили на столике Linkam TMS 93, температуру регулировали с помощью контроллера Linkam LNP. Эксперименты были проведены совместно с к.х.н. Е.В. Максимовским (ИНХ СО РАН).

#### Кристаллохимические методы исследования соединений

Для рентгенофазового анализа образцы фталоцианинатов готовились в виде тонкого слоя на поверхности стеклянной кюветы. Дифрактограммы образцов были получены на

дифрактометре Shimadzu XRD-7000,  $\text{CuK}\alpha$ , 40кВ, 30мА, в геометрии Брэгга-Брентано,  $\theta$ - $\theta$  гониометр,  $R = 200$  мм, шаг сканирования  $0,03^\circ$ , сцинтилляционный детектор) в интервале  $2,5 \div 40^\circ 2\theta$  при комнатной температуре. В качестве внешнего эталона использован образец поликристаллического кремния ( $a = 5,4309 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ). Обработка полученных дифрактограмм проводилась в пакете программ Origin 9.

Исследование плёнок проводили по схеме скользящего пучка с использованием плоского 2D-детектора (2D Grazing Incidence X-Ray Diffraction, далее 2D GIXD) на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker DUO ( $\text{CuK}\alpha$ , 45 кВ, 0,64 мА, микрофокусная трубка Incoates  $\text{I}\mu\text{Cu}$ , диаметр коллиматора 0,6 мм, разрешение CCD детектора  $1024 \times 1024$ , размер пикселя 60 мкм) при комнатной температуре. Образцы фиксировались в специальном держателе, позволяющем устанавливать его на стандартной головке гониометра. Подробно методика описана в работе [221]. Угол между первичным пучком и поверхностью образца варьировали в интервале от 0 до  $0,2^\circ$ . Расстояние между образцом и детектором составляло 80 мм. РФА плёнок фталоцианинатов был проведен совместно с д.ф.-м.н. С.А. Громиловым и асп. А.С. Сухих (ИНХ СО РАН).

#### Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ фталоцианиновых комплексов и их гибридных материалов проводили с использованием термовесов Mettler Toledo StarThermal Analysis System при скорости нагрева  $10^\circ/\text{мин}$  и скорости потока азота  $50 \text{ мл/мин}$ . Масса навески составляла от 5 до 10 мг. Эксперименты были проведены совместно с к.х.н. П.Е. Плюсниным (ИНХ СО РАН).

#### Калориметрический анализ

Фазовые переходы ЖК-фталоцианиновых комплексов были исследованы с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Mettler Toledo StarThermal Analysis System/DSC 822 со скоростью нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ . В качестве калибровки использовали образец индия (3 мг).

#### Электрическая проводимость плёнок

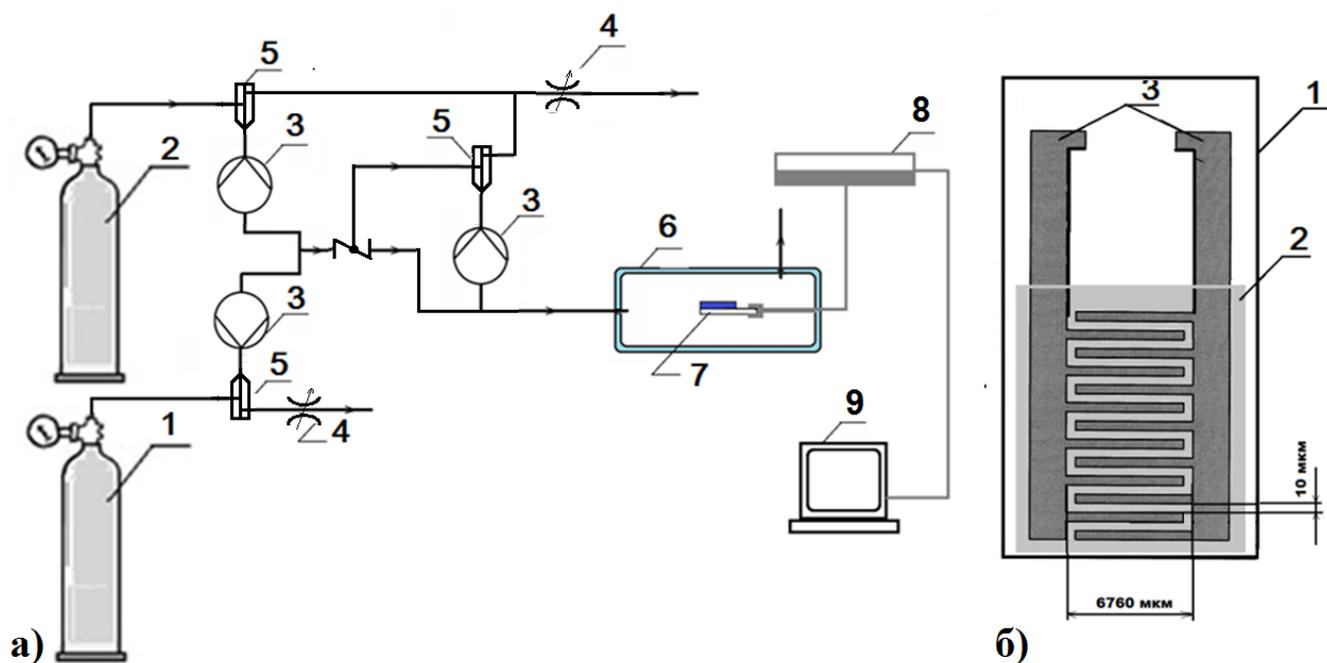
Электропроводность плёнок измерялась с использованием электрометра Keithley (модель 236) с источником постоянным тока при 10 В. Величина электрической проводимости ( $\sigma$ ) образцов рассчитывалась по уравнению 2:

$$\sigma = \frac{L}{Rwdm} \quad (2)$$

где  $1/R$  – тангенс угла наклона измеренных I-V-кривых (Ом),  $d$  – толщина плёнки (м),  $w$  – расстояние перекрытия между электродами ( $6,67 \cdot 10^{-3}$  м),  $m$  – количество электродов (250),  $L$  – расстояние между электродами ( $10^{-5}$  м).

#### Исследование адсорбционно-резистивных сенсорных свойств

Адсорбционно-резистивные сенсорные свойства тонких слоёв всех исследуемых фталоцианинатов, гибридных и композитных материалов были исследованы с помощью установки, схема которой представлена на рис. 24а. Измерение сенсорного отклика основывалось на регистрации электрического сопротивления сенсорных слоёв при изменении состава газовой смеси со временем. Слои наносили на стеклянную подложку с платиновыми встречно-штыревыми электродами с межэлектродным расстоянием 10 мкм (рис. 24б).



**Рис. 24.** Схема установки для измерения адсорбционно-резистивного сенсорного отклика (а): 1 – баллон с газом-аналитом (аммиаком), 2 – баллон с газом-разбавителем (воздухом), 3 – расходомер, 4 – дроссель, 5 – дозатор, 6 – ячейка, 7 – подложка с сенсорной плёнкой (рис. 24б), 8 – электрометр, 9 – компьютер. Схема подложки (б): 1 – стеклянная основа, 2 – нанесённый чувствительный слой, 3 – платиновые встречно-штыревые электроды.

Подложка  $\underline{7}$  с нанесённой плёнкой помещалась в ячейку  $\underline{6}$  с внутренним объёмом  $5 \text{ см}^3$ . Измерение сопротивления осуществлялось электрометром  $\underline{8}$ , а значения фиксировались в компьютере  $\underline{9}$ . В течение 30 минут осуществлялась продувка ячейки газом-носителем воздухом при постоянном потоке 300 мл/мин. Затем проводился напуск аммиака

из баллона 1 в общий поток газа-носителя 2. Концентрация аммиака в конечной газовой смеси контролировалась с помощью расходомеров 3, включённых в автоматизированную систему подачи газов. В течение всего времени проведения эксперимента осуществлялась непрерывная регистрация тока, проходящего через плёнку при постоянном напряжении 10 В, подаваемом на контакты электродов с фиксированной частотой развёртки. В зависимости от проводимого эксперимента сенсорный отклик регистрировался в двух различных режимах – динамическом и статическом. В случае динамического режима смесь газа-носителя и аммиака подавалась в ячейку в течение 30 секунд при общей скорости потока 300 мл/мин, на 31-й секунде производилась продувка ячейки чистым газом-носителем. Подача новой порции аммиака производилась только после того, как сопротивление плёнки возвращалось к исходному значению. При статическом режиме смесь газа-носителя и аммиака известной концентрации пропусклась в течение 30 секунд через ячейку при общей скорости потока 300 мл/мин, после чего подача аммиака и газа-носителя прекращалась. Ячейка оставалась наполненной смесью аммиака с газом-носителем. После того, как сопротивление плёнки достигало стационарного значения, осуществлялась продувка ячейки газом-носителем до полного удаления аммиака, о чём свидетельствовало возвращение сопротивления плёнки к исходному значению. Далее подавалась новая порция аммиака и происходила регистрация следующего сенсорного отклика. В качестве газа носителя использовался воздух.

Погрешности, показанные на графиках, оценивались с учетом измерений 5 различных образцов плёнок каждого соединения. Следует отметить, что для серии проводимых параллельных измерений толщина плёнок строго контролировалась. Для получения плёнок одинаковой толщины задавались следующие фиксированные параметры: концентрация растворов (5 мг/мл), объем раствора (15 мкл), скорость вращения подложки (2500 об/мин) и время вращения (60 с). Разница в толщине различных образцов одного и того же производного фталоцианината составляла не более 3 нм.

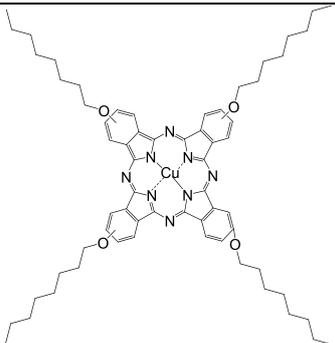
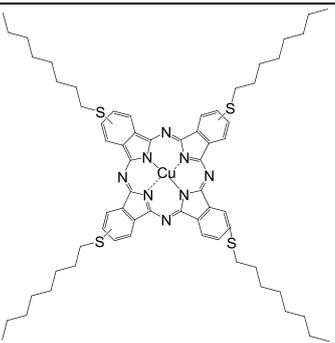
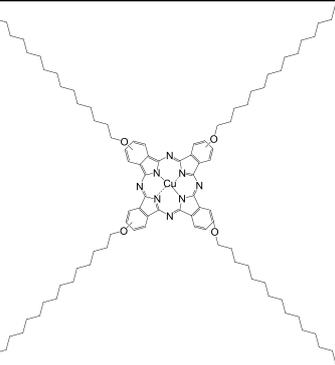
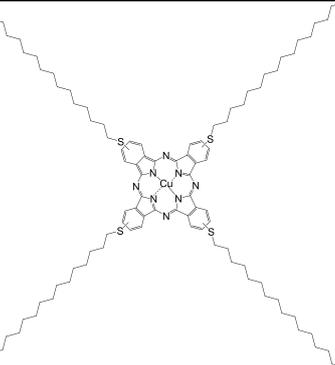
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

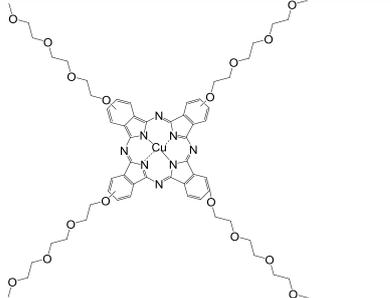
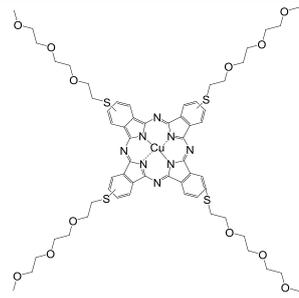
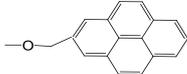
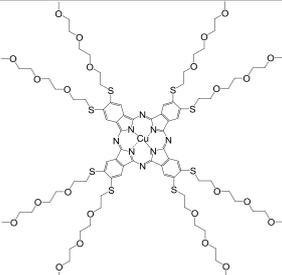
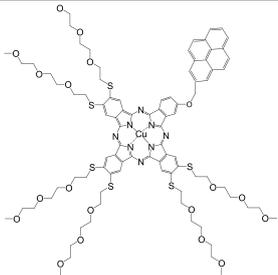
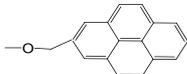
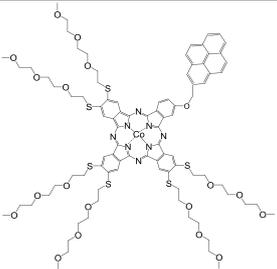
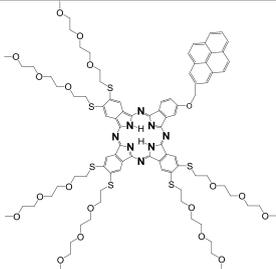
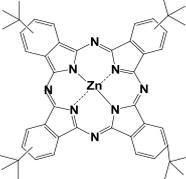
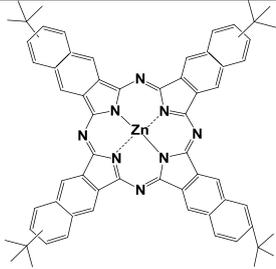
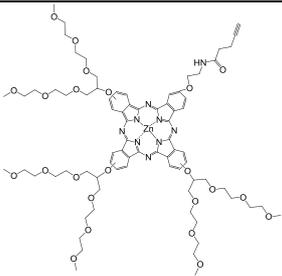
## Объекты исследования

В табл. 7 представлены структурные формулы и условные обозначения фталоцианинатов, которые были исследованы в данной работе. Выбор соединений определялся, прежде всего, целью и задачами исследования, среди которых было получение и характеристика тетразамещённых фталоцианинатов меди, обладающих мезогенными свойствами, исследование структурных особенностей их тонких плёнок, а также изучение их адсорбционно-резистивных свойств на аммиак. На основе комплексов фталоцианина были получены гибридные материалы с одностенными углеродными нанотрубками и восстановленным оксидом графена.

Таблица 7

Структурные формулы и обозначения фталоцианинатов, которые были получены и исследованы в данной работе

Заместитель	Структурная формула комплекса	
$-\text{OC}_8\text{H}_{17}$  $-\text{SC}_8\text{H}_{17}$		
Номер и условное обозначение комплекса	1. $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$	2. $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$
$-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$  $-\text{SC}_{16}\text{H}_{33}$		
Номер и условное обозначение комплекса	3. $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$	4. $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$

Заместитель	Структурная формула комплекса	
$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ $-\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$		
Номер и условное обозначение комплекса	<b>5. CuPc(O-gly)<sub>4</sub></b>	<b>6. CuPc(S-gly)<sub>4</sub></b>
$-\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ 		
Номер и условное обозначение комплекса	<b>7. CuPc(S-gly)<sub>8</sub></b>	<b>8. CuPc-py</b>
$-\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ 		
Номер и условное обозначение комплекса	<b>9. CoPc-py</b>	<b>10. H<sub>2</sub>Pc-py</b>
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$		
Номер и условное обозначение комплекса	<b>11. ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub></b>	<b>12. ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub></b>
		
Номер и условное обозначение комплекса	<b>13. ZnPc(Ogly)<sub>6</sub></b>	

### 3.1 Характеризация и сенсорные свойства полученных комплексов фталоцианина

#### 3.1.1 Исследование ЖК-свойств фталоцианинатов меди с алкильными и этиленгликолевыми заместителями и структурных особенностей их плёнок

##### *Исследование жидкокристаллических свойств комплексов*

Жидкокристаллические свойства производных фталоцианинатов меди 1-6 (табл. 7) изучались с помощью поляризационной оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа [222]. Температуры разложения соединений определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГ) со скоростью нагрева 10 °/мин в атмосфере азота. Для тетразамещённых соединений  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ , заместители которых содержат алкокси-группы, значения потери массы наблюдались при 320, 300 и 350°C соответственно, в то время как тетразамещённые производные фталоцианината меди с гетероатомом серы  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  разлагаются при более низких температурах: 250, 270 и 250°C соответственно. Данная закономерность согласуется с литературными данными [33-35]. Также известно [20], что при увеличении числа алкильных заместителей в ЖК-комплексах МРс температура их разложения увеличивается. В данном случае наблюдается та же закономерность: если для тетразамещённого  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$   $T_{\text{разл}} = 250^\circ\text{C}$ , то для несимметрично замещённого  $\text{CuPc}$ -ру  $T_{\text{разл}} = 300^\circ\text{C}$ , а для октазамещённого  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$  температура разложения увеличивается до 350°C.

Измерения методом ДСК проводились в циклах нагрева (от минус 30 до 250°C при скорости нагрева 10 °/мин) и охлаждения (от 250 до минус 30°C при скорости охлаждения 10 °/мин). Для примера на рис. 25 представлены кривые ДСК для  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  (а) и  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  (б). Температуры и величины энтальпии фазовых переходов производных фталоцианинатов меди приведены в табл. 8.

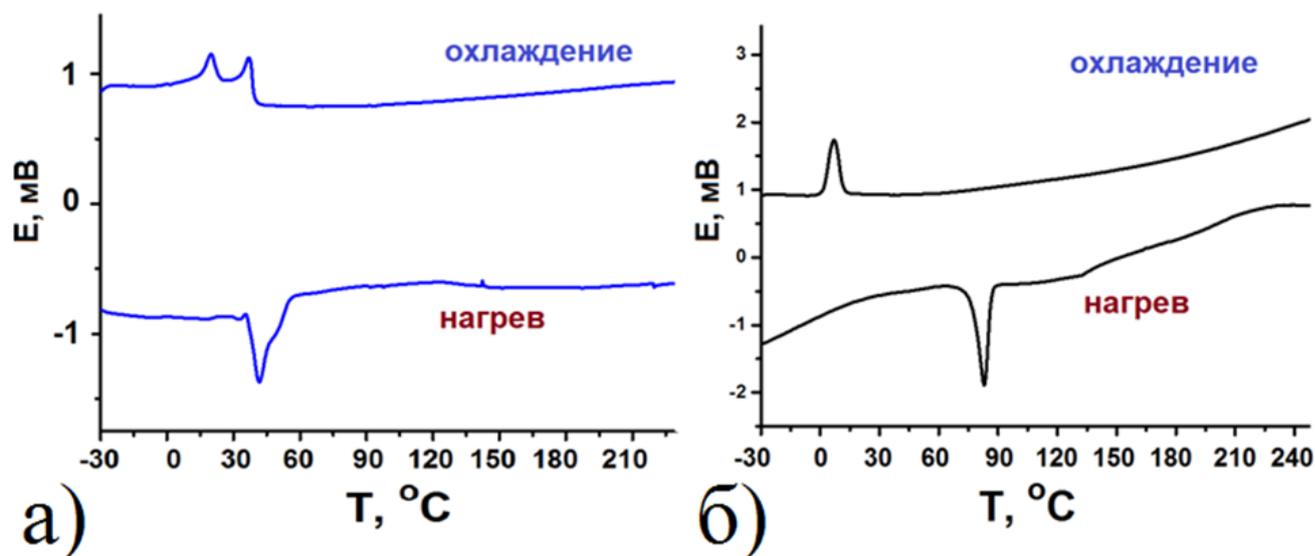


Рис. 25. Кривые ДСК для первого цикла нагрева/охлаждения  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  (а) и  $\text{CuPc}(\text{O-gly})_4$  (б) со скоростью 10 °/мин.

Анализ кривых ДСК показал, что комплексы  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , а также  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  при комнатной температуре являются кристаллическими. Так, фазовый переход из кристаллической в жидкокристаллическую фазу (**К**→**М**) соединения  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  происходит при 41,8°С (рис. 25а «нагрев»). Фотографии  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , полученные методом ПОМ при 42°С, подтверждают образование ЖК-фазы (табл. 8): наблюдается характерная текстура, возникающая за счёт двулучепреломления падающего поляризованного света в колончатых дискотических мезофазах при планарном упорядочении стопок молекул МРс. В цикле охлаждения данного соединения на кривой ДСК (рис. 25а «охлаждение») наблюдается два пика при 37 и 19,9°С, соответствующие переходу из мезофазы в кристаллическую фазу (**М**→**К**) и полиморфному переходу кристалл-кристалл.

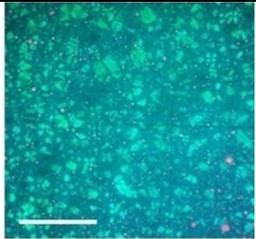
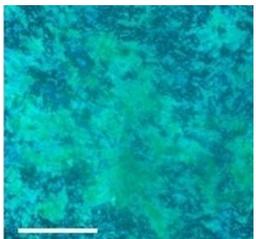
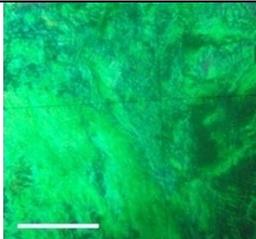
Наличие серы в качестве атома, соединяющего заместитель с макроциклом в комплексах фталоцианина (гетероатом), как правило, снижает температуру фазового перехода комплексов МРс из мезофазы в кристаллическую фазу (**М**→**К**) [19, 35, 36]. Так, если в цикле охлаждения  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  фазовый переход **М**→**К** наблюдается при 37,0°С (табл. 8), то для его серосодержащего аналога  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  переход **М**→**К** происходит при более низкой температуре равной 34,1°С. Подобная закономерность наблюдается и для других комплексов: для  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  в цикле нагрева фазовый переход **К**→**М** наблюдается при 57,6°С, а в цикле охлаждения переход **М**→**К** происходит при температуре 70,6°С; то для серосодержащего аналога  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  температура перехода **К**→**М** составляет 53,4°С, а при охлаждении переход **М**→**К** в исследуемом температурном ин-

тервале и вовсе не фиксируется, что свидетельствует о том, что комплекс остаётся в мезофазе до минус 30°C. Для  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$  (рис. 25б) и  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$  фазовый переход из мезофазы в кристаллическую фазу наблюдается при 7,0 и минус 15°C соответственно, следовательно, при комнатной температуре указанные вещества являются жидкокристаллическими. Образование мезофазы всех указанных выше веществ подтверждается появлением характерной текстуры (табл. 8) при соответствующих температурах фазового перехода.

Для остальных комплексов  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc-py}$  при охлаждении не наблюдается эндотермических эффектов, относящихся к фазовому переходу  $\text{M} \rightarrow \text{K}$ , следовательно, указанные  $\text{CuPc}$ -производные образуют жидкокристаллическую фазу в широком температурном диапазоне от минус 30°C до температур их разложения. Образование мезофазы подтверждают фотографии ПОМ, на которых видна текстура, характерная для колончатых жидкокристаллических фаз (табл. 8).

Таблица 8

Температуры фазовых переходов и соответствующие значения энтальпий фазовых переходов, приведённые в квадратных скобках, для комплексов  $\text{CuPc}$ , определённые с помощью ДСК для первого цикла нагрева/охлаждения

Комплекс	T, °C [ $\Delta H$ , кДж/моль]	ПОМ-изображения плёнок МРс
$\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$	$\text{Cr}_L \xrightleftharpoons[70.6 [6.4]]{57.6 [-2.9]} \text{Col}_h \xrightarrow{> 320} \text{разл.}$	
$\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$	$\begin{array}{ccc} \text{Cr} & \xrightarrow{41.8 [-15.1]} & \text{Col}_h \xrightarrow{> 300} \text{разл.} \\ & \searrow 40.2 [-20.3] & \downarrow 37.0 [2.9] \\ & \text{Cr}_x & \xleftarrow{19.9 [3.8]} \text{Cr}_y \end{array}$	
$\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$	$\text{Cr} \xrightleftharpoons[-]{53.4 [-23.0]} \text{Col}_h \xrightarrow{> 250} \text{разл.}$	

Комплекс	T, °C [ΔH, кДж/моль]	ПОМ-изображения плёнок МРс
CuPc(SC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub>	$\text{Cr} \xrightleftharpoons[34.1 [48.0]]{51.0 [-72.0]} \text{Col}_h \xrightarrow{> 270} \text{разл.}$	
CuPc(O-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$\text{Cr} \xrightleftharpoons[7.0 [10.5]]{83.0 [-19.5]} \text{Col}_r \xrightarrow{> 350} \text{разл.}$	
CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$\text{Cr} \xrightleftharpoons[-]{58.1 [-27.79]} \text{Col}_h \xrightarrow{> 250} \text{разл.}$	
CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	$\text{Cr} \xrightleftharpoons[-15.0]{77.0} \text{Col}_h \xrightarrow{300} \text{разл.}$	
CuPc-py	$\text{Cr} \xrightleftharpoons{T < 25} \text{Col}_h \xrightarrow{> 300} \text{разл.}$	

Примечание: скорость нагрева и охлаждения составляла 10°/мин, Cr - кристаллическая фаза, Cr<sub>L</sub> - кристаллическая ламеллярная фаза, Col<sub>h</sub> - гексагональная колончатая мезофаза, Col<sub>r</sub> - прямоугольная колончатая фаза, дес. - разложение. Фотографии плёнок получены при помощи поляризационного микроскопа в перекрёстных положениях поляризатора и анализатора. Ширина метки на рис. - 100 мкм.

Идентификация типа мезофаз проводилась не только по текстурам ЖК-комплексов МРс, но и методом РФА. Образцы для РФА получали центрифугированием растворов соответствующих фталоцианинатов меди в дихлорметане на кварцевые подложки. Полученные плёнки нагревали до 150°С и затем медленно охлаждали до комнатной температуры. На рис. 26 приведены дифрактограммы изучаемых комплексов фталоцианина-

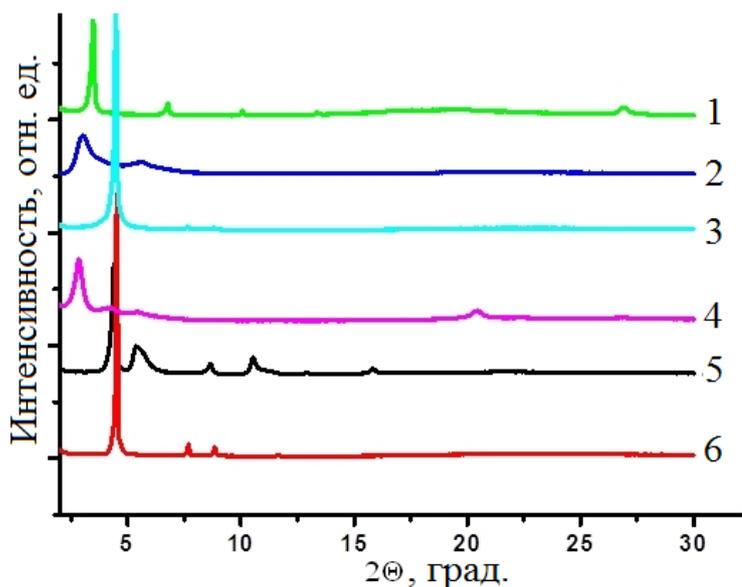
тов меди, данные РФА представлены в табл. 9. Для некоторых соединений были определены параметры ячейки.

Таблица 9

## Данные РФА для замещённых комплексов CuPc при комнатной температуре

Соединение	Эксп. расстояние d, Å	Теоретич. расстояние d, Å	Соотношение	Тип фазы и параметры решётки	Индексы Миллера
CuPc(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>	25,25	25,25	1	Cr <sub>L</sub>	(100)
	13,03	12,63	2		(200)
	8,77	8,42	3		(300)
	6,61	6,31	4		(400)
	5,19	5,05	5		(500)
	4,54 3,31				
CuPc(OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub>	29,04(оч широкая) 15,94(оч. широкая) 4,31			Аморф.	
CuPc(SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>	19,70	19,70	1	Col <sub>h</sub> a: 22,75	(100)
	11,56	11,37	√3		(110)
	9,99	9,85	√4		(200)
	7,82	7,44	√7		(210)
CuPc(SC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub>	30,87			Cr	
	20,72				
	16,35				
	4,34				
	3,97 3,33				
CuPc(O-gly) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	20,07	20,07		Col <sub>r</sub> a: 32,82 b: 25,37	(11)
	16,41	16,41			(20)
	10,20	10,05			(31)
	8,39	8,46			(03)
	6,85	6,89			(42)
	5,59	5,82			(52)
Соединение	Эксп. расстояние d, Å	Теоретич. расстояние d, Å	Соотношение	Тип фазы и параметры решётки	Индексы Миллера
CuPc(S-gly) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	19,52	19,52	1	Col <sub>h</sub> a: 22,54	(100)
	11,48	11,27	√3		(110)
	9,97	9,76	√4		(200)
	7,60	7,38	√7		(210)
	6,71	6,50	√9		(300)
CuPc-пу	21,02	21,02	1	Col <sub>h</sub>	100
	12,10	12,13	√3		110
	10,49	10,51	√4		200
	8,01	7,94	√7		210

Примечание: Cr: кристаллическая фаза, Cr<sub>L</sub>: кристаллическая ламеллярная фаза, Col<sub>h</sub>: гексагональная колончатая мезофаза, Col<sub>r</sub>: прямоугольная колончатая фаза



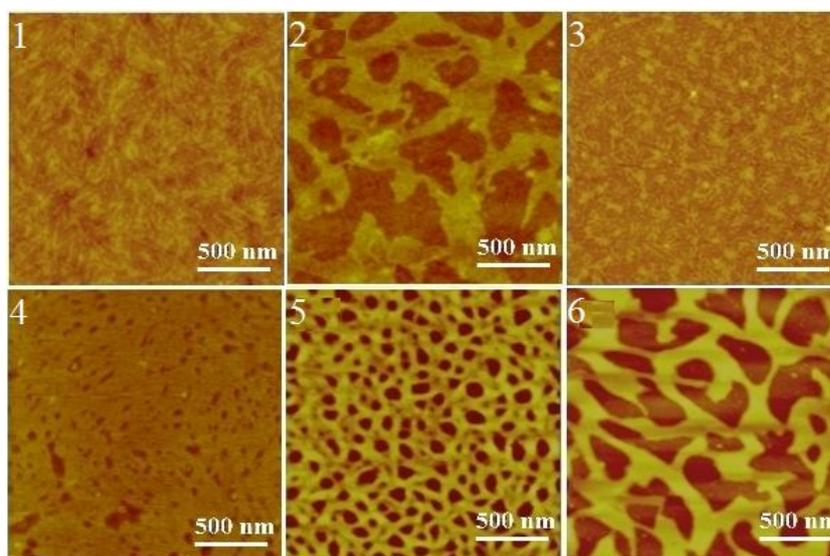
**Рис. 26.** Дифрактограммы 1 –  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ , 2 –  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ , 3 –  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , 4 –  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , 5 –  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ , 6 –  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$

На дифрактограмме  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  при комнатной температуре в области малых углов наблюдается пять отражений с соответствующими межплоскостными расстояниями 25,25, 13,03, 8,77, 6,61 и 5,19 Å, соотношения которых равны 1: 1/2: 1/3: 1/4: 1/5, что позволяет присвоить им индексы (001), (002), (003), (004) и (005). Данные результаты указывают на структуру с ламеллярным упорядочением [223]. На дифрактограмме комплекса  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  наблюдается два широких дифракционных пика, что указывает на низкую степень кристалличности данной плёнки. На дифрактограмме  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  наблюдается несколько дифракционных пиков, однако, отсутствие простых соотношений между соответствующими межплоскостными расстояниями не позволяет однозначно провести индентификацию. Можно лишь сказать, что плёнка  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  является кристаллической при комнатной температуре. На дифрактограмме плёнки  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$  присутствуют дифракционные пики, характерные для колончатой мезофазы замещённых фталоцианинатов [17]. Полученные результаты указывают на образование прямоугольной колончатой мезофазы  $\text{Col}_r$ .

РФА плёнок  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc-ru}$  показал наличие дифракционных пиков, характерных для гексагональной колончатой мезофазы замещённых фталоцианинатов, так как на дифрактограммах данных соединений при комнатной температуре в области малых углов наблюдаются рефлексы, которые соответствуют межплоскостным расстояниям в соотношениях 1 :  $1/\sqrt{3}$  :  $1/\sqrt{4}$  :  $1/\sqrt{7}$ . Для некоторых ЖК-кристаллов удалось определить параметры ячейки (см. табл.9).

*Исследование свойств плёнок ЖК-комплексов*

На рис. 27 показаны изображения поверхности плёнок фталоцианинатов меди, полученные методом АСМ [222]. Плёнки  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  имеют однородную поверхность, состоящую из удлиненных агрегатов, в то время как поверхность плёнок  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  является пористой и имеет волокнистую структуру. Наибольшую шероховатость имеют плёнки  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ , являющиеся жидкокристаллическими при комнатной температуре, их значения среднеквадратичной шероховатости составляют 0,54, 2,20, 2,15 и 2,16 нм соответственно. Для  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  – 0,49 нм,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  – 0,47 нм,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  – 1,18 нм.



**Рис. 27.** Микрофотографии АСМ поверхности плёнок: 1 –  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ , 2 –  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ , 3 –  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , 4 –  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$ , 5 –  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ , 6 –  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$

На рис. 28а представлены электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов исследуемых тетразамещённых фталоцианинатов меди и их плёнок. Как видно из данных рисунков, ЭСП являются типичными для большинства фталоцианинатов металлов. Во всех спектрах Q-полосы в области 650-700 нм относятся к  $\pi$ - $\pi^*$ -переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) на низшую незанятую молекулярную орбиталь (LUMO) ароматического кольца [224]. На основании электронных спектров поглощения плёнок МРс до и после нагревания можно сделать вывод об изменении их структуры [215].

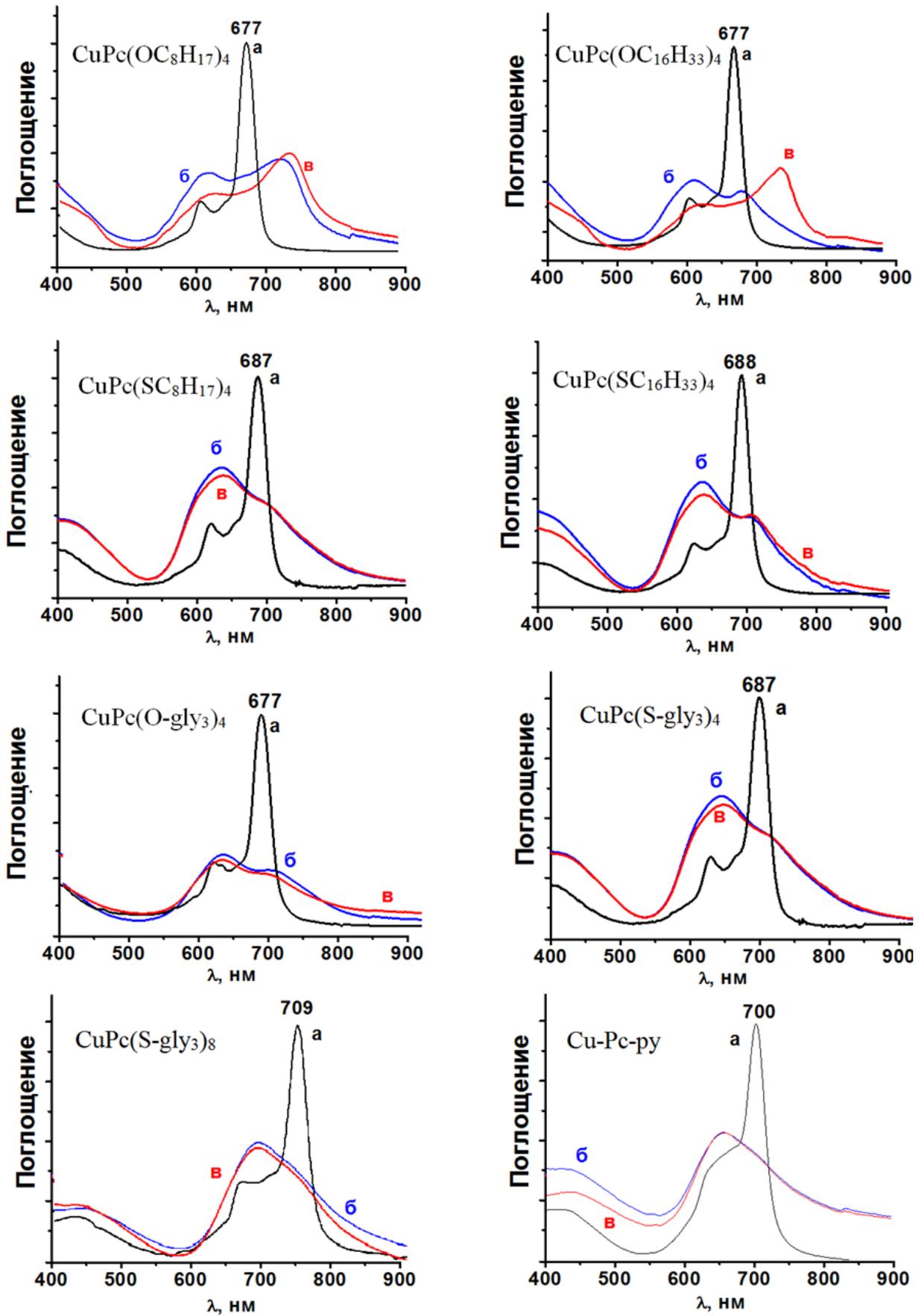


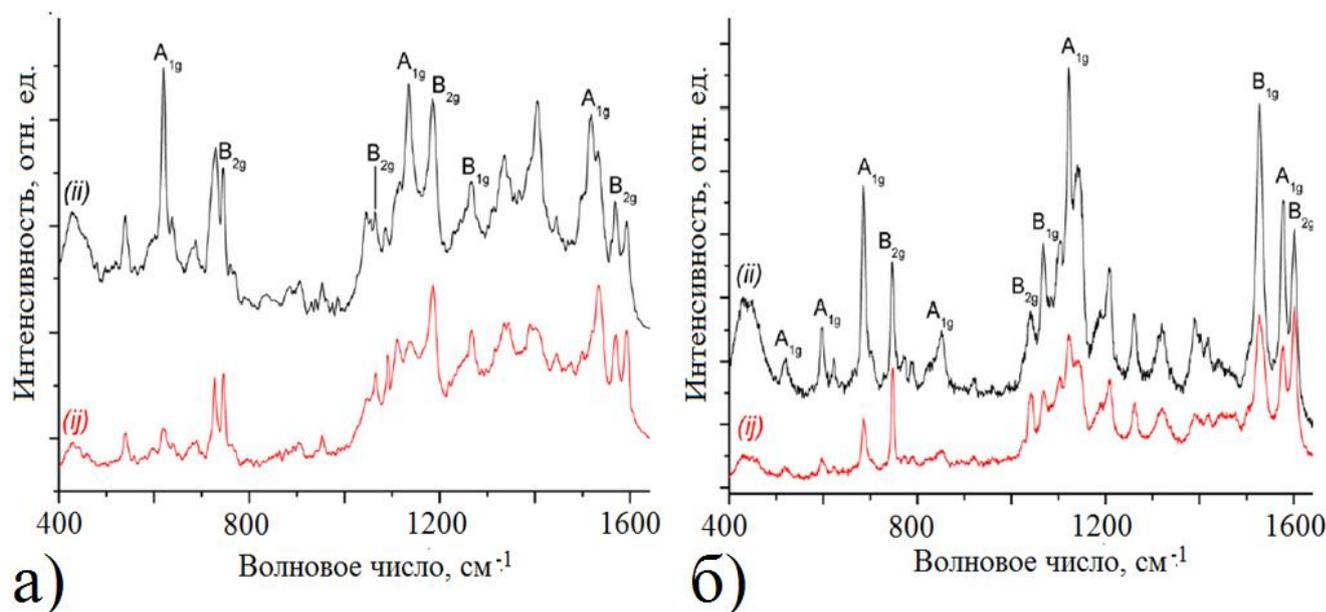
Рис. 28. Спектры поглощения производных фталоцианината меди: их растворов в дихлорметане (а), плёнок (б) и плёнок после нагревания (в).

В спектрах плёнок (рис. 28б), по сравнению со спектрами их растворов, относительно узкая Q-полоса переходит в широкий пик с выраженным расщеплением, Q-полоса разделяется на две компоненты ( $Q_x$  и  $Q_y$ ), которые смещены относительно положения Q-полосы МРс в растворе. Величина расщепления Q-полосы пропорциональна энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллической фазе. Расщепление Q-полосы в плёнках объясняется в рамках экситонной теории в применении к молекулярным кристаллам ароматических соединений [225, 226]. Согласно теории полоса поглощения разделяется на несколько компонент, при этом число компонент совпадает с числом молекул, находящихся в трансляционно-неэквивалентных позициях в элементарной ячейке; а по характеру расщепления компонент основной полосы поглощения можно сделать предположение о расположении молекул комплексов в элементарной ячейке молекулярного кристалла. В спектрах плёнок  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$  наблюдается расщепление Q-полосы, которое не исчезает и после нагревания, что типично для упаковки молекул комплексов в плёнке по типу паркетной кладки. В ЭСП плёнок  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  после нагрева изменяется соотношение интенсивностей полос  $Q_x$  и  $Q_y$ . Спектральные изменения более заметны в случае плёнки  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ : Q-полоса исходного покрытия содержит две компоненты при 618 и 688 нм, после отжига интенсивность компоненты при 618 нм уменьшается, а плечо при 688 нм сдвигается до 747 нм, при этом интенсивность полосы увеличивается. Наблюдаемые изменения, по-видимому, связаны с образованием новой фазы после нагревания, что согласуется с данными ДСК, приведёнными ранее в табл. 8 и свидетельствующими о полиморфном переходе кристалл-кристалл при охлаждении вещества до 19,9°C.

В спектрах остальных плёнок  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ ,  $\text{CuPc-py}$  наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полос относительно спектров растворов, что, согласно теории молекулярных экситонов, указывает на взаимно параллельное расположение молекул фталоцианинатов в стопках.

Для более детального изучения ориентации молекул фталоцианинатов меди относительно поверхности подложки использовался метод поляризационной КР-спектроскопии [222]. Данный метод [45, 47, 218] позволяет определить угол наклона молекул МРс относительно поверхности подложки в их упорядоченных плёнках. Метод основан на измерении соотношения интенсивностей полос с известными типами сим-

метрии в спектрах комбинационного рассеяния света ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_g$  в случае исследуемых комплексов), зарегистрированных в параллельной ( $I_{ii}$ ) и перекрёстной ( $I_{ij}$ ) поляризациях падающего и рассеянного света. Для упорядочения плёнки были нагреты до температуры их перехода в изотропную жидкость или до температуры, не превышающей температуру разложения, с последующим медленным охлаждением со скоростью 10 °/мин до температуры образования ЖК-фазы. Стоит отметить, что комплексы  $CuPc(SC_8H_{17})_4$ ,  $CuPc(S-gly)_3)_4$ ,  $CuPc(S-gly)_3)_8$ ,  $CuPc$ -ру склонны формировать упорядоченные плёнки, в которых молекулы расположены параллельно друг другу и упакованы в стопки даже без нагревания. Такой тип упорядочения также характерен для октаалкилзамещённых МРс, образующих мезофазы при комнатной температуре [59, 227]. На рис. 29 в качестве примера показаны КР-спектры плёнок  $CuPc(OC_{16}H_{33})_4$  (а) и  $CuPc(SC_{16}H_{33})_4$  (б), нанесённых на стеклянные подложки, зарегистрированные в параллельной ( $ii$ ) и перекрёстной ( $ij$ ) поляризациях падающего и рассеянного света. Типы симметрии колебаний в КР-спектрах определены по данным работ [47, 228-230].



**Рис. 29.** КР-спектры плёнок  $CuPc(OC_{16}H_{33})_4$  (а) и  $CuPc(SC_{16}H_{33})_4$  (б) на подложках из стекла после нагревания, зарегистрированные в параллельных ( $ii$ ) и перекрёстных ( $ij$ ) поляризациях падающего и рассеянного света.

Средние значения соотношений интенсивностей  $I_{ii}/I_{ij}$  полос, соответствующих колебаниям различных типов симметрии, в поляризованных КР-спектрах плёнок исследуемых комплексов представлены в табл. 10.

Измеренные соотношения интенсивностей  $I_{ii}/I_{ij}$  полос колебаний  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$  типов в КР-спектрах плёнок замещённых комплексов CuPc и углы наклона молекул относительно поверхности подложки

Плёнка	Соотношение интенсивностей $I_{ii}/I_{ij}$ для мод			Упорядочение плёнки и угол наклона молекул МРс к подложке
	$A_{1g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	
CuPc(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>	4,1	3,0	1,4	Кристаллическая ориентированная плёнка Угол наклона $65\pm 5^\circ$
CuPc(OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub>	5,7	1,4	1,4	Неориентированная плёнка
CuPc(SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>	3,5	3,3	1,2	ЖК ориентированная плёнка Угол наклона $\approx 90^\circ$
CuPc(SC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub>	4,0	3,0	1,4	Кристаллическая ориентированная плёнка Угол наклона $65\pm 5^\circ$
CuPc(O-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,4	3,3	1,2	ЖК ориентированная плёнка Угол наклона $\approx 90^\circ$
CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,4	3,3	1,2	ЖК ориентированная плёнка Угол наклона $\approx 90^\circ$
CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	3,5	3,4	1,2	ЖК ориентированная плёнка Угол наклона $\approx 90^\circ$
CuPc-пу	3,7	3,6	1,4	ЖК ориентированная плёнка Угол наклона $\approx 85^\circ$

Примечание:  $I_{ii}$  - интенсивность полос в спектрах комбинационного рассеяния, зарегистрированных в параллельной поляризации падающего и рассеянного света;  $I_{ij}$  - интенсивность полос в спектрах комбинационного рассеяния, зарегистрированных в перекрёстной поляризации падающего и рассеянного света.

Анализ соотношения интенсивностей  $I_{ii}/I_{ij}$  показывает, что плёнка CuPc(OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>4</sub> является разупорядоченной относительно поверхности подложки, поскольку значения соотношения  $I_{ii}/I_{ij}$  в КР-спектрах близки к значениям в КР-спектрах его раствора. Угол наклона молекул в кристаллических плёнках CuPc(OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub> и CuPc(SC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>4</sub> составляет  $65\pm 5^\circ$ . Углы наклона молекул в плёнках CuPc(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>, CuPc(O-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, CuPc-пу, являющихся жидкокристаллическими при комнатной температуре, составляют приблизительно  $90^\circ$  относительно поверхности подложки. Таким образом, наряду с данными других работ [17, 231], нами было показано, что жидкокристаллические комплексы фталоцианина образуют плёнки, молекулы в которых ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. ЖК-фталоцианинаты ориентируются таким образом, чтобы иметь минимальную поверхностную энергию перпендикулярно по-

верхности, подобно поведению длинных цепочек алканов, осаждённых на кварцевые подложки, на границе раздела  $\text{SiO}_2/\text{воздух}$ . Это свидетельствует о том, что алкильные заместители в ЖК-фталоцианиновых комплексах определяют ориентацию молекул на границе раздела.

Электропроводность плёнок фталоцианинатов металлов исследовалась с помощью электрометра Keithley 236. Были зарегистрированы  $I(V)$  кривые их тонких плёнок, толщина плёнок измерялась методом эллипсометрии. По полученным данным рассчитана удельная электрическая проводимость слоёв МРС.

Таблица 11

**Толщина плёнок комплексов фталоцианина и их удельная электрическая проводимость**

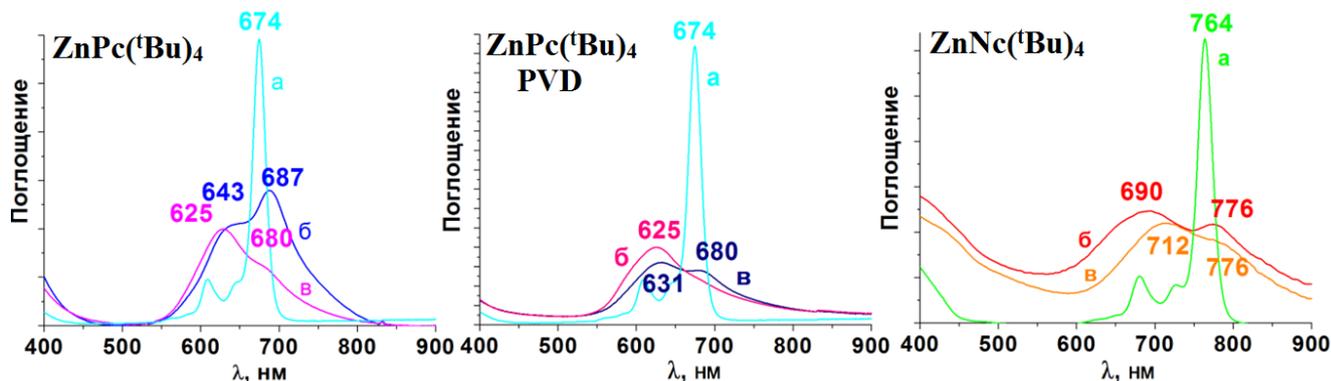
Плёнка соединения	Толщина плёнки, нм	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Плёнка соединения	Толщина плёнки, нм	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
$\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$	$74 \pm 4$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$	$52 \pm 3$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$	$58 \pm 3$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$	$53 \pm 3$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$	$75 \pm 4$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$	$55 \pm 3$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$	$57 \pm 3$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$\text{CuPc-py}$	$58 \pm 3$	$1,4 \cdot 10^{-6}$

Из табл.11 видно, что величина удельной проводимости ЖК-плёнок имеет тенденцию к уменьшению с увеличением длины алкильной цепи заместителей (плёнки  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$ ), что согласуется с результатами, описанными другими исследователями [232]. Также проводимость плёнок алкилтиозамещённых фталоцианинатов меди ( $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ) выше по сравнению с их алкилоксизамещёнными аналогами ( $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  и  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ ). Данная закономерность была впервые установлена Ван и соавторами [233], которые предположили, что гетероатом серы, связывающий алкильные цепи с макроциклом, способствует структурному упорядочению молекул в колонках при переходе от кристаллической фазы к мезофазе и, следовательно, увеличению подвижности носителей заряда в плёнке.

### **3.1.2 Исследование структурных особенностей плёнок тетра-трет-бутилзамещённых комплексов фталоцианината цинка $\text{ZnPc}^t(\text{Bu})_4$ и нафталоцианината цинка $\text{ZnNc}^t(\text{Bu})_4$**

Для сравнения сенсорных свойств плёнок ЖК-фталоцианиновых комплексов с МРС, не проявляющих мезогенные свойства, нами были выбраны комплексы тетра-

*трет*-бутилзамещённого фталоцианината цинка  $ZnPc(^tBu)_4$  и нафталоцианината цинка  $ZnNc(^tBu)_4$  [234]. На рис. 30 представлены оптические спектры поглощения растворов данных соединений в ДМФА (а) и их плёнок до (б) и после нагревания на воздухе при температуре 250°C в течение 3-х часов (в). Известно [235], что при отжиге плёнок незамещённых фталоцианинатов МРс (М = Cu(II), Zn(II), Co(II) и др.) наблюдается фазовый переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу, что оказывает влияние на их физико-химические, а также адсорбционно-резистивные сенсорные свойства [236-238].



**Рис. 30.** Электронные спектры поглощения растворов МРс в ДМФА (а), их плёнок (б) и плёнок после нагревания при 250°C на воздухе в течение 3 часов (в).

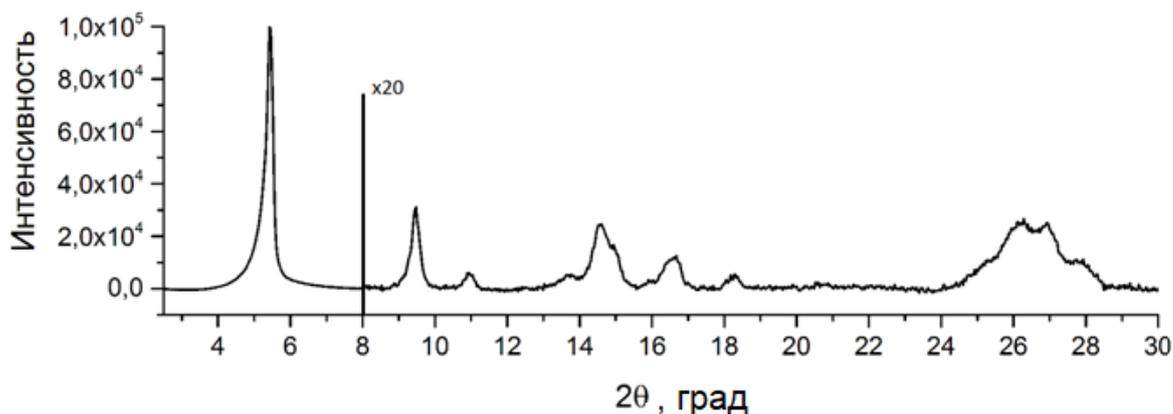
Спектры поглощения раствора  $ZnPc(^tBu)_4$  (рис. 30а) характеризуются полосами с максимумами при 674 нм (Q-полоса) и 348 нм (B-полоса). В спектре поглощения раствора комплекса нафталоцианината цинка  $ZnNc(^tBu)_4$  положение Q-полосы составляет 764 нм, смещение Q-полосы по сравнению с фталоцианинатом  $ZnPc(^tBu)_4$  обусловлено увеличением  $\pi$ -сопряжённой системы макроцикла комплекса  $ZnNc(^tBu)_4$ .

Спектры плёнок  $ZnPc(^tBu)_4$  (рис. 30б), осаждённых методом центрифугирования, характеризуются широкими полосами с максимумами  $Q_x = 643$  и  $Q_y = 687$  нм. Положение и расщепление Q-полосы в ЭСП плёнок фталоцианинатов свидетельствует о структурном упорядочении молекул в твёрдой фазе [239]. После отжига (рис. 30в) в ЭСП плёнок  $ZnPc(^tBu)_4$  наблюдается гипсохромный сдвиг  $Q_x$ -полосы: с 643 до 625 нм для плёнки, полученной центрифугированием, и с 631 до 625 нм для плёнки, полученной PVD, а относительная интенсивность  $Q_y$ -компоненты в обоих случаях существенно уменьшается, что, как далее будет показано методом РФА, свидетельствует об изменении структуры плёнки и увеличению степени кристалличности после отжига.

В ЭСП плёнок  $ZnNc(^tBu)_4$  до отжига максимумы Q-полосы находятся при 690 и 776 нм, после отжига плёнок наблюдается уменьшение величины расщепления Q-

полосы ( $Q_x=712$  нм и  $Q_y=776$  нм), что обусловлено образованием высокотемпературной  $\beta$ -фазы, как ниже будет показано по данным РФА.

Для более детального анализа структурных особенностей плёнок было проведено их исследование методом рентгенофазового анализа по схеме Брэгга-Брентано и по схеме 2D GIXD (дифракция в геометрии скользящего пучка с 2D-детектором). Последняя позволяет наблюдать дополнительные дифракционные рефлекссы и даёт более полные данные о степени ориентированности плёнок по сравнению со схемой Брэгга-Брентано.

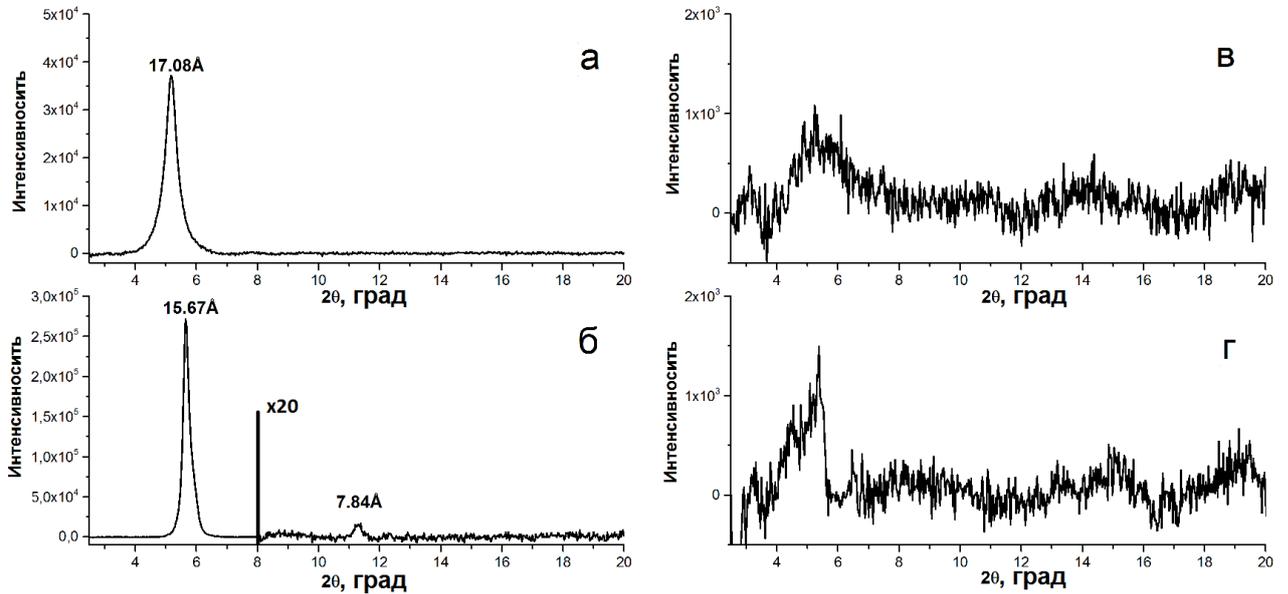


**Рис. 31.** Дифрактограмма (Shimadzu XRD-7000,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, комнатная температура) поликристаллического порошка  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  после отжига при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Область от  $8^\circ$  до  $30^\circ 2\theta$  приведена с 20-кратным увеличением.

На рис. 31 представлена дифрактограмма порошка  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , отожженного при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Общий вид дифрактограмм до и после отжига оставался постоянным, что свидетельствует о том, что поликристаллический порошок  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  представляет собой стабильную высокотемпературную  $\beta$ -фазу. Значения межплоскостных расстояний приведены в табл. 12.

Дифрактограммы плёнок  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , осаждённых методом вакуумной термической сублимации, до и после нагревания при температуре  $250^\circ\text{C}$  представлены на рис. 32а и 32б соответственно. Область от  $8^\circ$  до  $30^\circ 2\theta$  приведена с 20-кратным увеличением. Значения межплоскостных расстояний приведены в табл. 12 в сравнении с исходным порошком. Изменение положения пиков на дифрактограммах плёнок, полученных PVD, указывает на существенные изменения кристаллической структуры в результате отжига. Рост интенсивности и уменьшение ширины наблюдаемого дифракционного пика вызваны увеличением размеров кристаллитов на поверхности подложки. Тот факт, что на дифрактограмме исходного образца (рис. 32а) наблюдается только один дифракционный пик, а после отжига (см. рис. 32б) - два пика с кратными межплоскостными расстояния-

ми, указывает на наличие преимущественной ориентации кристаллитов  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  относительно плоскости подложки после отжига. Таким образом, при отжиге плёнки  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , полученные PVD, из слабо ориентированной  $\alpha$ -фазы переходят в ориентированную  $\beta$ -фазу.



**Рис. 32.** Дифрактограммы  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ : плёнка, полученная методом PVD (а); плёнка после отжига при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (б); плёнка, полученная методом центрифугирования (в); плёнка после отжига при  $250^\circ\text{C}$  в течение 12 ч (г).

Таблица 12

**Значения межплоскостных расстояний для поликристаллического порошка и плёнок  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , полученных термическим осаждением в вакууме, после отжига при различных температурах**

Исходный порошок $\beta\text{-ZnPc}(\text{tBu})_4$	Плёнка $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$		
	после 3 часов отжига при $200^\circ\text{C}$	после 3 часов отжига при $250^\circ\text{C}$	после 9 часов отжига при $250^\circ\text{C}$
$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$
16,37*	16,43	16,49	16,49
16,37*	16,28	16,01	15,90
9,46	9,42	9,29	9,29
8,19	8,13	7,99	7,94
6,19			
5,76			
5,44			
5,11			
4,81			
3,77			
3,36			
3,28			
3,19			

Примечание: \* наблюдаемый пик является трудноразделимым мультиплетом,  $d_{\text{эксп}}$  – межплоскостное расстояние

Дифрактограммы плёнок  $\text{ZnPc}(\text{}^t\text{Bu})_4$ , осаждённых методом центрифугирования, до и после отжига при температуре  $250^\circ\text{C}$  представлены на рис. 32*в* и 32*г* соответственно. На дифрактограммах образца, полученного центрифугированием, до отжига видно наличие размытых дифракционных пиков (область  $5^\circ 2\theta$ ), что указывает на практически полное отсутствие кристаллической составляющей. Исследование этих образцов в геометрии 2D GIXD позволило заметно повысить качество картин и установить, что в исходном образце размытое дифракционное кольцо имеет максимум в области  $16,07 \text{ \AA}$ , что соответствует положению первого пика на дифрактограмме порошка  $\text{ZnPc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  [215]. Такое положение сохраняется после отжига образца при  $150^\circ\text{C}$  и резко изменяется при увеличении температуры до  $200^\circ\text{C}$ . Вместо размытого дифракционного кольца появляется более узкое и интенсивное дифракционное кольцо с  $d=16,37 \text{ \AA}$ , что совпадает с первым дифракционным пиком на дифрактограмме исходного поликристаллического продукта (см. табл.12).

Дальнейшее повышение температуры отжига до  $250^\circ\text{C}$  не приводит к каким-либо изменениям в дифракционной картине. Таким образом, можно заключить, что плёнки  $\text{ZnPc}(\text{}^t\text{Bu})_4$ , полученные методом центрифугирования, состоят из неориентированной  $\alpha$ -фазы с малыми размерами кристаллитов. После их отжига плёнки переходят в  $\beta$ -фазу, а размеры кристаллитов увеличиваются, однако они остаются неориентированными относительно поверхности подложки.

На рис. 33 представлены дифрактограммы плёнок  $\text{ZnNc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  до (*а*) и после отжига при температуре  $250^\circ\text{C}$  (*б*, *в*). На дифрактограммах видны три размытых пика, положение которых изменяется после отжига, что связано с фазовым переходом  $\text{ZnNc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  в стабильную высокотемпературную  $\beta$ -фазу. При этом интенсивность наблюдаемого дифракционного кольца возрастает в 2 раза, что указывает на увеличение размера кристаллитов  $\text{ZnNc}(\text{}^t\text{Bu})_4$ . Полученные результаты об образовании новой фазы после отжига согласуются с данными ЭСП плёнок  $\text{ZnPc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  и  $\text{ZnNc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  (рис. 30*б*,*в*).

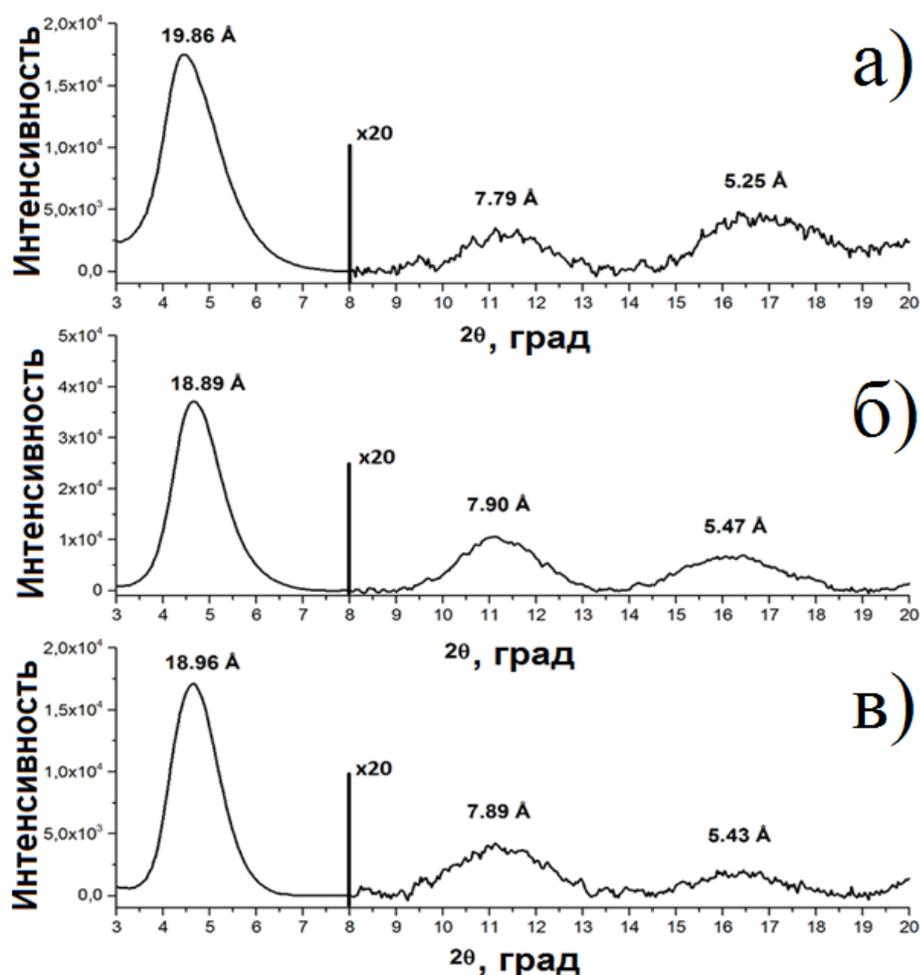


Рис. 33. Дифрактограммы  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$ : плёнка, полученная методом центрифугирования (а); плёнка после отжига при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (б); плёнка после отжига при  $250^\circ\text{C}$  в течение 24 ч (в).

Для кристаллических плёнок комплексов  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  и  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  была измерена их удельная электрическая проводимость  $\sigma$ . Из табл.13 видно, что после отжига плёнок на воздухе наблюдается увеличение их проводимости, наибольшее увеличение (в 7 раз) наблюдалось для плёнок  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$ .

Таблица 13

Значения удельной проводимости  $\sigma$  плёнок фталоцианинатов цинка

$\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$		$\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$		$\text{ZnPc}(\text{tBu})_4\text{PVD}$	
$\sigma$ плёнки до отжига, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\sigma$ плёнки после отжига, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\sigma$ плёнки до отжига, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\sigma$ плёнки после отжига, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\sigma$ плёнки до отжига, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\sigma$ плёнки после отжига, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$5,06 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$

Примечание:  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4\text{PVD}$  – плёнка комплекса  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , осаждённая методом PVD; плёнки комплексов  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  и  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  получены из их растворов центрифугированием.

Увеличение  $\sigma$  можно объяснить интеркалированием молекул кислорода в структуру плёнок во время отжига. Полученные данные согласуются с работами

[240, 241], в которых показано, что отжиг плёнок  $ZnNc(tBu)_4$  при  $T=225^\circ C$  на воздухе приводит к увеличению их проводимости, а при вакуумном отжиге, напротив, – к её снижению. Молекулярный кислород создаёт носители заряда, которые действуют как примесь в области примесной проводимости, увеличивая величину электропроводности плёнок комплексов фталоцианина.

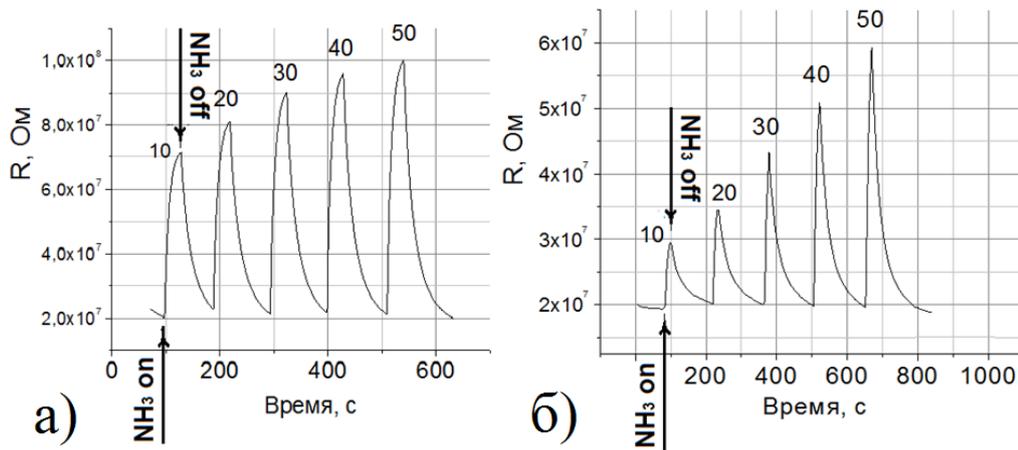
### 3.1.3 Сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов

Сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов исследовались посредством измерения сопротивления их плёнок при взаимодействии с аммиаком. Выбор аналита обусловлен его частым использованием в качестве модельного газа для исследования свойств резистивных сенсорных слоёв различных молекулярных полупроводников [4, 5, 83, 84, 108, 201, 206]. Диапазон концентраций аммиака определялся практическими соображениями: ПДК аммиака составляет  $20 \text{ мг/м}^3$  [242, 243], или 26 ppm, нами был выбран рабочий интервал концентраций 10-50 ppm, включающий значение ПДК. Для более детального исследования сенсорных характеристик слоёв некоторых фталоцианинатов концентрацию  $NH_3$  уменьшали до 0,1 ppm.

Для сравнения сенсорного отклика плёнок различных фталоцианинатов измерения отклика проводились в динамическом режиме. Для этого аммиачно-воздушная смесь, содержащая 1 об. % аммиака, подавалась из баллона, разбавлялась газом-носителем (воздухом) до необходимой концентрации (10-50 ppm) и затем подавалась в измерительную ячейку в течение 30 секунд, после чего производилась продувка ячейки чистым воздухом. Подача новой порции аммиака производилась только после того, как сопротивление плёнки возвращалось к исходному значению.

#### 3.1.3.1 Сенсорные свойства плёнок ЖК-фталоцианинатов с алкильными и этиленгликолевыми заместителями

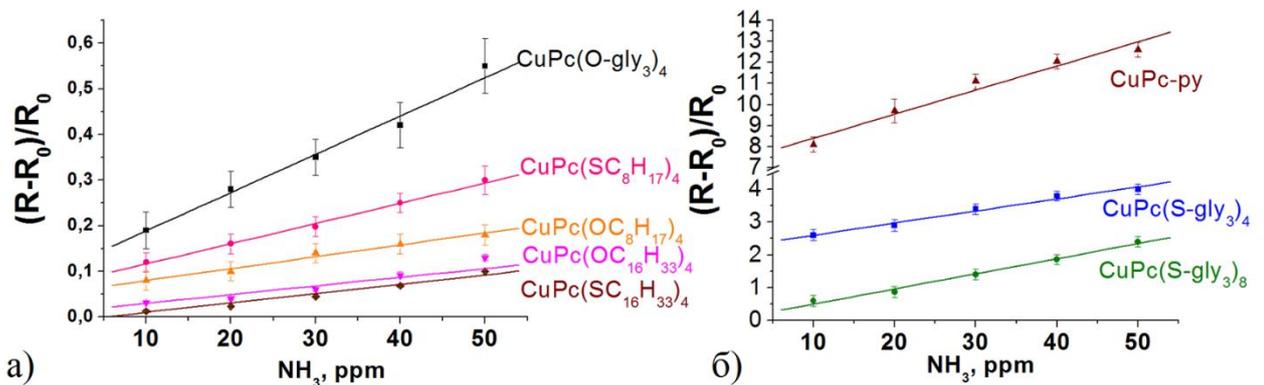
На рис. 34 в качестве примера показано изменение сопротивления плёнок  $CuPc(S-gly_3)_4$  (а) и  $CuPc(S-gly_3)_8$  (б) при последовательном введении в ячейку 10, 20, 30, 40 и 50 ppm  $NH_3$  и продувке воздухом.



**Рис. 34.** График изменения сопротивления плёнок  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  (а) и  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$  (б) при последовательном введении 10-50 ppm аммиака.

При введении аммиака, как видно из рисунка, электрическое сопротивление плёнок возрастает, а при продувке воздухом возвращается к исходным значениям, то есть исследованные образцы проявляют обратимый сенсорный отклик. Увеличение сопротивления плёнок фталоцианинатов металлов связано с уменьшением концентрации носителей заряда (дырок) при адсорбции сильных электронодонорных молекул, поскольку происходит перенос электронной плотности от  $\text{NH}_3$  к молекуле комплекса [201], что более подробно обсуждалось в разделе 1.2.4.

На рис. 35 представлены зависимости величин относительного сенсорного отклика  $S_{\text{resp}}$  от концентрации аммиака для всех исследованных плёнок фталоцианинатов меди;  $S_{\text{resp}} = (R_i - R_0)/R_0$ , где  $R_i$  – значение сопротивления плёнки в момент времени  $t$ , а  $R_0$  – исходное сопротивление сенсорных слоёв до напуска газа-аналита.



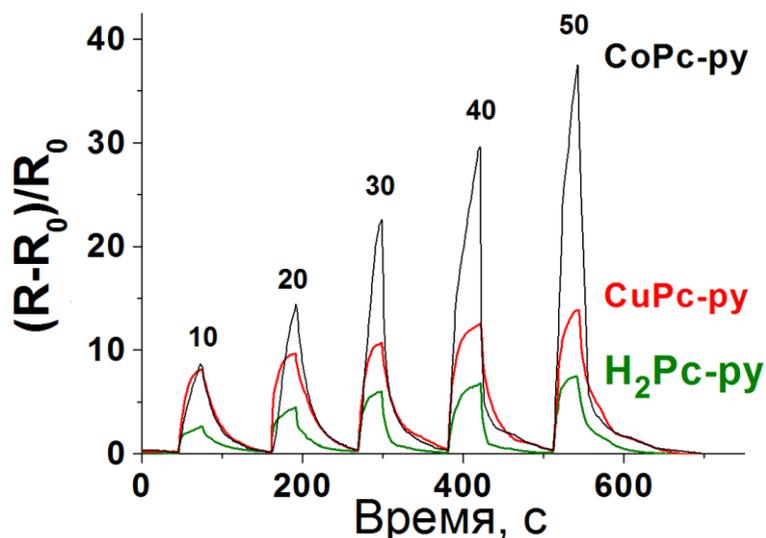
**Рис. 35.** Зависимость относительного сенсорного отклика плёнок фталоцианинатов меди от концентрации аммиака.

Из графиков следует, что среди плёнок фталоцианинатов меди наибольшими величинами резистивного 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 темпе-

ратуре и характеризуются упорядоченной структурой (см. табл. 8, 9). В работе [124] было показано, что упорядоченные плёнки МРс демонстрируют лучшую чувствительность к летучим органическим соединениям, чем неупорядоченные. Морфология поверхности также оказывает влияние на сенсорные характеристики плёнок. Согласно данным АСМ (рис. 27), ЖК-плёнки обладают наибольшей шероховатостью и площадью поверхности, что может являться дополнительным фактором, объясняющим наибольшую сенсорную чувствительность данных плёнок среди рассматриваемых нами плёнок фталоцианинатов.

Ряд чувствительности плёнок на аммиак выглядит следующим образом:  $\text{CuPc-ru} > \text{CuPc(S-gly}_3)_4 > \text{CuPc(S-gly}_3)_8 > \text{CuPc(O-gly}_3)_4 > \text{CuPc(SC}_8\text{H}_{17})_4 > \text{CuPc(OC}_8\text{H}_{17})_4 > \text{CuPc(SC}_{16}\text{H}_{33})_4 > \text{CuPc(OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ . Наблюдается тенденция уменьшения величины сенсорного отклика с удлинением углеводородной цепи заместителя фталоцианинового макроцикла, что, по-видимому, связано с неполярной природой алкилтио- и алкилокси-заместителей, которые могут препятствовать проникновению полярных молекул аммиака к центральному атому металла. Наиболее высокие значения сенсорного отклика демонстрируют плёнки несимметрично замещённого фталоцианината меди  $\text{CuPc-ru}$ , который наряду с триэтиленгликолевыми заместителями включает пиренилметоксизаместитель, что объяснить затруднительно. Возможно, несимметричное строение комплекса увеличивает дипольный момент молекулы, что приводит к усилению её взаимодействий полярной молекулой аммиака.

Были изучены сенсорные свойства плёнок несимметрично замещённых комплексов  $\text{CoPc-ru}$  и  $\text{H}_2\text{Pc-ru}$  – аналогов  $\text{CuPc-ru}$  [244]. На рис. 36 представлена зависимость величины их относительного сенсорного отклика от времени при введении 10-50 ppm аммиака. Сравнивая полученные результаты, можно утверждать, что плёнки ЖК МРс-ру ( $\text{M}=\text{2H, Cu, Co}$ ) обладают наибольшим сенсорным откликом (рис. 36) по сравнению с другими ЖК-фталоцианинатами (рис. 35): при напуске 50 ppm  $\text{NH}_3$  в течение 30 секунд для плёнок  $\text{H}_2\text{Pc-ru}$  наблюдается 7-кратное увеличение их сопротивления, сопротивление плёнок  $\text{CuPc-ru}$  возрастает при этом в 10 раз, а в случае  $\text{CoPc-ru}$  - в 40 раз.

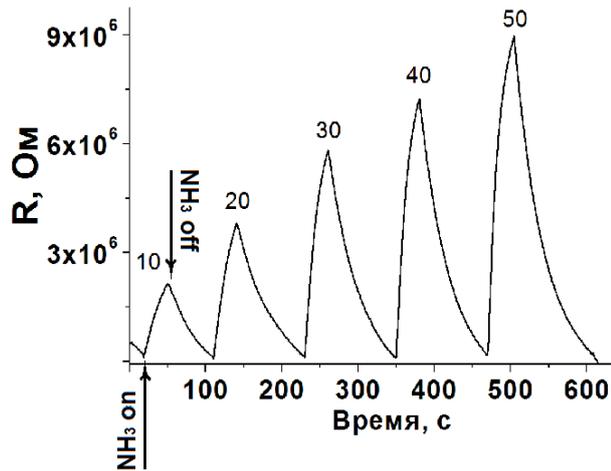


**Рис. 36.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок фталоцианинатов CoPc-пу, CuPc-пу и H₂Pc-пу при введении 10-50 ppm аммиака [244].

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. Сенсорный отклик на аммиак уменьшается в ряду CoPc-пу > CuPc-пу > H₂Pc-пу. Поскольку заместители в данных комплексах одинаковые, можно предположить определяющее влияние центрального атома металла на сенсорные свойства плёнки MPc-пу, что подтверждается данными других работ, в которых с помощью DFT-расчётов на примере незамещённых CoPc, CuPc, H₂Pc, NiPc и ZnPc было показано, что энергия связи и перенос заряда между CoPc и NH<sub>3</sub> выше, чем для остальных фталоцианинатов [198].

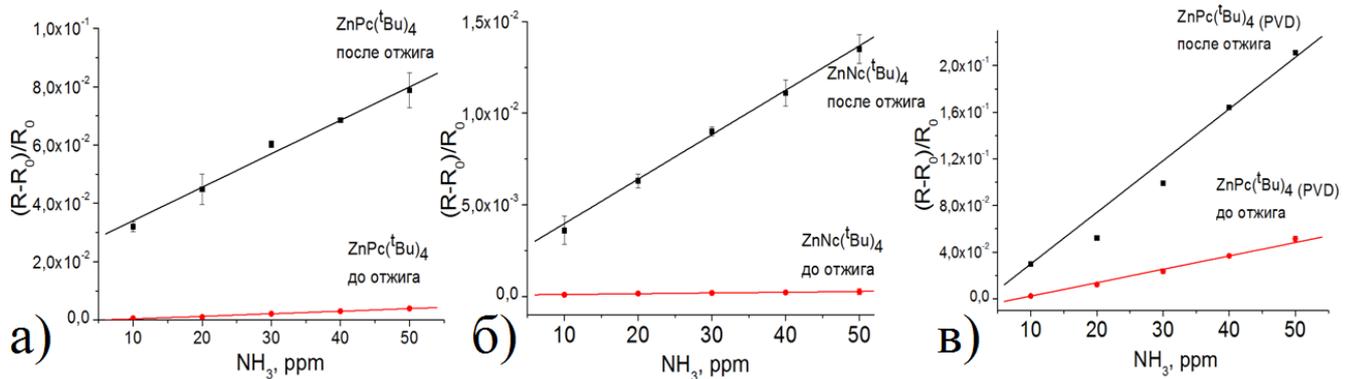
### ***3.1.3.2 Сенсорные свойства плёнок фталоцианинатов тетра-трет-бутилзамещённых комплексов фталоцианината ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> и нафталоцианината цинка ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>***

Далее были исследованы сенсорные свойства плёнок фталоцианиновых комплексов цинка, не обладающих ЖК-свойствами. В качестве примера на рис. 37 для плёнки ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, полученной методом PVD, показаны типичные кривые сенсорного отклика при воздействии 10, 20, 30, 40 и 50 ppm NH<sub>3</sub> и продувке воздухом. На рисунке видно, что сопротивление плёнок в результате взаимодействия с NH<sub>3</sub> увеличивается, а при продувке воздухом сопротивление плёнок возвращается к исходным значениям, что свидетельствует об обратимости и регенерации сенсорного отклика [234].



**Рис. 37.** График изменения сопротивления плёнки  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , осаждённой методом PVD, при последовательном введении 10-50 ppm аммиака.

На рис. 38 представлены зависимости величин  $S_{\text{resp}}$  плёнок  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  и  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  от концентрации аммиака. Видно, что увеличение концентрации газа-аналита приводит к пропорциональному росту величины отклика.



**Рис. 38.** Зависимость относительного сенсорного отклика плёнок  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , полученных методом центрифугирования (а) и вакуумного термического осаждения (в), и плёнок  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  (б) от концентрации аммиака.

Сопоставляя значения  $S_{\text{resp}}$  для образцов  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , полученных методом PVD (рис. 38в), до отжига и образцов  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ , полученных центрифугированием (рис. 38а), видно, что первые проявляют бóльший сенсорный отклик. Согласно данным РФА, плёнки, полученные методом PVD, обладают бóльшей степенью кристалличности и упорядочением, чем плёнки, полученные центрифугированием (см. п. 3.1.2.). Известно, что упорядоченные кристаллические слои комплексов фталоцианинатов являются более чувствительными к газам-окислителям и восстановителям, чем неориентированные плёнки, что связывают с увеличением подвижности носителей заряда в таких полупроводниковых плёнках [124].

Из рис. 38 следует, что после отжига плёнок происходит многократное увеличение их сенсорного отклика: для плёнок, полученных центрифугированием (рис. 38а), такое увеличение составляет от 30 до 35 раз в зависимости от концентрации аммиака, а для слоёв, осаждённых из газовой фазы (рис. 38б), – от 4 до 6 раз. Наибольшее увеличение  $S_{\text{resp}}$  в результате отжига наблюдается для плёнок  $\text{ZnNc}(\text{}^t\text{Bu})_4$ , которое достигает 40–45 раз (рис. 38б), что объясняется переходом в ориентированную высокотемпературную  $\beta$ -фазу и увеличением размеров кристаллитов.

#### *Заключение*

Таким образом, исследованные плёнки фталоцианиновых комплексов меди и цинка проявляют обратимый сенсорный отклик в исследуемом диапазоне концентраций аммиака. Упорядочение кристаллических плёнок  $\text{ZnPc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  и  $\text{ZnNc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  в результате отжига приводит к возрастанию их сенсорной чувствительности по сравнению с исходными образцами в десятки раз. Однако, по сравнению с ними больший отклик проявляют упорядоченные ЖК-плёнки фталоцианинатов ( $\text{CoPc-py}$ ,  $\text{H}_2\text{Pc-py}$ ,  $\text{CuPc-py}$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ ,  $\text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4$ ). При этом ориентированные плёнки ЖК-фталоцианинатов, содержащих триэтиленгликолевые заместители, обладают большей чувствительностью к аммиаку, чем пленки фталоцианиновых комплексов меди с алкильными заместителями, не являющиеся ориентированными. Величины отклика на  $\text{NH}_3$  для ЖК-плёнок  $\text{H}_2\text{Pc-py}$ ,  $\text{CuPc-py}$ ,  $\text{CoPc-py}$  являются среди наиболее высоких как среди изученных нами, так и по данным литературы.

### **3.2 Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с фталоцианинатами металлов**

Ранее в разделе 1.3.2.2 было показано, что модификация поверхности углеродных материалов приводит к улучшению целого ряда их функциональных свойств. В качестве молекул, модифицирующих поверхность углеродных материалов, нами были использованы фталоцианинаты. В данной работе было проведено исследование влияния молекулярного строения фталоцианиновых комплексов на степень функционализации  $\phi$  и сенсорные свойства гибридных материалов. Методика синтеза подробно описана в разделе 2.3. 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-*трет*-бутилзамещённый фталоцианинат и нафталоцианинат цинка ( $\text{ZnPc}(\text{}^t\text{Bu})_4$  и  $\text{ZnNc}(\text{}^t\text{Bu})_4$ ) для изучения влияния размера макрокольца комплекса [245].

в) для исследования влияния типа модификации углеродных наноматериалов (ковалентный *-cov* или нековалентный *-noncov*) на степень их функционализации  $\phi$  и сенсорные свойства был использован фталоцианинат цинка  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ , а в качестве углеродных материалов использовались не только одностенные углеродные нанотрубки SWCNT, но и восстановленный оксид графена rGO [246].

### 3.2.1 Характеризация гибридных углеродных материалов с фталоцианинатами металлов

Все полученные гибридные материалы SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, SWCNT/CuPc-пу, SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov, SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov, rGO-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov, rGO-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov были исследованы методами оптической спектроскопии, сканирующей электронной и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа. Слои гибридных материалов наносились на подложки центрифугированием при скорости вращения 2500 об/мин, толщина слоёв составляла 150±20 нм.

На рис. 39 в качестве примера представлены типичные электронные спектры поглощения раствора CuPc-пу (а) и суспензии гибридного материала с данным комплексом SWCNT/CuPc-пу в ДМФА (б) [247].

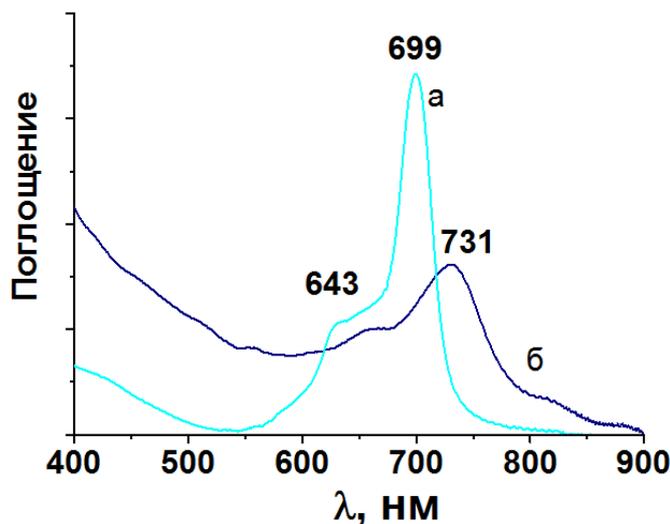
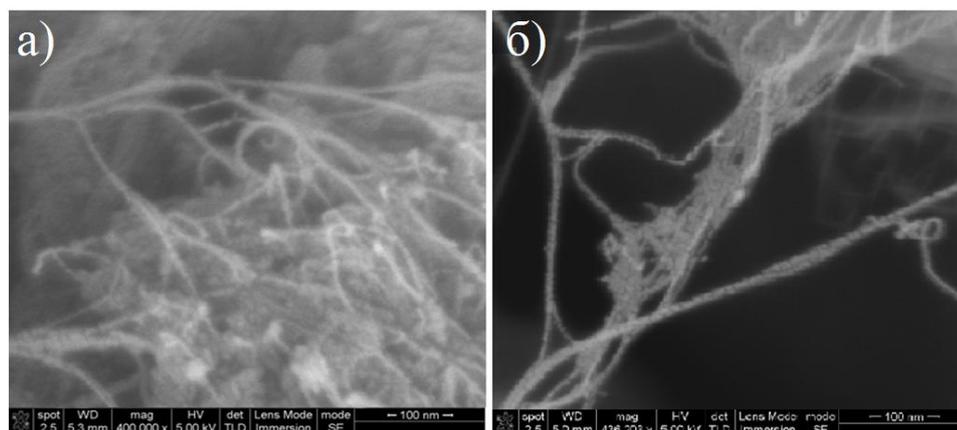


Рис. 39. Спектры поглощения раствора CuPc-пу (а) и суспензии гибридного материала SWCNT/CuPc-пу в ДМФА (б) [247].

Описание ЭСП раствора CuPc-пу будет представлено ниже в разделе 3.3.1 (рис. 53). Для суспензии SWCNT/CuPc-пу (рис. 39б) в ЭСП наблюдается уширение Q-полосы и

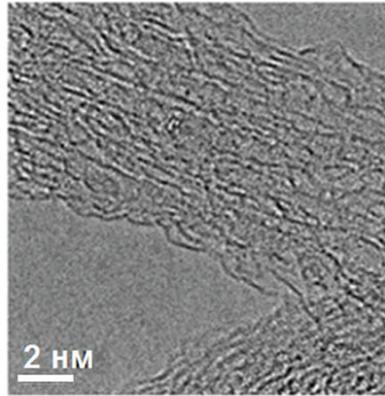
батохромный сдвиг максимума поглощения с 699 нм (для раствора CuPc-ру) до 731 нм, что, как предполагается [162, 227], происходит вследствие  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между углеродными нанотрубками и молекулами фталоцианината меди. Аналогичные изменения ЭСП наблюдаются и для других исследованных гибридных материалов: SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Косвенным подтверждением образования гибридных материалов путём адсорбции комплексов фталоцианина к поверхности углеродных нанотрубок являются данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 40 показаны СЭМ-изображения исходных SWCNT (а) и гибридных материалов SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> (б). При образовании SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> наблюдается уменьшение размеров пучков нанотрубок при одновременном увеличении их толщины за счёт адсорбции комплексов. Кроме того, на фотографии гибридного материала (рис. 40б) на стенках нанотрубок хорошо различимы частицы адсорбированного металлокомплекса диаметром несколько нанометров.



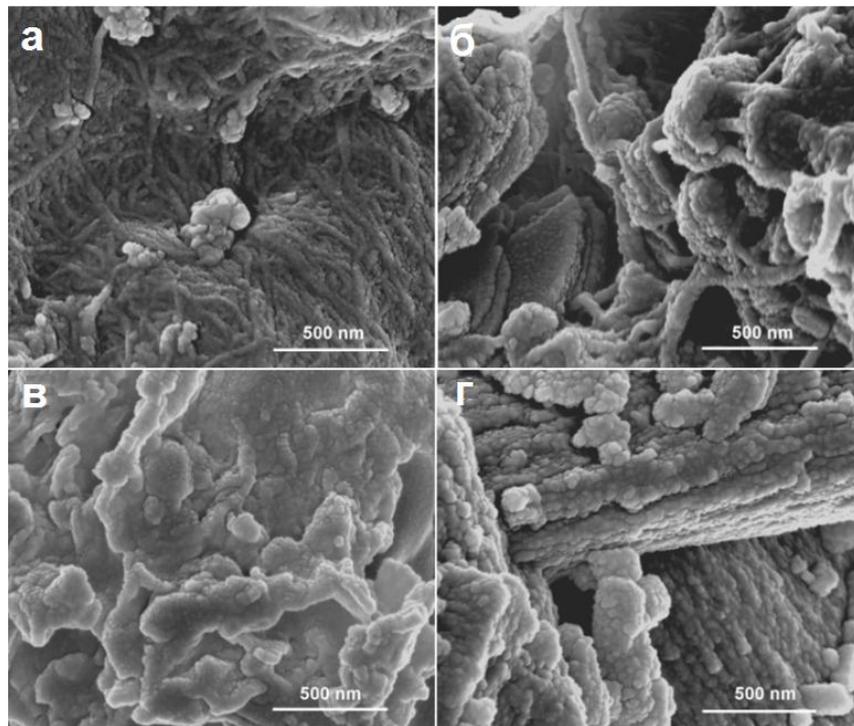
**Рис. 40.** СЭМ-изображения исходных нанотрубок SWCNT (а) и гибридных углеродных материалов SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> (б) [245].

Адсорбция МРс-ру на поверхности нанотрубок была дополнительно подтверждена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 41 представлено ПЭМ-изображение углеродных нанотрубок, функционализированных молекулами CuPc-ру. На поверхности SWCNT различим слой толщиной 1,5-2 нм из молекул фталоцианината [247].



**Рис. 41.** ПЭМ-изображение углеродной нанотрубки, функционализированной молекулами фталоцианината меди CuPc-ру [247].

Поверхность слоёв гибридных материалов имеет различную морфологию в зависимости от типа углеродной матрицы и способа связывания с ней молекул  $\text{ZnPc}(\text{Ogly})_3$ . На поверхности SWCNT-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -noncov (рис. 42а) видны пучки нанотрубок, а также агрегаты фталоцианината, адсорбированные на их поверхности. Ковалентно функционализированные нанотрубки SWCNT-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -cov (рис. 42б) образуют более крупные агрегаты.

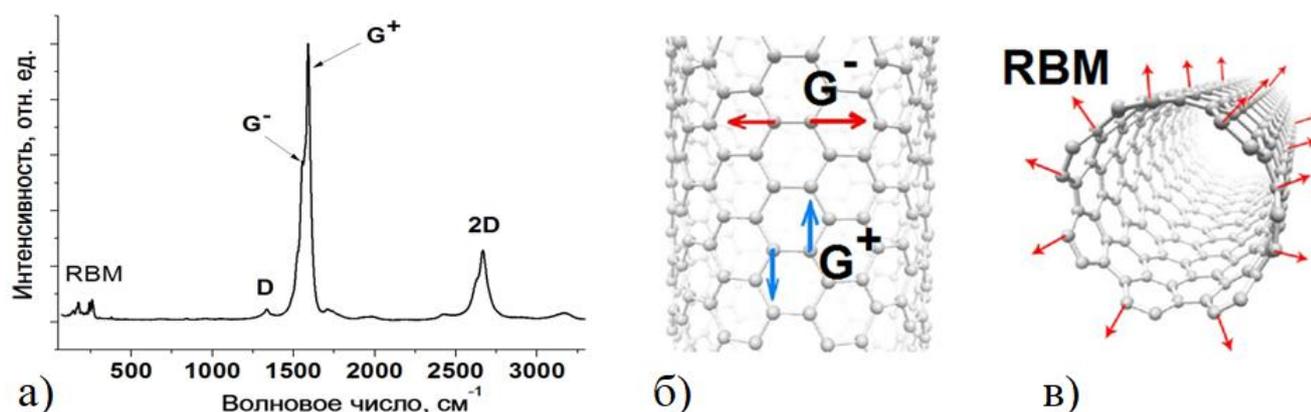


**Рис. 42.** СЭМ-изображения гибридных материалов SWCNT-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -noncov (а), SWCNT-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -cov (б), rGO-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -noncov (в), rGO-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -cov (г) [246].

В случае нековалентно функционализированного rGO-N3 (рис. 42в) различимы графеновые листы разной степени расщепления, покрытые комплексами фталоцианина-

та. На поверхности rGO-N3/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>-cov (рис. 42z) наблюдаются более крупные графеновые листы, плотно покрытые агрегатами молекул ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>.

Для исследования процессов адсорбции на поверхности углеродных материалов, оценки степени их функционализации, типа проводимости (металлический или полупроводниковый [248], а также структурных изменений широко используется спектроскопия комбинационного рассеяния [163, 187, 249-253] как один из наиболее информативных методов диагностики различных форм углерода. Спектр комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок имеет несколько характерных полос (рис. 43a). Основными особенностями КР-спектров одностенных углеродных нанотрубок являются высокая интенсивность КР-сигнала, обусловленная резонансным характером рассеяния, расщепление тангенциальной G-моды, появление радиальных «дыхательных» мод (**RBM**-мод, radial breathing mode) в акустической области спектра с частотами, зависящими от диаметра нанотрубок и их хиральности.



**Рис. 43.** Типичный КР-спектр одностенных углеродных нанотрубок с обозначением характерных мод (а); обозначение колебаний, отвечающих за тангенциальную G-моду (б) и радиальную RBM-моду (в) в КР-спектрах одностенных углеродных нанотрубок.

G-полоса обусловлена колебаниями двух смежных атомов углерода в решётке нанотрубки (рис. 43б). В полупроводниковых SWCNT один из пиков G<sup>+</sup> (~1590 см<sup>-1</sup>) вызван смещением атомов вдоль оси нанотрубки (LO мода), другой более слабый по интенсивности и имеющий меньшую частоту пик G<sup>-</sup> (~1567 см<sup>-1</sup>) [254-256] связан со смещением атомов в перпендикулярных оси направлениях (TO мода).

D-полоса (рис. 43a) указывает на присутствие дефектов в нанотрубках, которые могут быть вызваны несовершенствами решётки, наличием аморфного углерода, атомов углерода в sp<sup>3</sup>-гибридизации, а также примесей. Соотношение интенсивностей D- и G-

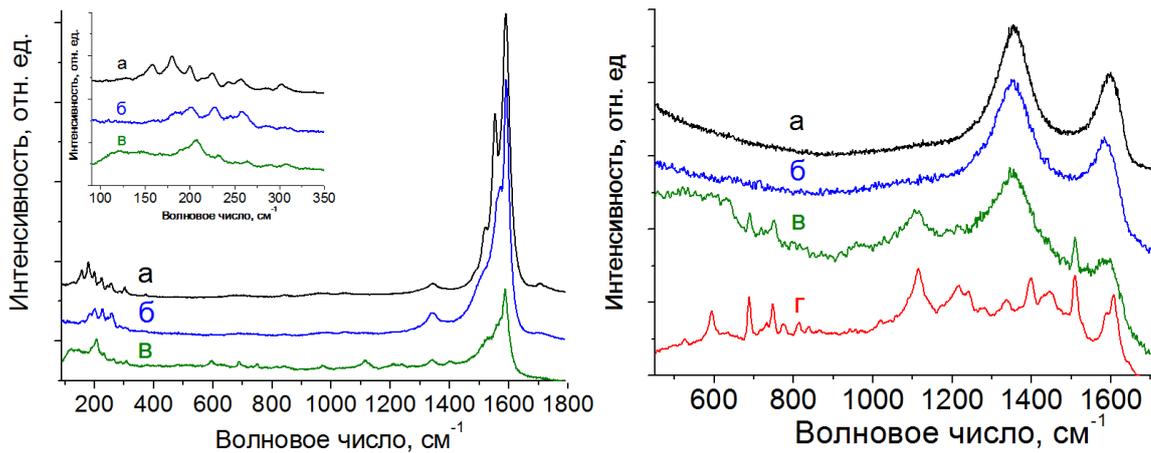
полос  $I_D/I_G$  указывает на степень дефектности решётки; в малодефектных образцах SWCNT интенсивность D-полосы на несколько порядков меньше, чем G-полосы.

КР-спектры SWCNT в низкочастотной области содержат так называемые радиальные «дыхательные» моды, характерные для нанотрубок и связанные с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальном направлении (рис. 43в). Частота колебаний этой моды обратно пропорциональна диаметру нанотрубки, что позволяет характеризовать распределение нанотрубок по диаметрам в образце по уравнению 3 [257]:

$$d = \frac{K}{\omega - 10} \quad 3$$

где  $d$  – диаметр нанотрубки, нм,  $K$  – постоянная, принимающая значение в среднем  $234 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\omega$  – частота дыхательной моды,  $\text{см}^{-1}$ .

Спектры комбинационного рассеяния для модифицированных азидными группами углеродных материалов (SWCNT–N3 и rGO–N3) и их гибридных материалов с комплексом  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  представлены на рис. 44.



**Рис. 44.** Слева: КР-спектры SWCNT–N3 (а) и гибридных материалов SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov (б) и SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov (в) в диапазоне колебаний 70-1800 см<sup>-1</sup>. Справа: КР-спектры rGO–N3 (а), гибридных материалов rGO–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov (б) и rGO–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov (в) и исходного фталоцианината цинка (г) в диапазоне частот 400-1700 см<sup>-1</sup>.

Спектры как исходных SWCNT, так и их гибридов SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov и SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov (рис. 44 слева) 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 [199, 252, 258, 259]. В данном случае соотношение  $I_D/I_G$  в спектре исходных углеродных нанотрубок имеет значение 0,044, в то время как для гибридных материалов

SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov и SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov оно составляет 0,052 и 0,077 соответственно. Увеличение  $I_D/I_G$  свидетельствует об увеличении дефектности структуры SWCNT после присоединения молекул фталоцианината цинка к поверхности нанотрубок, причём для ковалентной функционализации отношение  $I_D/I_G$  выше, чем для нековалентной, что согласуется с данными литературных источников [199].

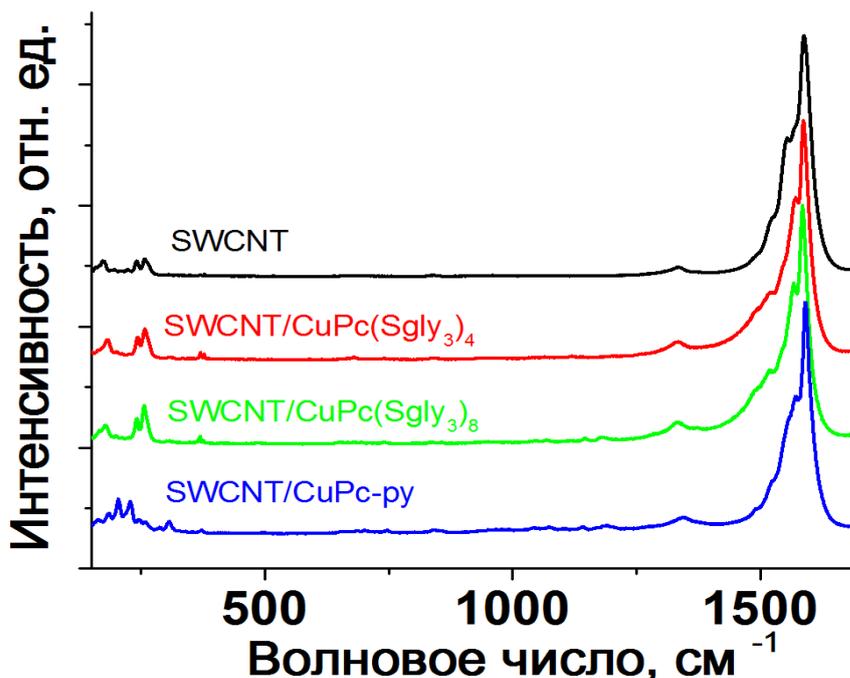
Положения дыхательных мод для исходных SWCNT при 158, 179, 200, 225 и 304 см<sup>-1</sup> (рис. 44 (вкладка *a*)) соответствуют распределению нанотрубок по диаметрам в диапазоне 0,7-1,6 нм, который был рассчитан по уравнению 3. Нековалентная функционализация поверхности нанотрубок молекулами ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> приводит к изменениям их КР-спектров в RBM-области. Наблюдается сдвиг полос в более высокий диапазон частот: их максимумы смещаются до 160, 184, 203, 227 и 308 см<sup>-1</sup> (рис. 53 (вкладка *б*)), что объясняется взаимодействием между  $\pi$ -орбиталями атомов углерода в нанотрубках с  $\pi$ -электронной системой макроцикла фталоцианина. Чувствительность RBM-мод к адсорбции полициклических ароматических макроциклов углеродных нанотрубок была продемонстрирована Gotovac и соавторами [260] и объяснена Zhang [261] так называемым эффектом «упрочнения», вызывающим смещение радиальных мод в высокочастотную область. В случае гибридных материалов SWCNT–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov, полученных методом ковалентной функционализации (рис. 53 (вкладка *в*)), их КР-спектры в области RBM-мод изменяются более существенно: вместо набора полос наблюдается уширенная полоса в области 207 см<sup>-1</sup>, что, по-видимому, связано с изменением электронной структуры нанотрубок вследствие образования ковалентной связи между МРс и решёткой SWCNT.

Для образцов восстановленного оксида графена и его гибридных материалов в КР-спектрах наблюдается две интенсивные полосы при 1358 и 1598 см<sup>-1</sup>, соответствующие D- и G-модам (рис. 44 *справа*). Изменение отношения  $I_D/I_G$  также указывает на модификацию поверхности восстановленного оксида графена: для rGO–N3  $I_D/I_G$  равно 1,460, а для гибридных материалов rGO–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov  $I_D/I_G$  составляет 1,520, а для rGO–N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov  $I_D/I_G$  составляет 2,310, что свидетельствует о более значительных деформационных структурных изменениях rGO–N3 при его ковалентной функционализации молекулами ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Также в КР-спектрах гибридных материалов в диапазоне от 400 до 1200 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям связей C–C, C–N в макроцикле фтало-

цианинатов, которые особенно интенсивны при ковалентном способе функционализации (рис. 44*в,г*), что может свидетельствовать о большем количественном содержании МРс в гибридном углеродном материале.

Аналогичные особенности в КР-спектрах наблюдаются и для остальных полученных гибридных материалов SWCNT/CuPc-*py*, SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>. На рис. 45 показаны КР-спектры исходных нанотрубок и гибридных материалов с фталоцианинатами меди.



**Рис. 45.** КР-спектры для SWCNT и гибридных материалов с замещёнными фталоцианинатами меди в диапазоне частот 150-1700 см<sup>-1</sup>.

В КР-спектрах гибридных материалов, как и описано ранее, увеличивается отношение интенсивности полосы D к интенсивности G-полосы ( $I_D/I_G$ ) по сравнению с исходными нанотрубками, а также происходит смещение дыхательных мод в более высокочастотную область (табл. 14).

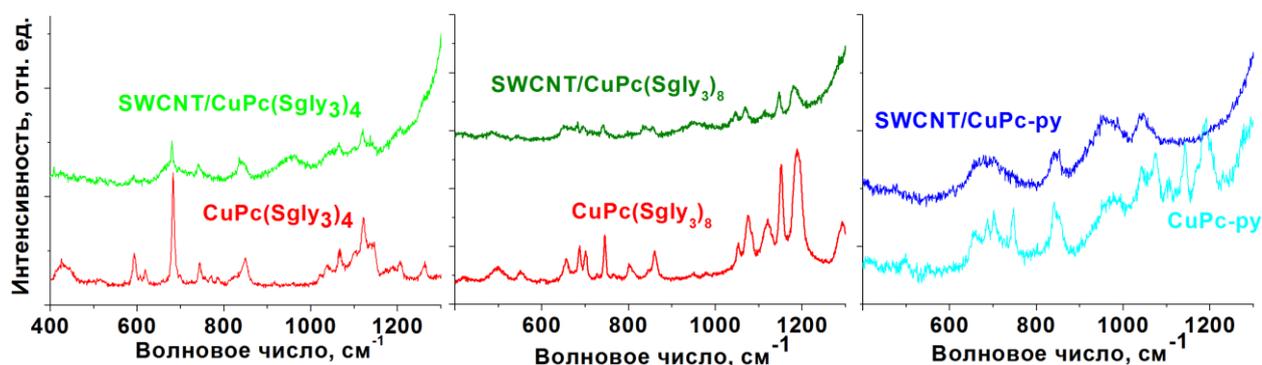
Таблица 14

**Величины  $I_D/I_G$  и положения дыхательных мод в КР-спектрах исследованных соединений**

Исследуемый образец	$I_D/I_G$	RBM – моды, см <sup>-1</sup>				
		158	174	200	240	257
SWCNT	0,053	158	174	200	240	257
SWCNT/CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	0,103	165	179	202	231	258
SWCNT/CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,087	165	183	202	243	258
SWCNT/CuPc- <i>py</i>	0,072	164	186	205	246	258
SWCNT/ZnNc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	0,071	165	188	206	247	268
SWCNT/ZnPc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	0,080	165	186	206	252	263

Примечание:  $I_D/I_G$  - отношение интенсивности D-полосы (при 1358 см<sup>-1</sup>) к интенсивности G-полосы (при 1598 см<sup>-1</sup>) в КР-спектрах образцов

На рис. 46 показано, что в КР-спектрах гибридов SWCNT/CuPc-*py*, SWCNT/CuPc(S-gly)<sub>3</sub><sub>4</sub> и SWCNT/CuPc(S-gly)<sub>3</sub><sub>8</sub> в диапазоне 400-1300 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям фталоцианинового макроцикла. Необходимо отметить, что некоторые из полос в КР-спектрах гибридов смещены относительно их положений в исходном комплексе фталоцианина, что связано с его π-π-взаимодействием с π-системой решётки SWCNT. Присутствие полос, относящихся к колебаниям фталоцианинового макроцикла, наблюдалось и в КР-спектрах остальных гибридных материалов SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> и SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>.



**Рис. 46.** Спектры комбинационного рассеяния фталоцианинатов меди и их гибридных материалов в диапазоне 400-1300 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, для всех полученных образцов в их КР-спектрах наблюдается увеличение соотношения  $I_D/I_G$ , происходит смещение положений дыхательных мод, а также регистрируются полосы, относящиеся к колебаниям макроцикла. Совокупность данных экспериментальных результатов свидетельствует о том, что поверхность одностенных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена функционализована молекулами фталоцианинатов металлов с образованием гибридных материалов.

Количественное определение числа адсорбированных молекул MPc на поверхности углеродных материалов осуществлялась с помощью метода термогравиметрии, который используется для оценки степени функционализации углеродных материалов [262]. На рис. 47 показаны кривые потери массы SWCNT, SWCNT-N3, rGO, rGO-N3, ZnPc(Ogly)<sub>6</sub><sub>3</sub> и их гибридных материалов, зарегистрированные в инертной атмосфере. Величины потери массы данных веществ при 600°C приведены в табл. 15.

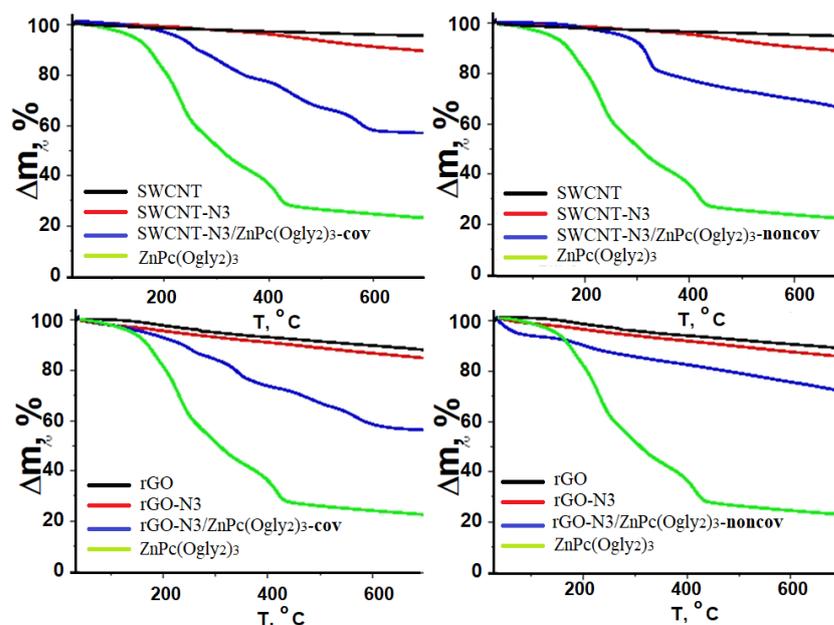


Рис. 47. Кривые потери массы SWCNT, rGO, ZnPc(Ogly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и их гибридных материалов [246].

Для исходного фталоцианината ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> общая потеря массы при 600 °C составляет 76,80%, для исходных SWCNT около 4,32%, для нанотрубок SWCNT-N3, модифицированных азидными группами, около 10,52%, для SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3-cov</sub> – 42,96% и для SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3-noncov</sub> – 33,16%. Исходя из полученных значений, потеря массы гибридного материала SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3-cov</sub> за счёт отщепления молекул ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> составила 32,44% (42,96%-10,52%) и 22,64% (33,16%-10,52%) за счёт десорбции комплекса ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> с поверхности SWCNT/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3-noncov</sub>. Тогда массовая доля молекул фталоцианинового комплекса в гибридном материале SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3-cov</sub> составит 42,24% (32,44% / 76,80%) и 29,48% (22,64% / 76,80%) в SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3-noncov</sub>. Аналогично были проведены расчёты для восстановленного оксида графена и его гибридных материалов, результаты которых представлены в табл. 15.

Таблица 15

Величины потери массы при 600°C для SWCNT, rGO, ZnPc(Ogly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и их гибридных материалов

Вещество	ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	SWCNT	SWCNT-N3	SWCNT-N3/ ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3-cov</sub>	SWCNT-N3/ ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3-noncov</sub>
Δm, %	76,80	4,32	10,52	42,96	33,16
N <sub>MPc</sub> /N <sub>C</sub>	-	-	-	1:192	1:336
φ, %				0,521	0,298

Продолжение таблицы 15

Вещество	ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	rGO	rGO-N3	rGO-N3/ ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - cov	rGO-N3/ ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - noncov
$\Delta m$ , %	76,80	11,73	15,06	43,43	28,26
$N_{MPc}/N_C$	-	-	-	1:240	1:487
$\varphi$ , %				0,417	0,205

Примечание:  $\Delta m$  – убыль массы образца при нагреве до 600°C;  $N_{MPc}/N_C$  – отношение числа молекул MPc к числу атомов углерода в гибридном материале;  $\varphi$  – степень функционализации SWCNT молекулами MPc, вычисленная как мольная доля MPc в углеродной матрице;

Исходя из полученных значений массовых долей комплексов, было рассчитано отношение числа молекул ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ( $N_{MPc}$ ) к числу атомов углерода ( $N_C$ ) в SWCNT, которое для SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov составило 1:192 [(57,76% × 1684,42) / (42,24% × 12)], для SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov 1:336 [(70,52% × 1684,42) / (29,48% × 12)]; результаты занесены в табл. 15. Аналогично было рассчитано соотношение количества молекул ZnPc(Ogly<sub>6</sub>)<sub>3</sub> к количеству атомов углерода в восстановленном оксиде графена rGO-N3, которое для rGO-N3/ZnPc(Ogly<sub>6</sub>)<sub>3</sub>-cov составляет 1:240 [(63,06% × 1684,42) / (36,94% × 12)] и 1:487 [(77,62% × 1684,42) / (22,38% × 12)] для rGO-N3/ZnPc(Ogly<sub>6</sub>)<sub>3</sub>-noncov.

Исходя из значений  $N_{MPc}/N_C$ , была рассчитана степень функционализации  $\varphi$  как мольная доля MPc в гибридном материале (табл. 15). По полученным значениям можно сказать, что использование ковалентного способа пришивки приводит к увеличению степени функционализации  $\varphi$  приблизительно в 1,5-2 раза по сравнению с нековалентным способом. При этом  $\varphi_{SWCNT}$  на 25 и 45% выше, чем  $\varphi_{rGO}$  при их ковалентной и нековалентной функционализации соответственно, что, возможно, связано с более низкой адсорбционной ёмкостью восстановленного оксида графена [263].

На рис. 48 показаны кривые потери массы исходных SWCNT, комплексов CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub> и их гибридных материалов SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, зарегистрированные в инертной атмосфере, а также кривые потери массы комплексов ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> и их гибридных материалов SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>.

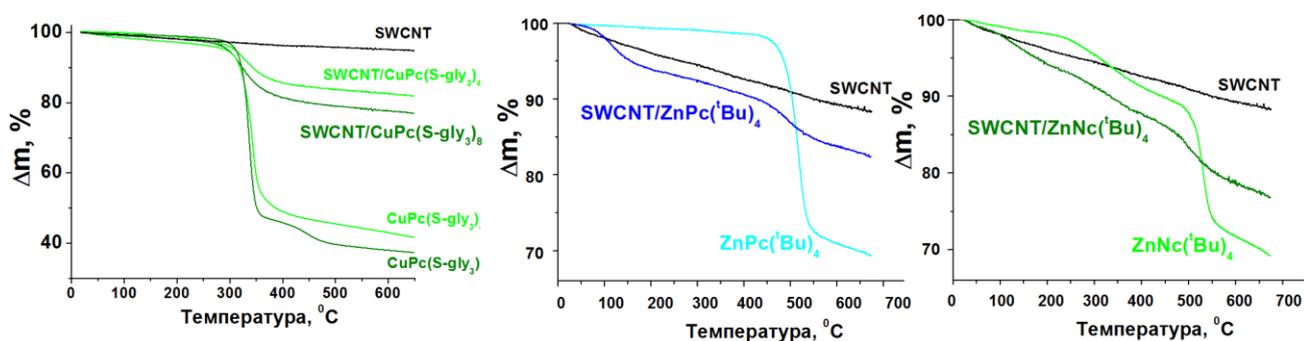


Рис. 48. Кривые потери массы исходных SWCNT, комплексов  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_8$ ,  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ ,  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  и их гибридных материалов.

Величины потери массы при  $600^\circ\text{C}$  для комплексов  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_8$ ,  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ ,  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  и их гибридных материалов представлены в табл. 16.

Таблица 16

Величины потери массы при  $600^\circ\text{C}$  для комплексов  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{S-gly})_8$ ,  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ ,  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  и их гибридных материалов

	SWCNT	CuPc-пу	SWCNT/ CuPc-пу	CuPc(S- gly) <sub>3</sub> <sub>4</sub>	SWCNT/ CuPc(S- gly) <sub>3</sub> <sub>4</sub>	CuPc(S- gly) <sub>3</sub> <sub>8</sub>	SWCNT/ CuPc(S- gly) <sub>3</sub> <sub>8</sub>
$\Delta m, \%$	4,66	54,90	29,80	56,94	16,58	60,05	22,42
$N_{\text{MPc}}/N_{\text{C}}$	-	-	1:185	-	1:405	-	1:395
$\phi, \%$	0	-	0,541	-	0,247	-	0,253
	SWCNT	ZnPc(tBu) <sub>4</sub>	SWCNT/ZnPc(tBu) <sub>4</sub>	ZnNc(tBu) <sub>4</sub>	SWCNT/ZnNc(tBu) <sub>4</sub>		
$\Delta m, \%$	10,7	29,1	16,3	28,3	21,5		
$N_{\text{MPc}}/N_{\text{C}}$	-	-	1:280	-	1:157		
$\phi, \%$	0	-	0,357	-	0,637		

Примечание:  $\Delta m$  – убыль массы образца при нагреве до  $600^\circ\text{C}$ ;  $N_{\text{MPc}}/N_{\text{C}}$  – отношение числа молекул МРс к числу атомов углерода в гибридном материале;  $\phi$  – степень функционализации SWCNT молекулами МРс, вычисленная как мольная доля МРс в углеродной матрице

Исходя из полученных значений и расчёта массовой доли МРс в гибридном материале, были вычислены отношения количеств адсорбированных молекул комплексов  $N_{\text{MPc}}$  к количеству атомов углерода  $N_{\text{C}}$  в гибридных материалах: в SWCNT/CuPc-пу оно составляет 1:185, в SWCNT/CuPc(S-gly)<sub>3</sub><sub>4</sub> равно 1:405, для SWCNT/CuPc(S-gly)<sub>3</sub><sub>8</sub> - 1:395; для SWCNT/ZnPc(tBu)<sub>4</sub> и SWCNT/ZnNc(tBu)<sub>4</sub> отношение  $N_{\text{MPc}}/N_{\text{C}}$  составляет 1:280 и 1:157 соответственно.

ТГ анализ показал, что степень функционализации  $\phi$  гибридного материала SWCNT/CuPc-пу в 2 раза превышает  $\phi_{\text{SWCNT/CuPc}(\text{S-gly})_4}$  и  $\phi_{\text{SWCNT/CuPc}(\text{S-gly})_8}$  в соответствующих гибридных материалах, что, по-видимому, связано с увеличением  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия за счёт наличия в молекуле CuPc-пу ароматического пиренового заместителя. В то же время количество адсорбированных молекул октазамещённого фтало-

цианината меди  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$  близко к количеству его тетразамещённого аналога  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ . Таким образом, заметного изменения количества МРс в гибридном материале при варьировании числа заместителей в макроцикле молекулы не наблюдается. При нековалентном связывании углеродных нанотрубок с молекулами нафталоцианината цинка  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  степень функционализации  $\phi$  возрастает в 1,8 раз что, по-видимому, связано с увеличением  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия за счёт расширения  $\pi$ -ароматической системы макроцикла нафталоцианина по сравнению с фталоцианиновым производным  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$ . Таким образом, определено, что  $\phi$  увеличивается приблизительно в 2 раза при введении дополнительного ароматического заместителя или увеличении  $\pi$ -системы макроцикла.

### 3.2.2 Сенсорные свойства гибридных углеродных материалов с фталоцианинатами металлов

Электропроводность слоёв углеродных и гибридных материалов, нанесённых на подложки со встречно-штыревыми электродами методом центрифугирования, исследовалась с помощью электрометра Keithley 236. В табл. 17 представлены значения удельной проводимости исследованных материалов до напуска аммиака.

Т а б л и ц а 17

Величина удельной электрической проводимости ( $\sigma$ ) гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена

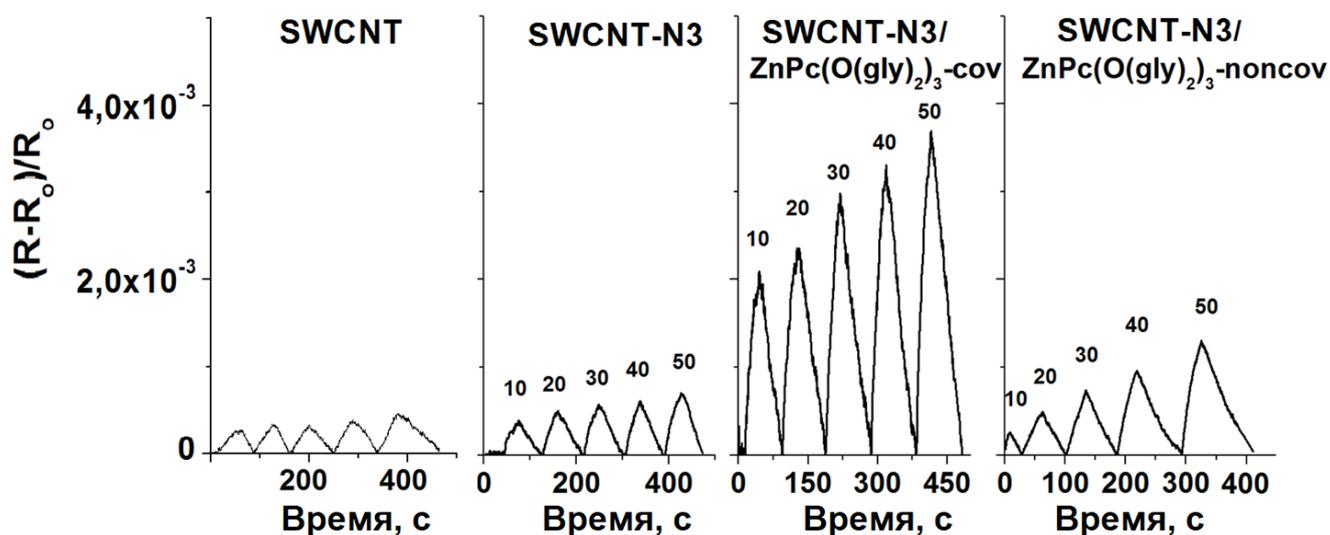
Материал	$\sigma \cdot 10^3$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Материал	$\sigma \cdot 10^3$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
SWCNT	2,0±0,1	SWCNT–N3/ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -noncov	1,7±0,09
SWCNT/ZnPc(tBu) <sub>4</sub>	1,9±0,1	SWCNT–N3/ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -cov	1,4±0,08
SWCNT/CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	1,9±0,1	rGO	1,9±0,08
SWCNT/ZnPc(tBu) <sub>4</sub>	1,8±0,1	rGO–N3/ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -noncov	1,8±0,08
SWCNT/CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1,8±0,1	rGO–N3/ZnPc(O-gly <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -cov	1,8±0,08
SWCNT/CuPc-пу	1,6±0,08		

Из табл. 17 видно, что функционализация SWCNT молекулами МРс приводит к понижению их удельной проводимости до 25%.

Сенсорные свойства гибридных материалов исследовались посредством измерения сопротивления их слоёв при напуске в ячейку аммиака различной концентрации, как было описано в разделе 3.1.3.

*Влияние природы углеродной матрицы и способа её функционализации на сенсорные свойства материала*

На рис. 49 представлены кривые изменения адсорбционно-резистивного отклика слоёв SWCNT при введении аммиака. Из данных видно, что добавление  $\text{NH}_3$  приводит к увеличению сопротивления нанотрубок, а при продувке воздухом значения сопротивления возвращаются к исходным, что свидетельствует об обратимости сенсорного отклика. Одним из объяснений увеличения сопротивления слоёв полупроводниковых SWCNT при напуске аммиака является уменьшение концентрации носителей заряда за счёт их рекомбинации с электронами газа-восстановителя, как более подробно было описано в разделе 1.3.1.

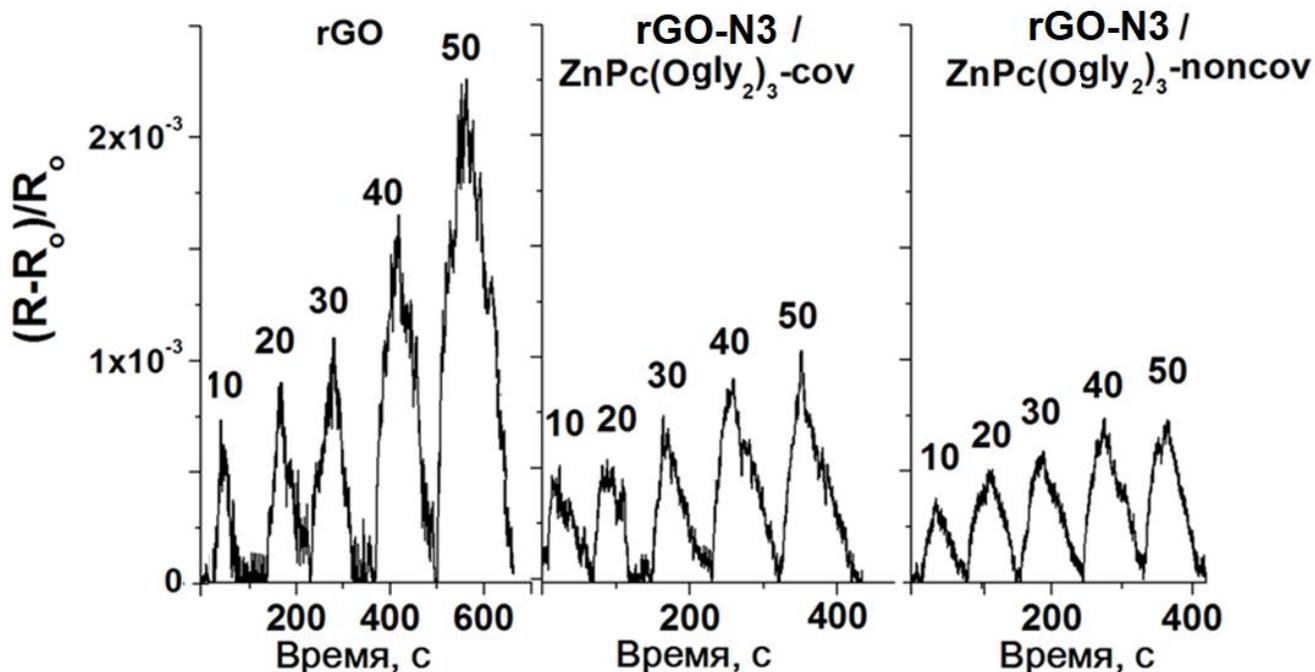


**Рис. 49.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика SWCNT, SWCNT-N3 и гибридных материалов SWCNT/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov и SWCNT/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov при введении 10-50 ppm аммиака [246].

Гибридные материалы демонстрируют более высокие значения сенсорного отклика  $S_{\text{resp}}$  на  $\text{NH}_3$  по сравнению с исходными SWCNT (рис. 49), что можно объяснить синергетическим эффектом [264-267], обусловленным комбинацией сенсорных свойств нанотрубок и производных фталоцианина за счёт образования комплексов с переносом заряда  $\text{SWCNT}^{\delta-}-\text{MPc}^{\delta+}$ , образующихся посредством  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между SWCNT и  $\text{ZnPc}(\text{O-gly})_3$  [199]. Сравнение величин откликов гибридных материалов SWCNT-N3/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov и SWCNT-N3/ZnPc(O-gly)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-noncov показывает, что слои ковалентно функционализированных SWCNT проявляют бóльшую чувствительность к аммиаку, чем гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации. Таким образом, величина сенсорного отклика коррелирует с количеством молекул

фталоцианината цинка, адсорбированных на поверхности углеродных нанотрубок, то есть со степенью функционализации углеродного материала  $\phi$ .

На рис. 50 представлены кривые изменения сопротивления слоёв восстановленного оксида графена и его гибридных материалов при введении аммиака.



**Рис. 50.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика rGO и его гибридных материалов с  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  при введении 10-50 ppm аммиака [246].

Из рис. 50 следует, что исходные слои исходного rGO обладают более высокой сенсорной чувствительностью (в 2-3 раза) по сравнению с их гибридными материалами rGO-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -noncov и rGO-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -cov. На основании данных КР-спектроскопии, мы предполагаем, что функционализация поверхности rGO азидными группами приводит к изменению структуры материала, которая во многом определяет его резистивные и сенсорные свойства [268-270]. Сравнение значений  $S_{\text{resp}}$  гибридных материалов показывает, что rGO-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -cov обладает большей сенсорной чувствительностью, чем rGO-N3/ $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$ -noncov. Как и в случае гибридных материалов на основе нанотрубок, величина отклика коррелирует со степенью функционализации rGO молекулами  $\text{ZnPc}(\text{O-gly}_2)_3$  (табл. 15).

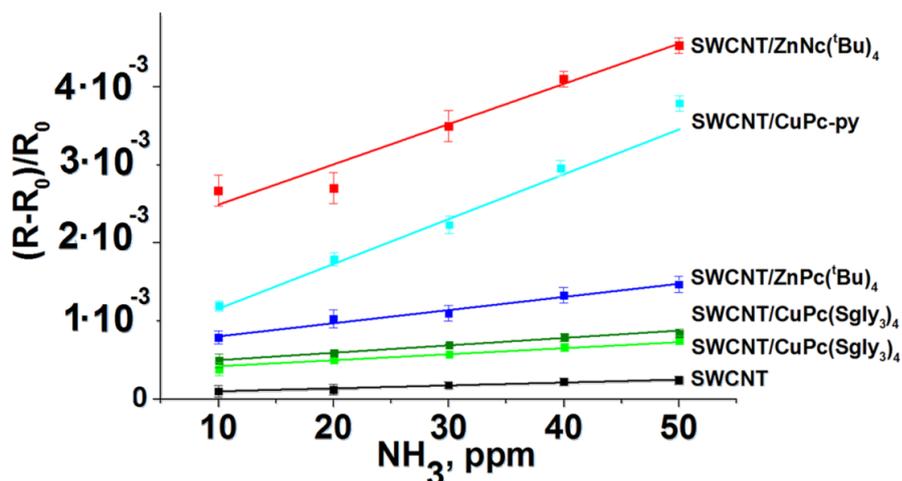
Из графиков рис. 49, 50 следует, что природа углеродной матрицы и способ её функционализации оказывают влияние на адсорбционно-резистивные свойства получаемых материалов:

- сенсорный отклик гибридов на основе SWCNT приблизительно в 4 раза превосходит отклик материалов на основе rGO;

- при ковалентной функционализации rGO сенсорный отклик возрастает в 1,2 раза по сравнению с его нековалентной функционализацией.
- при ковалентной функционализации нанотрубок SWCNT сенсорный отклик возрастает в 2,5 раза по сравнению с их нековалентной функционализацией.

*Влияние заместителей и ароматической системы макроцикла фталоцианинового комплекса на сенсорные свойства гибридного материала*

На рис. 51 показана зависимость величин относительных сенсорных откликов от концентрации аммиака для углеродных нанотрубок и их гибридных материалов с комплексами фталоцианинатов меди с различными заместителями CuPc-py, CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub> и комплексов цинка ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> и ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>.



**Рис. 51.** Зависимость относительного сенсорного отклика исходных нанотрубок SWCNT и гибридных материалов SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/CuPc-py, SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub> и SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub> от концентрации аммиака.

Все полученные гибридные материалы обладают большей чувствительностью к аммиаку, чем исходная углеродная матрица, от 4 до 20 раз (рис. 51, табл.18). При изменении размера макроцикла отклик уменьшается в ряду: SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> > SWCNT/ZnPc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> > SWCNT, а при варьировании числа и типа заместителей отклик изменяется в ряду: SWCNT/CuPc-py > SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ≈ SWCNT/CuPc(S-gly<sub>3</sub>)<sub>8</sub> > SWCNT. Изменение сенсорных свойств гибридов в указанных рядах может быть объяснено изменением строения MPc, а именно, расширением её π-системы посредством введения дополнительного ароматического заместителя (пиренового) или расширением π-системы макроцикла (при переходе от фталоцианина к нафталоцианину). Увеличение ароматической системы молекулы MPc приводит к усилению π-π-взаимодействий между MPc и поверхностью углеродных материалов, что увеличивает количественное со-

держание МРс в гибридном материале  $\phi$  (табл.16). Увеличение числа триэтиленгликолевых заместителей в МРс (на примере  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  и  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ ) столь высокого влияния на величину  $\phi$  и сенсорные свойства материала не оказывает (табл. 16).

При обобщении полученных результатов (табл. 18) наблюдается корреляция величины сенсорного отклика гибридных материалов и степени функционализации SWCNT молекулами МРс.

Таблица 18

**Сравнительная таблица величин относительного сенсорного отклика гибридных материалов на аммиак (при 50 ppm) и мольной доли фталоцианинатов в них**

Материал	$N_{\text{MPc}}/N_{\text{C}}$	$\phi$ , %	$S_{\text{resp}} \cdot 10^3$	$S_{\text{гибр.}}/S_{\text{SWCNT}}$
SWCNT/ZnNc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	157	0,637	4,2±0,2	21
SWCNT/CuPc-ру	185	0,541	3,9±0,2	19,5
SWCNT-N3/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-N3/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:  $N_{\text{MPc}}/N_{\text{C}}$  - отношение числа атомов углерода в SWCNT к числу молекул МРс в гибридном материале;  $\phi$  - степень функционализации SWCNT молекулами МРс, вычисленная как мольная доля МРс в углеродной матрице;  $S_{\text{resp}}$  - величина отн. сенсорного отклика на 50 ppm  $\text{NH}_3$ ;  $S_{\text{гибр.}}/S_{\text{SWCNT}}$  - отношение величин сенсорного отклика гибридного материала к отклику SWCNT при введении 50 ppm  $\text{NH}_3$*

При этом максимальное увеличение сенсорного отклика наблюдается для слоёв SWCNT/ZnNc(<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, SWCNT/CuPc-ру и SWCNT-N3/ZnPc(O-gly<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-cov: их отклик увеличивается до 20 раз по сравнению с исходными нанотрубками и до 3-х раз по сравнению с другими гибридными материалами, исследованными в данной работе.

### Заключение

Таким образом, было показано, что чем больше степень функционализации гибридных материалов молекулами фталоцианинатов, тем выше чувствительность их слоёв к аммиаку. В свою очередь, степень функционализации углеродных наноматериалов можно увеличить как за счёт усиления  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между молекулами МРс и поверхностью углеродных материалов посредством введения дополнительного ароматического заместителя (например, пиренового) или расширения  $\pi$ -системы (например, при переходе от фталоцианина к нафталоцианину), так и путём образования ковалентных связей между компонентами гибридного материала.

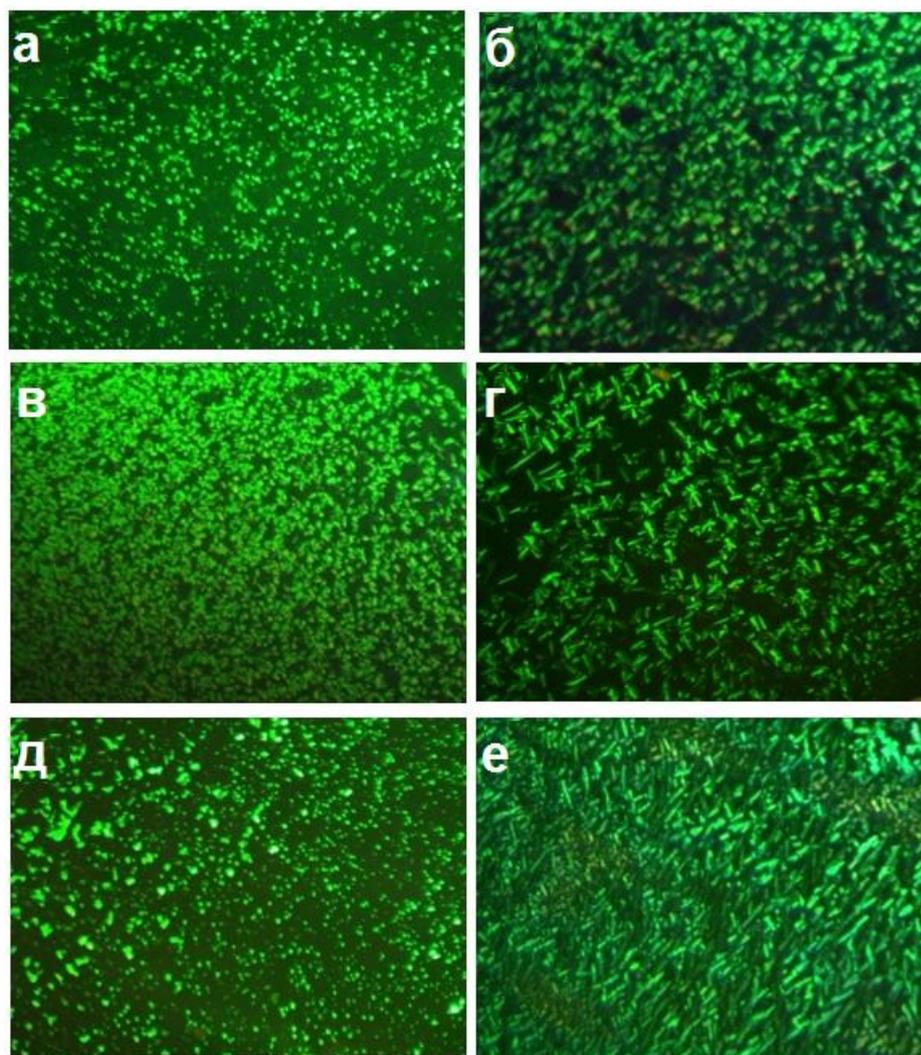
### **3.3 Композитные материалы на основе жидкокристаллических фталоцианинатов CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру и одностенных углеродных нанотрубок**

Композитные материалы фталоцианинатов с нанотрубками можно рассматривать в качестве альтернативы гибридным при создании активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров ввиду нескольких причин. Во-первых, основным компонентом композитного материала является слой фталоцианината металла, который проявляет обратимый сенсорный отклик на некоторые газы с хорошей воспроизводимостью (раздел 1.2.4). Во-вторых, методика получения композитного материала является менее трудоёмкой, чем функционализация углеродных материалов, и позволяет с высокой точностью контролировать соотношения исходных компонентов (MPc и SWCNT). На основе комплексов фталоцианина, обладающих наиболее высоким сенсорным откликом на аммиак CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру (рис. 35) и углеродных нанотрубок были получены композитные материалы MPc-ру/SWCNT-х% (где M=2H, Cu, Co, х – массовая доля углеродных нанотрубок в композите). Для получения композитов MPc-ру/SWCNT-х% к раствору соответствующего фталоцианината добавляли от 0,1 до 1 мас. % SWCNT при ультразвуковой обработке в течение 1-2 часов.

#### **3.3.1 Характеризация композитных материалов CuPc-ру/SWCNT-1%, CoPc-ру/SWCNT-1%, H<sub>2</sub>Pc-ру/SWCNT-1%**

*Исследование жидкокристаллических свойств фталоцианинатов и их композитных материалов*

Фталоцианинаты CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру и их композиты CuPc-ру/SWCNT-1%, CoPc-ру/SWCNT-1%, H<sub>2</sub>Pc-ру/SWCNT-1% были исследованы методами ПОМ, оптической спектроскопии и РФА. Исследование методом ПОМ показало (рис. 52), что как для исходных комплексов, так и их композитов наблюдаются текстуры, возникающие за счёт двулучепреломления поляризованного света в анизотропной среде, характерные для колончатых мезофаз. При повышении температуры от 20 до 250°C не наблюдалось изменения текстуры плёнок фталоцианинатов, что свидетельствует о сохранении жидкокристаллической фазы данных веществ в данном интервале температур. При T > 250°C наблюдалось образование изотропной жидкости с частичным разложением комплексов.



**Рис. 52.** Изображения, полученные методом поляризационной оптической микроскопии, плёнок CoPc-ру (*a*), CuPc-ру (*б*) и H<sub>2</sub>Pc-ру (*д*) и их композитных материалов CoPc-ру /SWCNT-1% (*б*), CuPc-ру /SWCNT-1% (*в*) и H<sub>2</sub>Pc-ру/SWCNT-1% (*е*) [244].

Текстуры композитов MPc-ру/SWCNT-1% (рис. 52б,в,е) несколько отличаются от текстур соответствующих MPc-ру (рис. 52а,в,д): включение углеродных нанотрубок в ЖК-матрицу фталоцианината приводит к увеличению размера доменов. Предполагается, что SWCNT могут выступать в качестве центров формирования ориентированных доменов при фазовом переходе из изотропной жидкости в мезофазу, как это наблюдалось в случае нематических жидких кристаллов в работе [209].

Типы мезофаз фталоцианиновых комплексов и их композитов были установлены методом РФА (табл. 19) [244].

Данные РФА для фталоцианинатов металлов CoPc-ру, CuPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру и их композитов CoPc-SWCNT 1%, CuPc-SWCNT 1% и H<sub>2</sub>Pc-SWCNT 1% при комнатной температуре

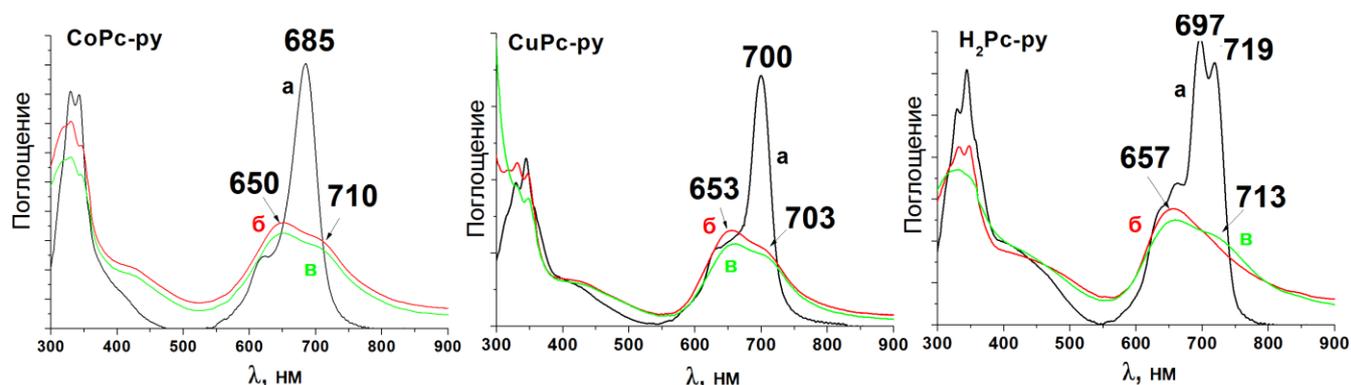
Вещество	Тип мезофазы	Эксп. расстояние, Å	Теоретич. расстояние, Å	Индексы Миллера (hkl)
CuPc-ру	Col <sub>h</sub>	21,02	21,02	100
		12,10	12,13	110
		10,49	10,51	200
		8,01	7,94	210
CuPc-ру/SWCNT-1%	Col <sub>h</sub>	21,61	21,61	100
		12,9	12,48	110
		10,72	10,80	200
		8,25	8,17	210
CoPc-ру	Col <sub>h</sub>	21,65	21,65	100
		13,46	12,50	110
		10,84	10,82	200
		8,84	8,18	210
CoPc-ру/SWCNT-1%	Col <sub>h</sub>	21,81	21,81	100
		13,46	12,59	110
		11,76	10,90	200
		8,92	8,24	210
H <sub>2</sub> Pc-ру	Col <sub>h</sub>	21,87	21,87	100
		12,41	12,62	110
		10,18	10,93	200
		8,38	8,26	210
H <sub>2</sub> Pc-ру/SWCNT-1%	Col <sub>h</sub>	21,73	21,73	100
		12,24	12,54	110
		10,63	10,84	200
		9,33	8,21	210

Примечание: Col<sub>h</sub> – колончатая гексагональная фаза

На рентгенограммах плёнок фталоцианинатов при комнатной температуре наблюдаются дифракционные пики, которым соответствуют межплоскостные расстояния с соотношениями  $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7}$ , что указывает на образование Col<sub>h</sub> фазы. РФА композитных материалов показал, что добавление 1 мас. % углеродных нанотрубок в матрицу фталоцианинатов приводит к незначительному увеличению межплоскостных расстояний, при этом тип мезофазы не изменяется.

*Исследование плёнок жидкокристаллических фталоцианинатов и их композитных материалов*

Тонкие плёнки CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру и их композитов были получены методом центрифугирования соответствующих растворов в ДМФА. Электронные спектры поглощения растворов (а) и плёнок CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру в ДМФА (б), а также плёнок композитов, содержащих 1% SWCNT (в), представлены на рис. 53.



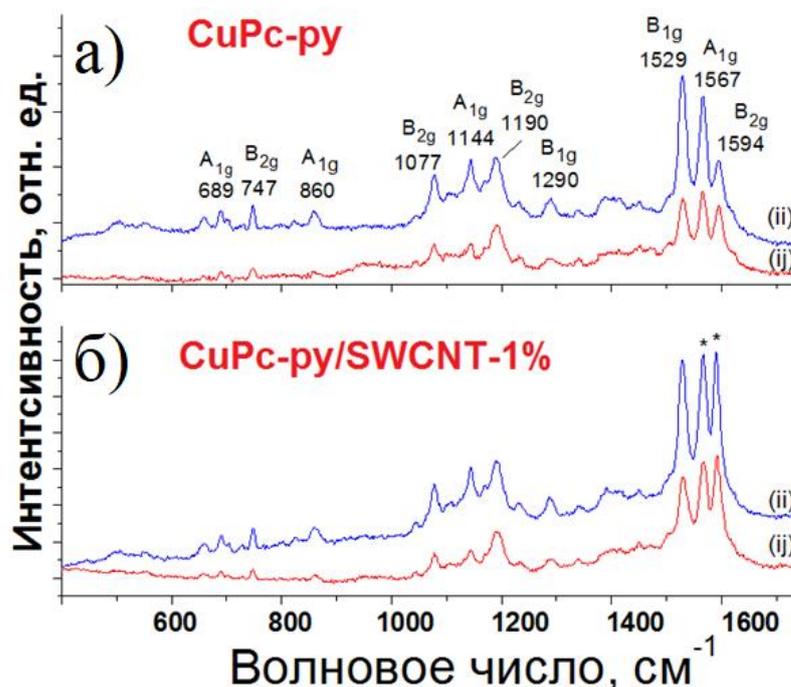
**Рис. 53.** Спектры поглощения растворов МРс-ру в ДМФА (*а*), их плёнок (*б*) и плёнок композитов МРс-ру/SWCNT-1% (*в*).

Для исследуемых фталоцианинатов наблюдаются типичные ЭСП: для их спектров характерно наличие Q-полосы в диапазоне 650-800 нм и В-полосы в диапазоне 300-400 нм. В данном случае интенсивная Q-полоса при 685 и 700 нм соответствует мономерным формам CoPc-ру и CuPc-ру соответственно, полосы 719 и 697 нм – мономерной форме H<sub>2</sub>Pc-ру. Наличие плеч в спектре CoPc-ру при 625 нм, CuPc-ру при 643 нм и H<sub>2</sub>Pc-ру при 666 и 634 нм объясняется молекулярной агрегацией данных комплексов в ДМФА.

ЭСП плёнок отличаются от спектров соответствующих растворов МРс-ру: в Q-диапазоне наблюдается сдвиг максимума поглощения в синюю область до 650 нм для плёнок CoPc-ру, до 653 нм для CuPc-ру и 657 нм для H<sub>2</sub>Pc-ру, что свидетельствует об образовании колонок из молекул фталоцианинатов, упакованных параллельно относительно друг друга, что характерно для многих комплексов фталоцианина, образующих Col<sub>h</sub> мезофазу [59, 227]. В спектрах поглощения плёнок композитных материалов CoPc-ру/SWCNT-1%, CuPc-ру/SWCNT-1% и H<sub>2</sub>Pc-ру/SWCNT-1% (рис. 53, кривые «в») не наблюдается значительных отличий от ЭСП плёнок соответствующих фталоцианиновых комплексов, что свидетельствует о незначительном влиянии малых добавок SWCNT в жидкокристаллическую фталоцианиновую матрицу на взаимное расположение молекул МРс-ру в их плёнках.

Методом поляризационной КР-спектроскопии была изучена ориентация молекул CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру в плёнках и их композитах CoPc-ру/SWCNT-1%, CuPc-ру/SWCNT-1% и H<sub>2</sub>Pc-ру/SWCNT-1%. На рис. 54*б* в качестве примера показаны КР-спектры плёнок CuPc-ру (рис. 54*а*) и его композитов (рис. 54*б*), нанесённых на стеклянные подложки, зарегистрированные в параллельной (*ii*) и перекрестной (*ij*) поляризации.

ях падающего и рассеянного света. Были измерены соотношения интенсивностей  $I_{ii}/I_{ij}$  самых интенсивных линий, для которых установлен тип симметрии [47, 228-230].



**Рис. 54.** КР-спектры плёнок CuPc-ру (а) и CuPc-ру/SWCNT-1% (б), измеренных в параллельной (ii) и перекрестной (ij) поляризации падающего и рассеянного света. Полосы, помеченные звёздочкой, соответствуют колебаниям связей в SWCNT.

Средние значения  $I_{ii}/I_{ij}$  для  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$  соответственно составили 3,7, 3,6 и 1,4 для плёнок CuPc-ру, а в случае плёнок композита CuPc-ру/SWCNT-1% – 3,9, 3,2 и 1,4 соответственно. По данным соотношениям были рассчитаны углы наклона молекул относительно поверхности подложки в плёнках CuPc-ру и CuPc-ру/SWCNT-1%, которые составили  $85^\circ$  и  $82^\circ$  соответственно. Аналогичные результаты были получены для остальных плёнок  $H_2Pc$ -ру,  $CoPc$ -ру и их композитов.

Согласно данным вольтамперометрических измерений, добавление 1 мас. % углеродных нанотрубок в матрицу фталоцианинатов приводит к увеличению проводимости плёнок более чем на 3 порядка (табл. 20): если удельная проводимость  $MPc$ -ру ( $M=2H, Cu, Co$ ) составляет  $1-9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , то для их композитных материалов  $6-7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Т а б л и ц а 20

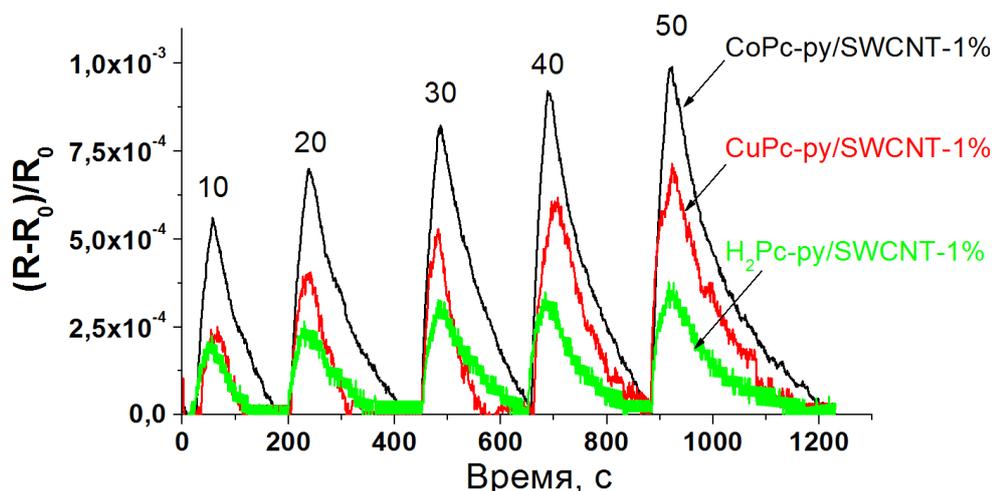
**Значения удельной электрической проводимости плёнок металлокомплексов фталоцианина CuPc-ру, CoPc-ру, H<sub>2</sub>Pc-ру и их композитных материалов, содержащих 1 мас. % SWCNT**

Вещество	CuPc-ру	CoPc-ру	H <sub>2</sub> Pc-ру
$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Материал	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 в количестве до 1 мас. % к фталоцианиновой матрице не приводит к значительным изменениям её ЖК-свойств и ориентации молекул в их плёнках, однако, увеличивает электропроводность материала, которая становится сопоставимой с электропроводностью гибридных материалов, описанных ранее (табл.17).

### 3.3.2 Сенсорные свойства композитных материалов *CuPc-пу/SWCNT-1%*, *CoPc-пу/SWCNT-1%*, *H<sub>2</sub>Pc-пу/SWCNT-1%*

Сенсорные свойства композитных материалов исследовались посредством измерения сопротивления их плёнок при взаимодействии с аммиаком аналогично плёнкам МРс (раздел 3.1.3). На рис. 55 показаны кривые сенсорного отклика композитных материалов, содержащих 1 мас. % углеродных нанотрубок, при введении 10, 20, 30, 40 и 50 ppm аммиака.

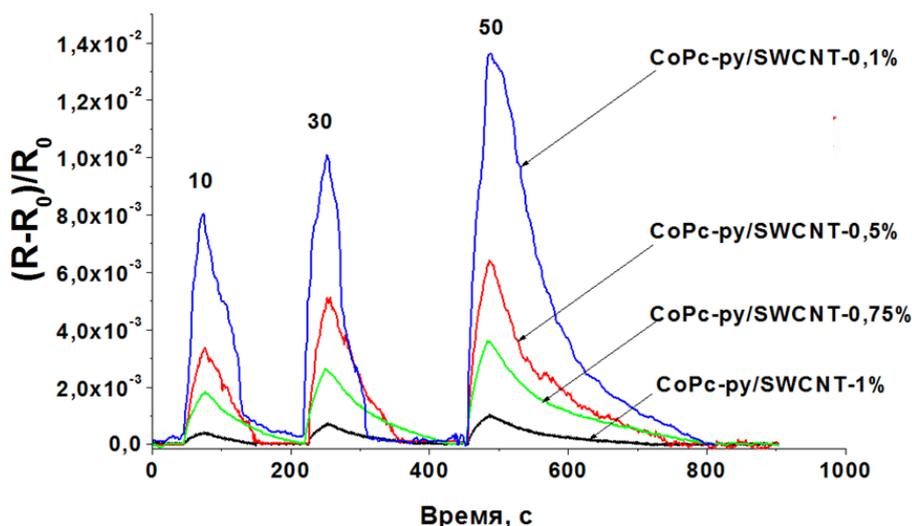


**Рис. 55.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок композитных материалов *CoPc-пу/SWCNT*, *CuPc-пу/SWCNT*, *H<sub>2</sub>Pc-пу/SWCNT*, содержащих 1 мас. % нанотрубок, при введении 10-50 ppm аммиака.

Поведение сенсорного отклика композитных материалов при напуске  $\text{NH}_3$  аналогично отклику МРс-пу (рис. 33): происходит увеличение сопротивления слоёв при вводе аммиака, которое возвращается к исходным значениям при продувке ячейки воздухом, наблюдается обратимый сенсорный отклик, величина которого уменьшается в ряду: *CoPc-пу/SWCNT-1%* > *CuPc-пу/SWCNT-1%* > *H<sub>2</sub>Pc-пу/SWCNT-1%*. Указанный ряд сенсорной чувствительности аналогичен ряду чувствительности исходных МРс-пу (рис. 36), что объясняется определяющим влиянием фталоцианиновой матрицы на сенсорные свойства плёнок композитных материалов. Следует отметить, что величина сенсорного

отклика композитных материалов близка к отклику гибридных материалов, что связано с близкими значениями их удельной проводимости.

Обнаружено, что уменьшение количества углеродных нанотрубок с 1 до 0,1 мас. % во фталоцианиновой матрице приводит к уменьшению проводимости плёнок композитных материалов с  $7,0 \cdot 10^{-3}$  до  $4,0 \cdot 10^{-3}$  Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$  (приблизительно на 40%), а сенсорный отклик при этом возрастает до 15 раз с  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1,4 \cdot 10^{-2}$  (рис. 56).



**Рис. 56.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика композитных материалов CoPc-py/SWCNT-x% (x – массовая доля (%) SWCNT) при введении 10, 30 и 50 ppm аммиака [244].

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 МРС в сенсорных устройствах.

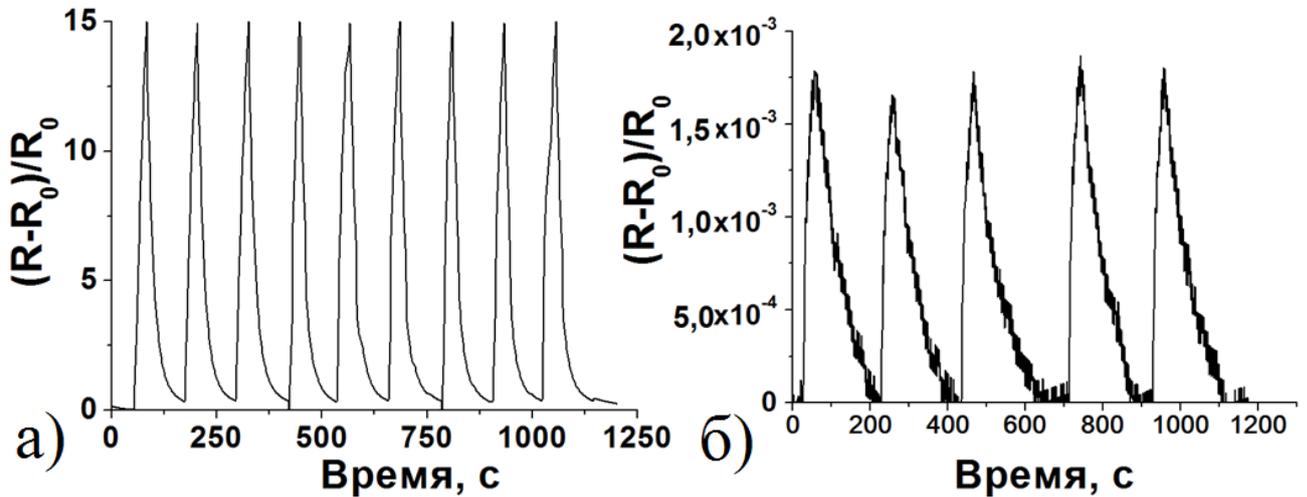
### 3.4 Сенсорные характеристики слоёв ЖК-фталоцианинатов и гибридных материалов

Для сенсорных слоёв, помимо величины их отклика  $S_{\text{resp}}$ , важными характеристиками являются воспроизводимость, время регенерации, селективность, предел обнаружения аналита, а также гигро- и термостабильность. Для плёнок CoPc-py, являющихся наиболее чувствительными к аммиаку среди изученных нами, были выполнены измерения сенсорного отклика в различных режимах: при циклировании, при введении малых концентраций газа-аналита, при нагревании, а также проведено исследование возможности селективного обнаружения аммиака в присутствии других газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ). Аналогичные измерения были проведены и для гибридного материала с углеродными на-

нотрубками SWCNT/CuPc-ру, слой которого также является наиболее чувствительными на аммиак среди углеродных материалов, исследованных в данной работе.

#### *Воспроизводимость сенсорного отклика*

На рис. 57 представлены кривые, полученные при циклировании, т.е. при многократно повторяющемся введении 20 ppm аммиака с последующей продувкой воздухом.

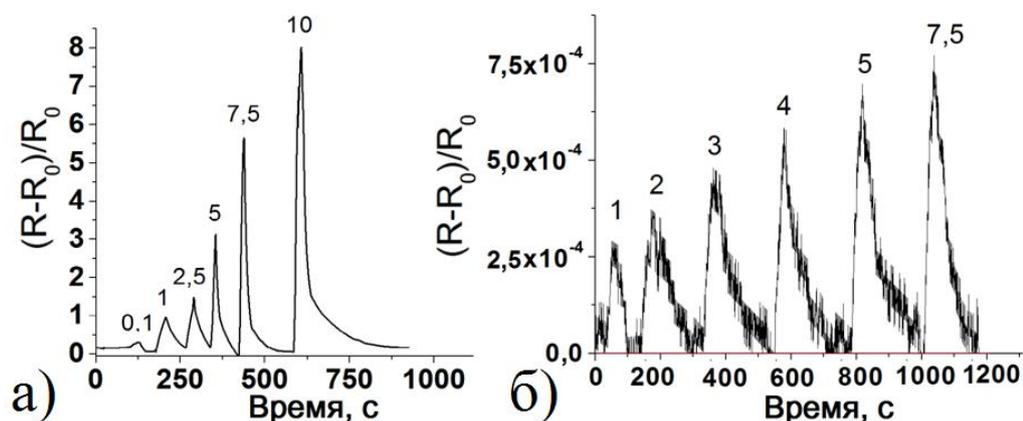


**Рис. 57.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок CoPc-ру (а) и слоёв SWCNT/CuPc-ру (б) при многократном введении 20 ppm аммиака.

Показано, что как в случае плёнок CoPc-ру (а), так и гибридного материала SWCNT/CuPc-ру (б), циклирование не приводит к существенному изменению величины сенсорного отклика и времени его регенерации: систематическая погрешность не превышает 5 и 10% соответственно.

#### *Предел обнаружения*

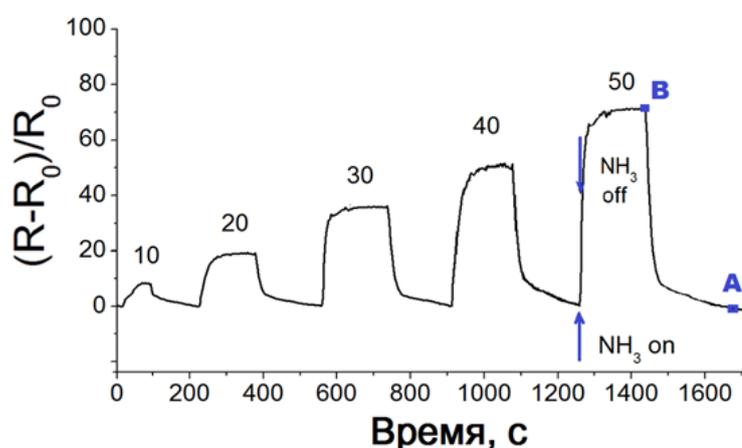
Поиск материалов, обладающих высокими значениями сенсорного отклика на малые концентрации газов-аналитов, является актуальной задачей для многих отраслей, в том числе для биомедицинских приложений, например, для диагностики заболеваний по составу выдыхаемого воздуха [271]. На рис. 58а представлены кривые сенсорного отклика плёнок CoPc-ру при введении 0,1-10 ppm аммиака. Из рисунка видно, что слои обладают существенным адсорбционно-резистивным откликом  $S_{\text{resp}} = 0,25$ , при этом отношение сигнал/шум для минимальной концентрации 0,1 ppm составляет не менее 10, а для гибридного материала SWCNT/CuPc-ру – не менее 3-х при введении 1 ppm  $\text{NH}_3$  (рис. 58б).



**Рис. 58.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок CoPc-ру (а) и слоёв SWCNT/CuPc-ру (б) при введении малых концентраций аммиака.

#### *Временные характеристики сенсорного отклика*

Исследование времён регенерации ( $\tau_{\text{рег}}$ ) плёнок фталоцианинатов, а также гибридных материалов проводилось в статическом режиме: введение 50 ppm  $\text{NH}_3$  в ячейку осуществлялось в течение 30 секунд при общей скорости потока 300 мл/мин, после чего подача аммиака и газа-носителя прекращалась, а ячейка оставалась наполненной смесью аммиака с газом-носителем; после того, как сопротивление плёнки достигало стационарного значения, осуществлялась продувка ячейки газом-носителем до полного удаления аммиака, о чём свидетельствовало возвращение сопротивления плёнки к исходному значению. Время регенерации определялось как разность времён точками А и В (рис. 59), относящиеся соответственно к моменту регенерации отклика и его максимальным стационарным значением.



**Рис. 59.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок CoPc-ру, измеренная в стационарном режиме при введении 10-50 ppm аммиака.

Времена регенерации  $\tau_{\text{рег}}$  сенсора после введения 50 ppm аммиака

Сенсорный слой	$\tau_{\text{рег}}$ , с	Сенсорный слой	$\tau_{\text{рег}}$ , с
CuPc(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>	450±30	SWCNT	800±90
CuPc(OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub>	500±35	SWCNT-N3	500±50
CuPc(SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub>	440±30	rGO	150±20
CuPc(SC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>4</sub>	500±35	SWCNT/CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	250±30
CuPc(O-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	300±30	SWCNT/CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	250±30
CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	250±20	SWCNT/CuPc-py	200±20
CuPc(S-gly <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	250±20	SWCNT/ZnPc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	250±30
CuPc-py	180±15	SWCNT/ZnNc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	250±30
CoPc-py	160±15	SWCNT/ZnPc(Ogly <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -cov	300±30
H <sub>2</sub> Pc-py	180±15	SWCNT/ZnPc(Ogly <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -noncov	300±30
ZnPc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	300±30	rGO-N3/ZnPc(Ogly <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -cov	70±10
ZnNc( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	350±30	rGO-N3/ZnPc(Ogly <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -noncov	60±10

Полученные данные, занесённые в табл. 21, показывают, что наименьшими значениями  $\tau_{\text{рег}}$  обладают плёнки несимметрично замещённых фталоцианинатов CoPc-py, CuPc-py и H<sub>2</sub>Pc-py (180±15 секунд), в то время как времена регенерации плёнок симметрично замещённых фталоцианинатов CuPc с алкильными заместителями варьируются от 250 до 500 секунд. Анализ данных таблицы также показывает, что слои гибридных материалов на 30-50% быстрее восстанавливают показатели своего сопротивления после продувки воздухом, чем исходные углеродные материалы SWCNT и rGO.

Зависимость величины сенсорного отклика плёнок CoPc-py (а) и и слоёв гибридного материала SWCNT/CuPc-py (б) от концентрации аммиака представлена на рис. 60.

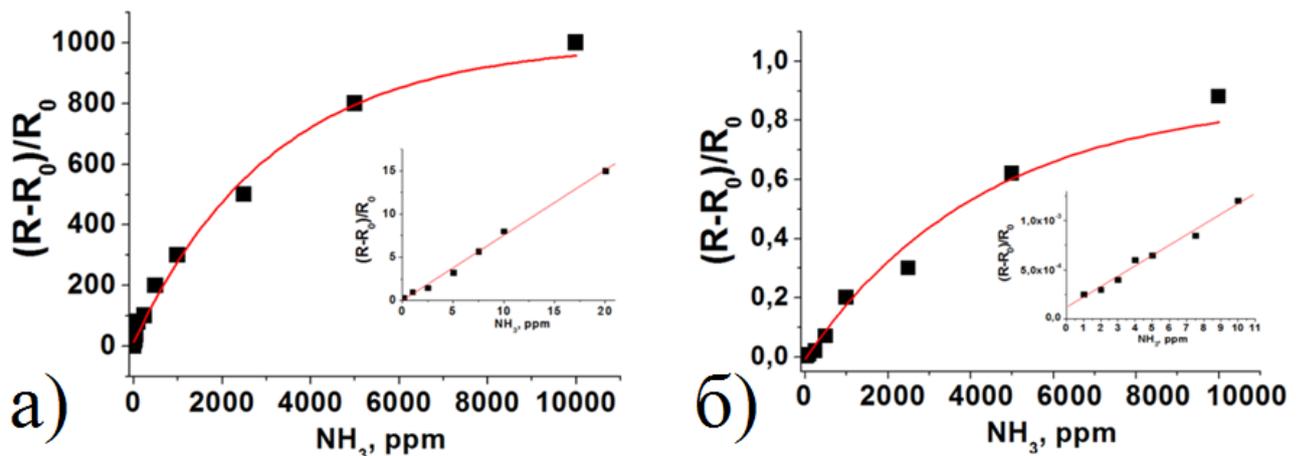


Рис. 60. Зависимость величины сенсорного отклика плёнок CoPc-py (а) и слоёв гибридного материала SWCNT/CuPc-py (б) от концентрации аммиака (0,1-10 000 ppm).

Зависимость величины сенсорного отклика как плёнок CoPc-py, так и слоёв SWCNT/CuPc-py от концентрации аналита стремится к стационарному значению и име-

ет вид классической изотермы Лэнгмюра  $\Theta = bp/(1 + bp)$  (где  $\Theta$  – отношение адсорбции при постоянном давлении к предельной адсорбции,  $b$  – константа адсорбции,  $p$  – парциальное давление аналита). Следует отметить (см. вкладки на рис. 69а,б), что в области малых концентраций от 0,1 до 20 ppm в обоих случаях наблюдаются линейные зависимости сенсорного отклика от концентрации аналита, что описывается законом Генри. Эта область может быть использована, например, для детектирования количеств аммиака ниже ПДК.

#### Влияние влажности

На примере комплексов фталоцианинатов, содержащих заместители различной природы, а именно  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  с алкильными заместителями и  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  с триэтиленгликолевыми заместителями, было изучено влияние относительной влажности на показатели  $S_{\text{resp}}$  на аммиак. Кривые сенсорного отклика, измеренного в стационарном режиме при различных значениях относительной влажности воздуха (RH), представлены на рис. 61.

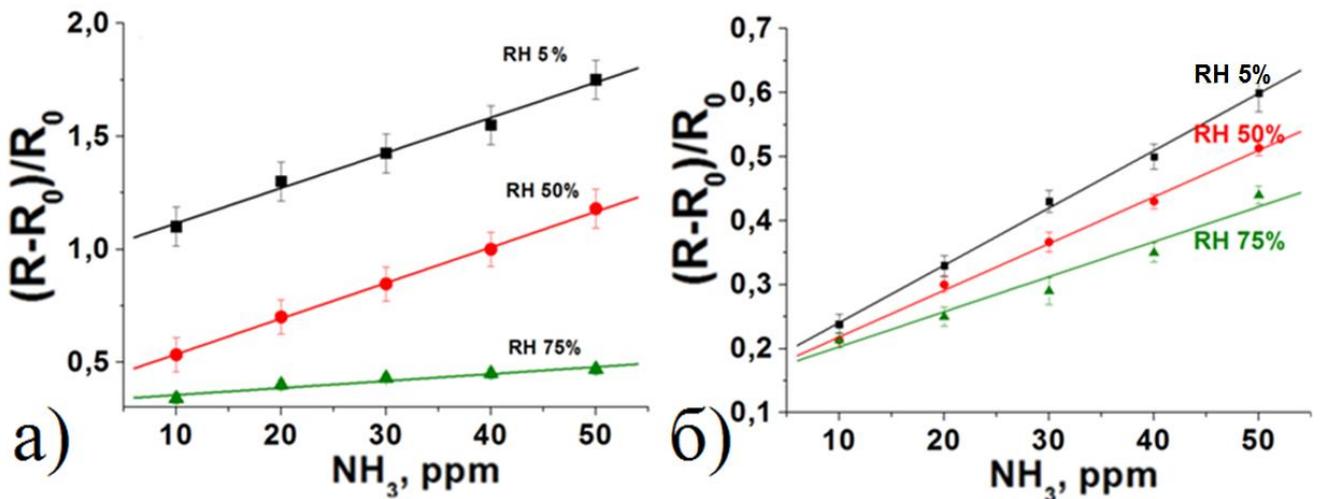
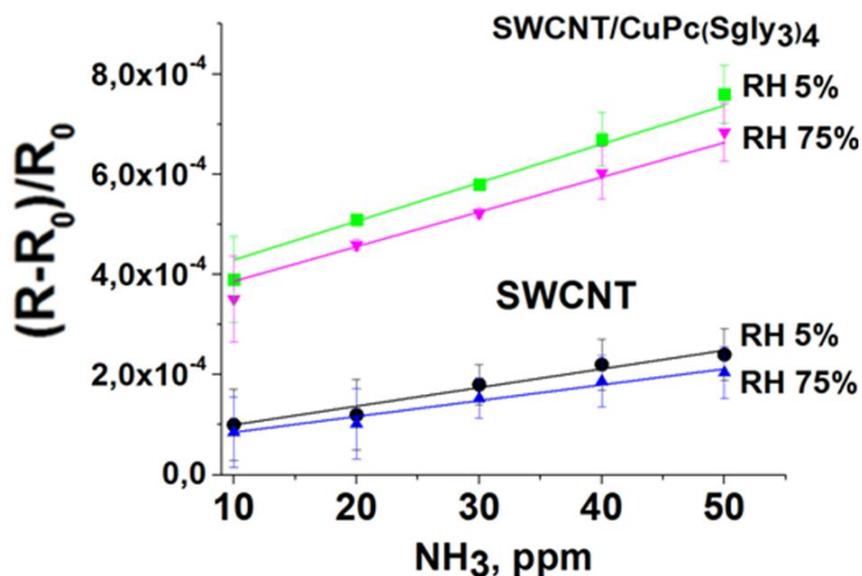


Рис. 61. Зависимость сенсорного отклика плёнок  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  (а) и  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  (б) от концентрации аммиака при различных величинах относительной влажности. RH – значение относительной влажности воздуха [247].

Из рис. 61а видно, что сенсорная чувствительность плёнок  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ , в состав которого входят триэтиленгликолевые заместители, в большей степени зависит от влажности, чем в случае  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$ , содержащего алкильные заместители (рис. 70б). Так, при увеличении RH с 5 до 75% сенсорный отклик плёнки  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  уменьшился в 3,5 раза, а плёнки  $\text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4$  – в 1,5 раза. Причиной уменьшения величины  $S_{\text{resp}}$  с ростом влажности воздуха может являться растворение аналита (аммиака) в парах воды, а также конкурентная сорбция молекул воды на поверхности сенсорного слоя. Более

сильное влияние влажности на чувствительность плёнок  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  к аммиаку может быть объяснено более полярным характером триэтиленгликолевых заместителей в макроцикле, что способствует лучшей адсорбции молекул воды, по сравнению с алкильными заместителями. В работе [272] показано, что сенсорные свойства плёнки незамещённого фталоцианината кобальта в меньшей степени зависят от влажности воздуха, чем при использовании плёнки замещённого фталоцианината кобальта, содержащего полярные сульфогруппы. Для уменьшения влияния влажности в литературе используют гибридные материалы МРС с полимерами [273].

В случае гибридных материалов на основе SWCNT (рис. 71) повышение относительной влажности от 5 до 75% приводит к понижению их отклика на 10%, а исходных нанотрубок на 15%. Такое поведение можно объяснить бóльшей адсорбционной ёмкостью и площадью удельной поверхности углеродных материалов по сравнению с плёнками фталоцианинатов, что позволяет им адсорбировать как молекулы воды, так и молекулы аналита (в диапазоне 10-50 ppm  $\text{NH}_3$ ) без существенного влияния на чувствительность сенсорного слоя.



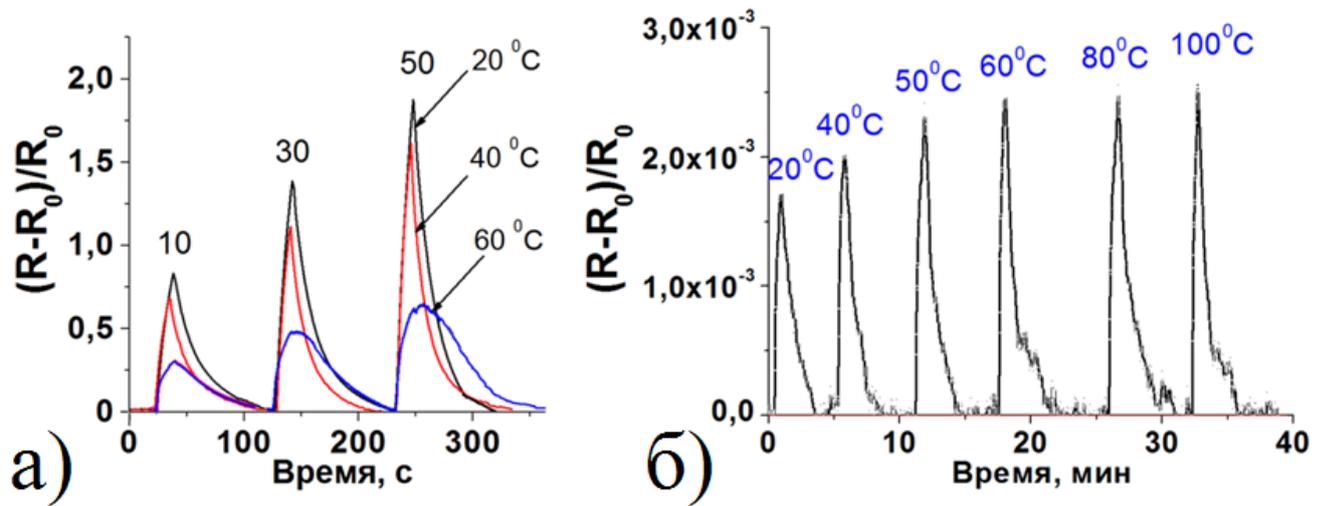
**Рис. 62.** Зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT и  $\text{SWCNT}/\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  от концентрации аммиака при различных величинах относительной влажности.

RH – значение относительной влажности воздуха.

#### *Влияние температуры*

На примере ЖК-комплекса  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  было изучено влияние температуры на сенсорные свойства его плёнок. Из рис. 63а видно, что повышение температуры плёнок до  $60^\circ\text{C}$  приводит к снижению величины сенсорного отклика в 3 раза по сравнению  $S_{\text{resp}}$ ,

измеренным при комнатной температуре. Полученные результаты коррелируют с данными литературных источников по исследованию адсорбционно-резистивного отклика плёнок других ЖК-фталоцианинатов [39, 117], где уменьшение резистивной чувствительности слоя связывают с изменением морфологии плёнки ЖК-фталоцианината при нагревании вследствие его термотропных жидкокристаллических свойств.

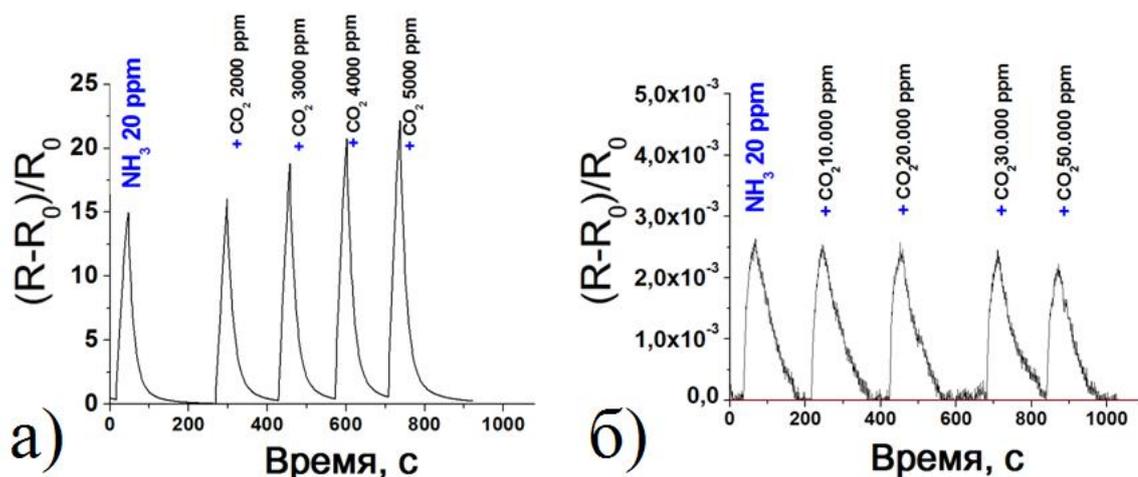


**Рис. 63.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок  $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$  при введении 10, 30 и 50 ppm аммиака, измеренный при различных температурах (а) и SWCNT/CuPc-ру при введении 20 ppm аммиака, измеренный при различных температурах (б).

В случае гибридных материалов (рис. 63б) увеличение температуры, напротив, приводит к возрастанию сенсорного отклика на  $\text{NH}_3$ , что может быть связано с ростом скорости диффузии газа-аналита в объём сенсорного слоя [274].

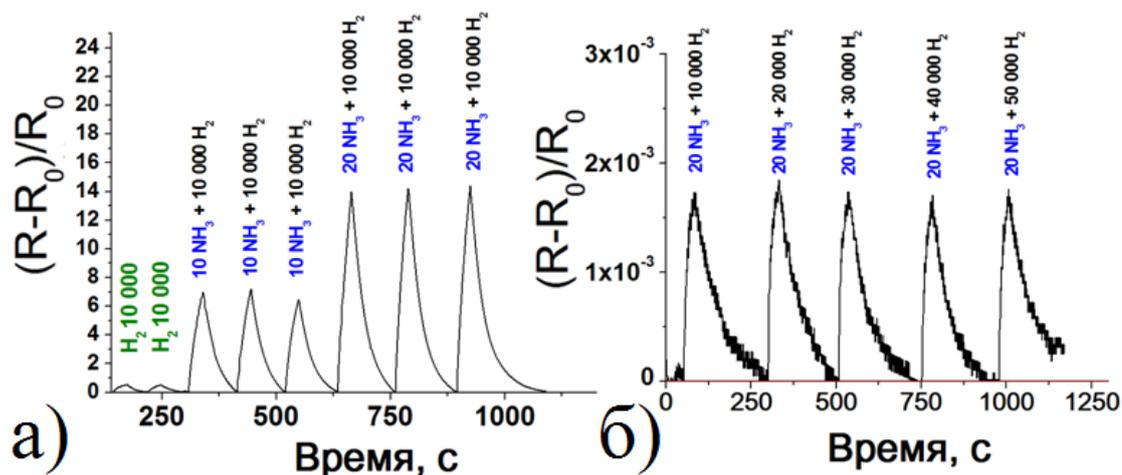
#### *Селективность определения аммиака в присутствии водорода и углекислого газа*

Возможность селективного определения аммиака была изучена с использованием его смесей с водородом и углекислым газом. Наличие углекислого газа (от 2000 до 5000 ppm) в газовой смеси, содержащей аммиак (20 ppm), приводило к изменению сенсорного отклика CoPc-ру: наблюдалось увеличение значений  $S_{\text{resp}}$  на 10-40% в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  (рис. 64а); в то время как для гибридных материалов SWCNT/CuPc-ру (рис. 64б) введение  $\text{CO}_2$  до 30000 ppm не привело к изменению сенсорного отклика, а дальнейшее увеличение концентрации углекислого газа до 50000 ppm привело к снижению величины отклика на 12%.



**Рис. 64.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок CoPc-ру (а) и слоёв гибридного материала SWCNT/CuPc-ру (б) при введении 20 ppm аммиака совместно с углекислым газом.

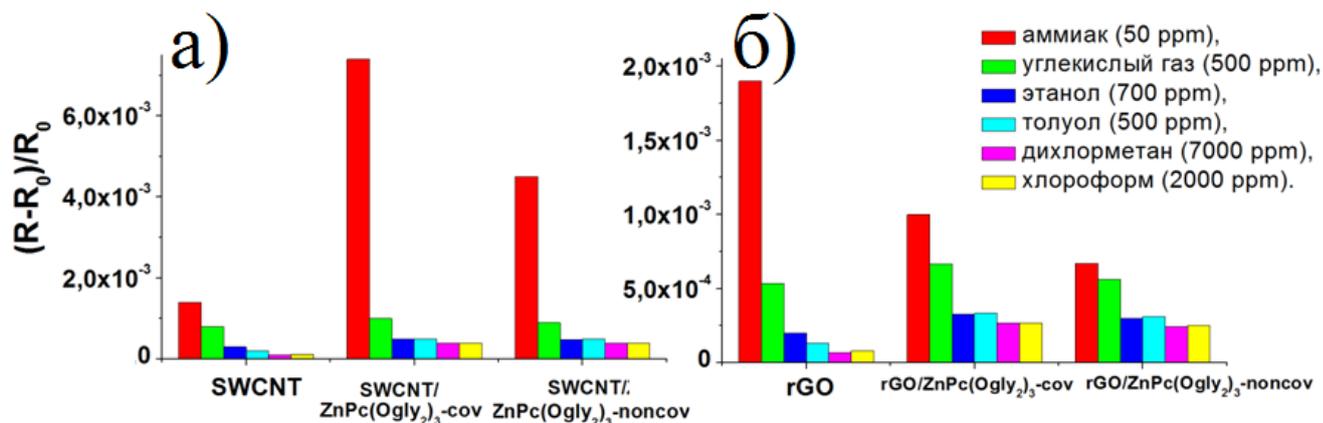
В водородосодержащих смесях [ $\text{NH}_3$  (10 ppm) +  $\text{H}_2$  (10 000 ppm)] и [ $\text{NH}_3$  (20 ppm) +  $\text{H}_2$  (10 000 ppm)] наличие  $\text{H}_2$  не приводило к увеличению сенсорного отклика плёнок CoPc-ру (рис. 65а). Чувствительность слоёв гибридных материалов SWCNT/CuPc-ру к аммиаку также не изменялась при введении от 10 000 до 50 000 ppm водорода совместно с 20 ppm аммиака (рис. 65б). Таким образом, представленные гибридные материалы могут использоваться для селективного определения аммиака в присутствии водорода вплоть до концентрации 50 000 ppm.



**Рис. 65.** Временная зависимость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика плёнок CoPc-ру (а) и слоёв гибридного материала SWCNT/CuPc-ру (б) при введении аммиака совместно с водородом (ppm).

Для других гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок SWCNT и восстановленного оксида графена rGO были измерены отклики в присутствии газов или паров летучих органических соединений: аммиака (50 ppm), двуокиси углерода (500 ppm),

этанола (700 ppm), толуола (500 ppm), дихлорбензола (7000 ppm) и хлороформа (2000 ppm). Сравнительная диаграмма величин сенсорных откликов показана на рис. 66.



**Рис. 66.** Сенсорный отклик SWCNT (а), rGO (б) и их гибридных материалов на аммиак (50 ppm), углекислый газ (500 ppm), этанол (700 ppm), толуол (500 ppm), дихлорметан (7000 ppm) и хлороформ (2000 ppm) [246].

Все слои демонстрируют более высокую чувствительность к аммиаку по сравнению с другими веществами (рис. 66, красная линия). Стоит отметить, что селективность слоёв гибридных материалов выше, чем исходных нанотрубок SWCNT.

Таким образом, на примере слоёв некоторых фталоцианинатов и гибридных материалов были исследованы воспроизводимость, время регенерации, селективность отклика, предел обнаружения аналита, а также гигро- и термостабильность. Показано, что плёнки фталоцианинатов наряду с высокими значениями сенсорного отклика обладают высокой воспроизводимостью с погрешностью менее 5%, малыми временами регенерации (менее 3-х минут), высоким пределом обнаружения (до 0,1 ppm аммиака). Необходимо отметить, что при повышении температуры до 60°C и влажности до 75% величина сенсорного отклика исследуемых слоёв уменьшается в несколько раз, хотя все ещё имеет достаточно высокие значения, приемлемые для определения аммиака при высокой влажности воздуха. Слои гибридных материалов хорошо воспроизводят сенсорный отклик при циклировании (с погрешностью 10%), лучше сохраняют показатели отклика при изменении температуры и влажности, однако, обладают большими временами регенерации (от 5 минут), чем исследованные плёнки МРС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе диссертационной работы были синтезированы и охарактеризованы симметрично и несимметрично замещённые фталоцианинаты металлов (Cu, Co, Zn). Методом ДСК определены термодинамические параметры фазовых переходов фталоцианинатов, проявляющих жидкокристаллические свойства. С помощью РФА, поляризационной КР-спектроскопии и оптической микроскопии установлено, что фталоцианиновые комплексы меди с триэтиленгликолевыми и алкилтио- ( $-\text{S}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ) заместителями, а также все несимметрично замещённые комплексы являются жидкокристаллическими при комнатной температуре и образуют плёнки с планарным упорядочением колонок из молекул фталоцианинатов. Показано, что все исследованные слои МРс ( $M=2\text{H}$ , Cu, Co, Zn) проявляют обратимый сенсорный отклик на  $\text{NH}_3$  при концентрациях ниже ПДК. Чувствительность плёнок МРс к аммиаку уменьшается в ряду:  $\text{CoPc-py} > \text{CuPc-py} > \text{H}_2\text{Pc-py} > \text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4 > \text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8 > \text{CuPc}(\text{O-gly}_3)_4 > \text{CuPc}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_4 > \text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4 > \text{ZnPc}(\text{tBu})_4 > \text{ZnNc}(\text{tBu})_4 > \text{CuPc}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33})_4 > \text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$ . При этом чувствительность упорядоченных плёнок фталоцианинатов, образующих ЖК фазу при комнатной температуре, выше по сравнению с плёнками МРс, находящимися в кристаллической фазе (выделенные *курсивом*). Отжиг плёнок  $\text{ZnPc}(\text{tBu})_4$  и  $\text{ZnNc}(\text{tBu})_4$  приводит к возрастанию их сенсорной чувствительности по сравнению с исходными образцами в десятки раз, что связано с их упорядочением и фазовым переходом в условиях нагрева.

На основе синтезированных комплексов фталоцианина были получены гибридные материалы с SWCNT и rGO методами ковалентной и нековалентной функционализации. Ковалентный способ модификации углеродных материалов приводит к 1,5-2-кратному росту степени их функционализации молекулами МРс по сравнению с нековалентным способом. При этом количество адсорбированных молекул фталоцианинатов на SWCNT на 25-45% выше, чем при функционализации поверхности rGO.

Изучено влияние строения молекул фталоцианиновых комплексов на степень функционализации и сенсорные свойства получаемых гибридных материалов. Показано, что степень функционализации увеличивается в 1,5-2 раза при усилении  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между молекулами МРс и поверхностью углеродных материалов посредством введения дополнительного ароматического заместителя (например, пиренового) или увеличения  $\pi$ -системы макроцикла (например, при переходе от фталоцианина к нафталоцианину). Сенсорный отклик гибридных материалов на аммиак в 4-20 раз выше, чем отклик исходных углеродных нанотрубок, а его величина коррелирует со степенью функционализации углеродных материалов. Выявленные за-

кономерности изменения свойств гибридных и композитных материалов в зависимости от типа фталоцианинового комплекса позволяют целенаправленно подбирать исходные компоненты для создания функциональных слоёв с заданными сенсорными свойствами.

Кроме того, впервые были получены композитные материалы, содержащие 0,1-1 мас.% углеродных нанотрубок, включённых в матрицу жидкокристаллического фталоцианина  $H_2Pc$ -ру и его комплексов  $CuPc$ -ру,  $CoPc$ -ру и проведено исследование их структурных особенностей и сенсорных свойств. Показано, что при введении небольших количеств углеродных нанотрубок (до 1 мас.%) в матрицу ЖК-фталоцианинатов наблюдается увеличение проводимости их плёнок в  $10^3$  раз без изменения их жидкокристаллических свойств. Установлен ряд чувствительности сенсоров на основе композитных материалов к аммиаку:  $CoPc$ -ру/SWCNT >  $CuPc$ -ру/SWCNT >  $H_2Pc$ -ру/SWCNT, который коррелирует с рядом чувствительности исходных фталоцианинатов. Варьируя количество нанотрубок, можно увеличить сенсорный отклик композитных материалов в десятки раз при сохранении высокой проводимости их слоёв, что важно с практической точки зрения для широкого использования МРС в сенсорных устройствах.

На примере некоторых фталоцианинатов и гибридных материалов выполнены измерения отклика при циклировании, при введении малых концентраций газа-аналита, при нагревании, а также проведено исследование возможности селективного обнаружения аммиака в присутствии других газов ( $CO_2$  и  $H_2$ ), исследована их термо- и гигростабильность. По результатам работы показано, что как слои МРС, так и их гибридные материалы обладают высоким сенсорным откликом, малыми временами релаксации и хорошей обратимостью и, следовательно, являются перспективными материалами для разработки адсорбционно-резистивных газовых сенсоров для определения аммиака.

В последнее время возрос интерес к изучению состава воздуха, выдыхаемого человеком, как неинвазивного метода диагностики бронхолёгочных, сердечно-сосудистых, желудочно-кишечных и других заболеваний, что требует существенного повышения предела обнаружения газов и величины сенсорного отклика. Так, концентрация аммиака в составе выдыхаемого воздуха концентрацией более 1 ppm может указывать на почечную недостаточность при нефрите, атеросклерозе почечных артерий, токсических поражениях почек и других заболеваниях. В связи с этим дальнейшая работа может быть направлена на исследования возможности применения активных слоёв газовых сенсоров для определения аммиака с низким пределом обнаружения вплоть до десятых долей ppm в присутствии других газов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$  и др.), а также в смеси близкой по составу к выдыхаемому воздуху ( $N_2$  – 74%,  $O_2$  – 18%,  $H_2O$  – 5%,  $CO_2$  – 3%).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены и охарактеризованы симметрично тетразамещённые фталоцианинаты меди с алкилтио- ( $-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $n = 7$  и  $15$ ), алкилокси- ( $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $n = 7$  и  $15$ ), триэтиленгликолевыми заместителями [ $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ ], [ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ ], октазамещённый фталоцианинат меди с [ $-\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ ] заместителями, а также несимметрично замещённый фталоцианин его комплексы с кобальтом(II) и медью(II), содержащие в 2,3,9,10,16,17-положениях триэтиленгликолевые заместители, соединённых с макроциклом через гетероатом серы [ $-\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ ], и один пиренилметоксизаместитель в 23(24)-положении.

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- ( $-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $n = 7$ ) и триэтиленгликолевыми заместителями, а также их несимметрично замещённые аналоги являются жидкокристаллическими при комнатной температуре и образуют плёнки с планарным упорядочением, при этом соединения  $\text{CuPc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$  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  $\text{NH}_3$  при концентрациях ниже ПДК, при этом сенсорная чувствительность ориентированных плёнок ЖК-фталоцианинатов больше по сравнению с плёнками МРс, находящихся 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 фталоцианинатов 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 пиренилметоксизаместитель, 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.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters // *J. Chem. Soc.* – 1934. – V. 212. – P. 1016-1017.
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианана: монография. – М.: Наука, 1978. – 280с.
3. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Еникоолопяна. М.: Наука, 1987. – 384с.
4. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. – 344с.
5. Шапошников Г.П. Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Под ред. О.И. Койфмана. – М.: КРАСАНД, 2012. – 480с. (С. 412-468).
6. Hanack M., Lang M. Conducting stacked metallophthalocyanines and related compounds // *Adv. Mater.* – 1994. – V. 6. – P. 819-833.
7. Усольцева Н.В., Аكوпова О.Б., Быкова В.В., Смирнова А.И., Пилин С.А. Жидкие кристалл: дискотические мезогены / Под ред. Н.В. Усольцевой. Иваново: ИВГУ, 2004. – 546с.
8. Аكوпова О.Б. Прогнозирование с помощью молекулярных параметров возможности формирования колончатых мезофаз дискоидной нематике различными классами органических соединений / В кн. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Под ред. Усольцевой Н.В. – Иваново: Ивановский гос. университет, 2004. – С. 302-411.
9. Казак А.В., Усольцева Н.В. Надмолекулярная организация дискотических мезогенов. Влияние структуры производных порфина на их надмолекулярную организацию в объёме и тонких плёнках: монография / LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – 164с.
10. Кудрик Е.В., Жарникова А.В., Усольцева Н.В., Быкова В.В. Ананьева Г.А. Порфиразины асимметричного строения в качестве жидкокристаллических материалов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование* – 2004. – Вып. 1, №7. – С. 80-88.
11. Басова Т.В. Физико-химические закономерности формирования пленок фталоцианинов металлов на поверхности: Дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04. – Новосибирск, 2011. – 317с.
12. McKeown N.B. The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines / In: *The Porphyrin Handbook*, V. 15. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego, CA: Academic Press, 2003. – 365p. (P. 61-124).
13. Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P. 5245-5247.
14. Seotsanyana-Mokhosi I., Nyokong T. Photophysical properties of a water-soluble adjacently substituted bisnaphthalophthalocyanine // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2005. – V. 9, N. 7. – P. 476-483.
15. Loi M.A., Denk P., Hoppe H., Neugebauer H., Winder C., Meissner D., Brabec C., Sariciftci N.S., Gouloumis A., Vazquez P., Torres T. Long-lived photoinduced charge separa-

tion for solar cell applications in phthalocyanine–fulleropyrrolidine dyad thin films // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13, N. 4. – P. 700 – 704.

16. Guldi D.M., Zilbermann I., Gouloumis A., Vazquez P., Torres T. Metallophthalocyanines: versatile electron-donating building blocks for fullerene dyads // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 18485-18494.

17. Basova T., Hassan A., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V. Liquid crystalline metal phthalocyanines: structural organization on the substrate surface // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 310. – P. 131-153.

18. Simon J., Bassoul P. Phthalocyanine Based Liquid Crystals: Towards Submicronic Devices / In: *Phthalocyanines: Properties and Applications. V.2.* Ed. by Leznoff C.C., Lever A.B.P., Weinheim, Germany: VCH, 1992. – 305p. (P. 223-299).

19. De la Torre G., Nicolau M., Torres T. Phthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization, and Physical Properties. In: *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials.* Ed. by Nalwa H.S. Academic Press, 2001. – 970p. (P. 1-111).

20. Engel M. K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M., Simon J. Mesomorphic molecular materials. Influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 15, N. 5. – P. 709-722.

21. Cuellar E.A., Marks T.J. Synthesis and characterization of metallo and metal-free octaalkylphthalocyanines and uranyl decaalkylsuperphthalocyaninates // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20, N. 11. – P. 3766-3770.

22. Ohta K., Jacquemin L., Sirlin C., Bosio L., Simon J. Influence of nature of the side chain on the mesomorphic properties of octasubstituted phthalocyanine derivatives // *New J. Chem.* – 1988. – V. 12, N. 8-9. – P. 751-754.

23. Haisch P., Knecht S., Schlick U., Subramanian L.R., Hanack M. Soluble octasubstituted (phthalocyaninato) metal complexes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.* – 1995. – V. 270. – P. 7-16.

24. Zagal J.H., Gulppi M.A., Depretz C., Lelievre D. Synthesis and electrocatalytic properties of octaalkoxycobalt phthalocyanine for the oxidation of 2-mercaptoethanol // *J. Porphyr. Phthalocyanines* – 1999. – V. 3, N. 5. – P. 355-363.

25. Piechocki C., Simon J. Annelides. 11. Elaboration of molecular materials – Synthesis of octasubstituted phthalocyanine derivatives forming discotic mesophases // *New J. Chem.* – 1985. – V. 9, N. 3. – P. 159-166.

26. Andre J.J., Bernard M., Piechocki C., Simon J. Octakis((dodecyloxy)methyl)-metallophthalocyanines forming discotic mesophases studied by electron paramagnetic resonance. Annelides. Part 17 // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, N. 7. – P. 1327-1330.

27. Schouten P.G., Warman J.M., Gelinck G.H., Copyn M.J. Charge recombination via long-distance electron transfer through frozen and molten n-alkyl chains in pulse-irradiated mesomorphic phthalocyanines // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, N. 30. – P. 11780-11793.

28. Weber P., Guillon D., Skoulios A. Hexagonal columnar mesophases from phthalocyanine upright and tilted intracolumnar molecular stacking, herringbone and rotationally disordered columnar packing // *Liq. Cryst.* – 1991. – V. 9, N. 3. – P. 369-382.

29. Atilla D., Aslibay G., Gürek A.G., Can H., Ahsen V. Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra- and octa-substituted novel phthalocyanines // *Polyhedron* – 2007. – V. 26, N. 5. – P. 1061-1069.
30. Rager C., Schmid G., Hanack M. Influence of Substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-tetrasubstituted phthalocyanines // *Chem. Eur. J.* – 1999. – V. 5, N. 1. – P. 280-288.
31. Görlach B., Dachtler M., Glaser T., Albert K., Hanack M. Synthesis and separation of structural isomers of 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasubstituted phthalocyanines // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7, N. 11. – P. 2459-2465.
32. Durmuş M., Lebrun C., Ahsen V. Synthesis and characterization of novel liquid and liquid crystalline phthalocyanines // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2004. – V. 8. – P. 1175-1186.
33. Van der Pol J.F., E. Neeleman, Zwicker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S.J. Homologous series of liquid crystalline metal free and copper octa-n-alkoxyphthalocyanines // *Liq. Cryst.* – 1989. – V. 6. – P. 577-592.
34. Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F., Zugenmaier P. Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Tetrakis- and Octakis(13, 17-dioxa nonacosane-15-sulfanyl) phthalocyanines // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.* – 2000. – V. 338. – P.75-97.
35. Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N. 22. – P. 6069-6073.
36. Ohta K., Watanabe T., Hasebe H., Morizumi Y., Fujimoto T., Yamamoto I., Lelièvre D., Simon J. Discotic Liquid Crystals of Transition Metal Complexes 9: Synthesis and Properties of Discotic Liquid Crystals of Tetrapyrazinoporphyrazine Derivatives // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1991. – V. 196. – P. 13-26.
37. Eichhorn H., Wöhrle D. Glasses of new 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines forming thermotropic and lyotropic discotic mesophases // *Liq. Cryst.* – 1997. – V. 22, N. 5. – P. 643-653.
38. Ford W.T., Sumner L., Zhu W., Chang Y.H., Um P.-J., Choi K.H., Heiney P.A., Maliszewskyj N.C. Liquid crystalline octa-(2-ethylhexyloxy) platinum and lead phthalocyanines // *New J. Chem.* – 1994. – V. 18. – P. 495-505.
39. Kiliç N., Öztürk S., Atilla D., Gürek A.G., Ahsen V., Öztürk Z.Z. Electrical and NO<sub>2</sub> sensing properties of liquid crystalline phthalocyanine thin films // *Sens. Actuators, B.* – 2012. – V. 173. – P. 203-210.
40. Schmidt A., Chau L. K., Back A., Armstrong N. Epitaxial Phthalocyanine Ultrathin Films Grown by Organic Molecular Beam Epitaxy (OMBE). In: *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Ed. by Leznoff C.C., Lever A.B.P. V.4. Weinheim, Cambridge: VCH, 1996. – 524p. (P. 307-341).
41. Schlettwein D., Tada H., Mashiko S. Substrate-Induced order and multiplayer epitaxial growth of substituted phthalocyanine thin films // *Langmuir* – 2000. – V. 16, N. 6. – P. 2872-2881.
42. Schlettwein D., Hesse K., Tada H., Mashiko S., Storm U., Binder J. Order growth of substituted phthalocyanine thin films: hexadecafluorophthalocyaninatozinc on alkali halide (100) and microstructured Si surfaces // *Chem. Mater.* 2000. – V. 12, N. 4. – P. 989-995.

43. Lee Y.-L., Wu H.-Y., Chang Ch.-H., Yang Y.-M. Substrates effects on the growth behavior of copper tetra-tert-butyl phthalocyanine films studied by atomic force microscopy // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 423, N. 2. – P. 169-177.
44. Патрушева Т.Н. Растворные плёночные технологии. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. – 140с.
45. Cook M.J. Thin film formulation of substituted phthalocyanines // *J. Mat. Chem.* – 1996. – V. 6, N. 5. – P. 677-689.
46. Treacher K.E., Clarkson G.J., Ali-Adib Z., McKeown N.B. Solvent cast films derived from amphiphilic phthalocyanines: an alternative to the Langmuir-Blgett technique for the preparation of ordered multiplayer films // *Chem. Commun.* – 1996. – N. 1. – P. 73-75.
47. Basova T.V., Durmus M., Gürek 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.
48. De la Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T. Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications // *J.Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 1671-1683.
49. Ali-Adib Z., Clarkson G.J., McKeown N.B., Treacher K.E., Stennett A.S., Gleeson H.F. Molecular assemblies of novel amphiphilic phthalocyanines: an investigation into the self-ordering properties of complex functional materials // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 2371-2378.
50. Van de Craats A.M., Stutzmann N., Bunk O., Nielsen M.M., Watson M., Müllen K., Chanzy H.D., Siringhaus H., Friend R. Meso-epitaxial solution-growth of self-organizing discotic liquid-crystalline semiconductors // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15, N. 6. – P. 495-499.
51. Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Moons E., Friend R.H., MacKenzie J.D. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics // *Science* – 2001. – V. 293, N. 5532. – P. 1119-1122.
52. Lüssem G., Wendorff J. H. Liquid crystalline materials for light-emitting diodes // *Polym. Adv. Technol.* – 1998. – V. 9, N. 7. – P. 443-460.
53. Gürek A.G., Bekaroglu O. Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1994. – N. 9. – P. 1419-1423.
54. Basova T., Kol'tsov E., Gürek A.G., Atilla D., Ahsen V., Hassan A.K. Investigation of liquid-crystalline behaviour of copper octakisalkylthiophthalocyanine and its film properties // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2008. – V. 28. – P. 303-308.
55. Basova T.V., Gürek A.G., Ahsen V. Investigation of liquid-crystalline behavior of nickel octakisalkylthiophthalocyanines and orientation of their films // *Mater. Science and Engineering C*. – 2002. – V. 22. – P. 99-104.
56. Hoogboom J., Garcia P.M.L., Otten M.B.J., Elemans J.A.A.W., Sly J., Lazarenko S.V., Rasing T., Rowan A.E., Nolte R.J.M. Tunable Command Layers for Liquid Crystal Alignment // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 11047-11052.

57. Sleven J., Cardinaels T., Görrler-Walrand C., Binnemans K. Liquid-crystalline metallophthalocyanines containing late first-row transition metals // *Arkivoc* – 2003. – V. 4. – P. 68-82.
58. Tant J., Geerts Y. H., Lehmann M., De Cupere V., Zucchi G., Laursen B. W., Bjornholm T., Lemaire V., Marcq V., Burquel A., Hennebicq E., Gardebien F., Viville P., Beljonne D., Lazzaroni R., Cornil J. Liquid Crystalline Metal-Free Phthalocyanines Designed for Charge and Exciton Transport // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 20315-20323.
59. Basova T., Hassan A.K., Durmus M., Gurek A.G., Ahsen V. Orientation of the liquid crystalline nickel phthalocyanine films confined between electrodes // *Synth. Met.* – 2011. – V. 161. – P. 1996-2000.
60. Basova T., Kol'tsov E., Hassan A.K., Ray A.K., Gurek A.G., Ahsen V. Effects of structural reorganization in phthalocyanine films on their electrical properties // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 96. – P. 129-135.
61. Pouzet E., De Cupere V., Heintz C., Andreasen J.W., Breiby D.W., Nielsen M.M., Viville P., Lazzaroni R., Gbabode G., Geerts Y.H. Homeotropic Alignment of a Discotic Liquid Crystal Induced by a Sacrificial Layer // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113, N. 32. – P. 14398-14406.
62. Pisula W., Tomovic Z., Simpson C., Kastler M., Pakula T., Müllen K. Relationship between Core Size, Side Chain Length, and the Supramolecular Organization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, N. 17. – P. 4296-4303.
63. Basova T., Latteyer F., Atilla D., Gürek A.G., Hassan A., Ahsen V., Peisert H., Chassè T. Effects of interactions with the surface on the orientation of the mesogenic monoazacrown-substituted phthalocyanine films // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – P. 5745–5752.
64. Hatsusaka K., Ohta K., Yamamoto I., Shirai H. Discotic liquid crystals of transition metal complexes, Part 30: spontaneous uniform homeotropic alignment of octakis(dialkoxyphenoxy)phthalocyaninacopper (II) complexes // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 423-433.
65. Terasawa N., Monobe H., Kiyohara K., Shimizu Y. Strong tendency towards homeotropic alignment in a hexagonal columnar mesophase of fluoroalkylated triphenylenes // *Chem. Commun.* – 2003. – N. 14. – P. 1678-1679. Basova T., Latteyer F., Atilla D., Gürek A.G., Hassan A., Ahsen V., Peisert H., Chassè T. Effects of interactions with the surface on the orientation of the mesogenic monoazacrown-substituted phthalocyanine films // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – P. 5745–5752.
66. Monobe H., Hori H., Heya M., Awazu K., Shimizu Y. Homeotropic alignment change for discotics in plastic columnar mesophase by infrared irradiation // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 499, N. 1-2. – P. 259-262.
67. Jian K., Xianyu H., Eakin J., Gao Y., Crawford G., Robert H., Huret R. Orientationally ordered and patterned discotic films and carbon films from liquid crystal precursors // *Carbon*. – 2005. – V. 43, N. 2. – P. 407-415.
68. Schollhorn B., Germain J.P., Pauly A., Maleysson C., Blanc J.P. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: reducing gases // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 326. – P. 245-250.

69. Germain J.P., Pauly A., Maleysson C., Blanc J.P., Schollhorn B. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 2: oxidizing gases // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 333, N. 1-2. – P. 235-239
70. Wohltjen H. Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors // *Sens. Actuators, B*. – 1984. – V. 5. – P. 307-325.
71. Органические полупроводники / Акад. наук СССР, Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева, Ин-т полупроводников ; отв. ред. А. В. Топчиев. - М. : Изд-во АН СССР, 1963. - 318 с. (С. 117-231).
72. Gould R.D. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – V. 156. – P. 237-274.
73. Dong Z., Kong X., Wu Y., Zhang J., Chen Y. High-sensitive room-temperature NO<sub>2</sub> sensor based on a soluble n-type phthalocyanine semiconductor // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2017. – V. 77. – P. 18-22.
74. Michaelis W., Wöhrle D., Schlettwein D. Organic n-channels of substituted phthalocyanine thin films grown on smooth insulator surfaces for organic field effect transistors applications // *Journal of Materials Research*. – 2004. – V. 19, N. 7. – P. 2040-2048.
75. De Haan A., Debliquy M., Decroly A. Influence of atmospheric pollutants on the conductance of phthalocyanine films // *Sens. Actuators, B*. – 1999. – V. 57. – P. 69-74.
76. Hiller S., Schlettwein D., Armstrong N.R., Wöhrle D. Influence of surface reactions and ionization gradients on junction properties of F<sub>16</sub>PcZn // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 945-954.
77. Martin M., Andre J. J., Simon J. Influence of dioxygen on the junction properties of metallophthalocyanine based devices // *J. Appl. Phys.* – 1983. – V. 54. – P. 2792-2794.
78. Saini R., Mahajana A., Bedi R.K., Aswal D.K., Debnath A.K. Solution processed films and nanobelts of substituted zinc phthalocyanine as room temperature ppb level Cl<sub>2</sub> sensors // *Sens. Actuators, B*. – 2014. – V. 198. – P. 164-172.
79. Mockert H., Graf K., Schmeisser D., Göpel W., Ahmad Z.A., Archer P.B.M., Chadwick A.V., Wright J.D. Characterization of gas-sensitive lead phthalocyanine film surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy // *Sens. Actuators, B*. – 1990. – V. 2, N. 2. – P. 133-141.
80. Kerp H.R., Westerduin K.T., Van Veen A.T., Van Faassen E.E. Quantification and effects of molecular oxygen and water in zinc phthalocyanine layers // *J. Mater. Res.* – 2001. – V. 16. – P. 503-511.
81. Brunet J., Pauly A., Mazet L., Germain J.P., Bouvet M., Malezieux B. Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 490. – P. 28-35.
82. Miyata T., Minami T. Chlorine gas sensors with high sensitivity using Mg-phthalocyanine thin films // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 244. – P. 563-567.
83. Wang B., Wu Y., Wang X., Chen Z., He C. Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH<sub>3</sub> sensing performance // *Sens. Actuators, B*. – 2014. – V. 190. – P. 157-164.

84. Jiang D.P., Lu A.D., Li Y.J., Pang X.M., Hua Y.L. Interaction between copper tetra-4(2,4-ditert-amylphenoxy) phthalocyanine Langmuir–Blodgett films as a gas-sensitive sensor and  $\text{NH}_3$  // *Thin Solid Films*. – 1991. – V. 199. – P. 173-179.
85. Chicharro M., Zapardiel A., Bermejo E. Electrocatalytic amperometric determination of amitrole using a cobalt-phthalocyanine-modified carbon paste electrode // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2002. – V. 373, N. 4-5. – P. 277-283.
86. Qi X.H., Baldwin R.P. Liquid-chromatography electrochemical detection of hydroxylamines by oxidation at a cobalt phthalocyanine chemically-modified electrode // *Electroanalysis*. – 1994. – V. 6, N. 5-6. – P. 353-360.
87. Raveh O., Peleg N., Bettelheim A., Silberman I., Rishpon J. Determination of NO production in melanoma cells using an amperometric nitric oxide sensor // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1997. – V. 43, N. 1. – P. 19-25.
88. Fernandez-Sanchez J.F., Nezel T., Steiger R., Spichiger-Keller U.E. Novel optical  $\text{NO}_2$ -selective sensor based on phthalocyaninato-iron(II) incorporated into a nanostructured matrix // *Sens. Actuators, B*. – 2006. – V. 113, N. 2. – P. 630-638.
89. Sivanesan A., John S.A. Highly sensitive electrochemical sensor for nitric oxide using the self-assembled monolayer of 1,8,15,22-tetraaminophthalocyanatocobalt (II) on glassy carbon electrode // *Electroanalysis*. – 2006. – V. 22, N. 6. – P. 639-644.
90. Chakane S., Gokarna A., Bhoraskar S.V. Metallophthalocyanine coated porous silicon gas sensor selective to  $\text{NO}_2$  // *Sens. Actuators, B*. – 2013. – V. 92, N. 1-2. – P. 1-5.
91. Zhao L., Zhu S., Zhou J. A novel amperometric nitric oxide sensor based on imprinted microenvironments for controlling metal coordination // *Sens. Actuators, B*. – 2012. – V. 171. – P. 563-571.
92. Oni J., Diab N., Reiter S., Schuhmann W. Metallophthalocyanine-modified glassy carbon electrodes: effects of film formation conditions on electrocatalytic activity towards the oxidation of nitric oxide // *Sens. Actuators, B*. – 2005. – V. 105, N. 2. – P. 208-213.
93. Fernandez-Sanchez J.F., Fernandez I., Steiger R. Second-generation nanostructured metal oxide matrices to increase the thermal stability of CO and  $\text{NO}_2$  sensing layers based on iron(II) phthalocyanine // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17, N. 7. – P. 1188-1198.
94. Paul S., Chavan N.N., Radhakrishnan S. Polypyrrole functionalized with ferrocenyl derivative as a rapid carbon monoxide sensor // *Synth. Met.* – 2009. – V. 159, N. 5-6. – P. 415-418.
95. Viricelle J.P., Pauly A., Mazet L., Brunet J., Bouvet M., Varenne C., Pijolat C. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection // *Mater. Sci. Eng., C*. – 2006. – V. 26, N. 2-3. – P. 186-195.
96. Uwira V., Schutze A., Kohl D. Detection of low hydrogen concentrations by a Cu-Pc sensor // *Sens. Actuators, B*. – 1995. – V. 26, N. 1-3. – P. 153-157.
97. Jakubik W., Urbanczyk M., Maciak E. Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with a polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems // *Sens. Actuators, B*. – 2007. – V. 127, N. 1. – P. 295-303.

98. Filanovsky B. Electrochemical response of new carbon electrodes bulk modified with cobalt phthalocyanine to some thiols in the presence of heptane or human urine // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 394, N. 1. – P. 91-100.
99. Buratti S., Brunetti B., Mannino S. Amperometric detection of carbohydrates and thiols by using a glassy carbon electrode coated with Co oxide/multi-wall carbon nanotubes catalytic system // *Talanta.* – 2008. – V. 76, N. 2. – P. 454-457.
100. Argote M.R., Sanchez Guillen E., Porras A.G.G., Torres O.S., Richard C., Zagal J.H., Bedioui F., Granados S.G., Griveau S. Preparation and characterization of electrodes modified with pyrrole surfactant, multiwalled carbon nanotubes and metallophthalocyanines for the electrochemical detection of thiols // *Electroanalysis* – 2014. – V. 26, N. 3. – P. 507-512.
101. Bohrer F.I., Sharoni A., Colesniuc C., Park J., Schuller I.K., Kummel A.C., Trogler W.C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 5640-5646.
- 102 Bohrer F.I., Colesniuc C.N., Park J., Ruidiaz M.E., Schuller I.K., Kummel A.C., Trogler W.C. Comparative gas sensing in cobalt, nickel, copper, zinc, and metal-free phthalocyanine chemiresistors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 478-485.
103. Hughes R. E., Hart S. P., Smith D. A., Movaghar B., Bushby R.J., Boden N. Exciton dynamics in a one-dimensional self-assembling lyotropic discotic liquid crystal // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, N. 26. – P. 6638-6645.
104. An Z., Yu J., Jones S.C., Barlow S., Yoo S., Domercq B., Prins P., Siebbeles L.D.A., Kippelen B., Marder S.R. High electron mobility in room-temperature discotic liquid-crystalline perylene diimides // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17, N. 21. – P. 2580-2583.
105. Iino H., Takayashiki Y., Hanna J.-I., Bushby R. J. Fast ambipolar carrier transport and easy homeotropic alignment in a metal-free phthalocyanine derivative // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 44, N. 2. – P. L1310-L1312.
106. Piris J., Debije M.G., Stuzmann N., Van de Craats A.M., Watson M.D., Müllen K., Warmanet J.M. Anisotropy in the mobility and photogeneration of charge carriers in thin films of discotic hexabenzocoronenes, columnarly self-assembled on friction-deposited poly(tetrafluoroethylene) // *Adv. Mater.* – 2003. – V.15, N. 20. – P. 1736-1740.
107. Van de Craats A.M., Warman J.M., De Haas M.P, Adam D., Simmerer J., Haarer D., Schuhmacher P. The mobility of charge carriers in all four phases of the columnar discotic material hexakis(hexylthio)triphenylene: Combined TOF and PR-TRMC results // *Adv. Mater.* – 1996. – V. 8, N. 10. – P. 823-826.
108. Ahsen A.S., Segade A., Velasco D., Ozturk Z.Z. Liquid crystal porphyrins as chemically sensitive coating materials for chemical sensors // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2009. – V. 13, N. 11. – P. 1188-1195.
109. Erbahar D.D., Harbeck M., Gumus G., Gurol I., Ahsen V. Self-assembly of phthalocyanines on quartz crystal microbalances for QCM liquid sensing applications // *Sens. Actuators, B.* – 2014. – V. 190. – P. 651-656.
110. Erbahar D.D., Gumus G., Pamir Ö., Musluoglu E., Ahsen V., Gurol I., Harbeck M. Polyalkoxy substituted phthalocyanines sensitive to phenolic compounds in water // *Sens. Actuators, B.* – 2016. – V. 227. – P. 277-282.

111. Harbecka M., Erbahara D.D., Gurola I., Musluoglua E., Ahsena V., Ozturk Z.Z. Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds // *Sens. Actuators, B.* –2010. – V. 150. – P. 346-354.
112. Giancane G., Basova T., Hassan A., Gümüs G., Gürek A.G., Ahsen V., Valli L. Investigations and application in piezoelectric phenol sensor of Langmuir–Schäfer films of a copper phthalocyanine derivative functionalized with bulky substituents // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 377. – P. 176-183.
113. Hassan A., Basova T., Yuksel F., Gümü G., GürekcA.G., Ahsen V. Study of the interaction between simazine and metal-substituted phthalocyanines using spectral methods // *Sens. Actuators, B.* – 2012. – V. 175. – P. 73-77.
114. Basova T., Hassan A., Yuksel F., Gürek A.G., Ahsen V. Optical detection of pentachlorophenol in water using thin films of octa-tosylamido substituted zinc phthalocyanine // *Sens. Actuators, B.* – 2010. – V. 150. – P. 523-528.
115. Basova T., Kol'tsov E., Ray A.K., Hassan A.K., Gurek A.G., Ahsen V. Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing // *Sens. Actuators, B.* – 2006. – V. 113. – P. 127-134.
116. Basova T., Plyashkevich V., Hassan A., Gurek A.G., Gumus G., Ahsen V. Phthalocyanine films as active layers of optical sensors for pentachlorophenol detection // *Sens. Actuators, B.* – 2009. – V. 139. – P. 557-562.
117. Kiliñç N., Atilla D., Öztürk S., Gürek A.G., Öztürk Z.Z., Ahsen V. Oxidizing gas sensing properties of mesogenic copper octakisalkylthiophthalocyanine chemoresistive sensors // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 6206–6210.
118. Kiliñç N., Atilla D., Gürek A.G., Öztürk Z.Z., Ahsen V. Volatile organic compounds sensing properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanines thin films // *Talanta.* – 2009. – V. 80. – P. 263-268.
119. Kiliñç N., Atilla D., Gürek A.G., Öztürk Z.Z., Ahsen V. Tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium bisphthalocyanines for sensing NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> // *Sens. Actuators, B.* – 2009. – V. 142. – P. 73-81.
120. Shi J., Luan L., Fang W., Zhao T., Liu W., Cui D. High-sensitive low-temperature NO<sub>2</sub> sensor based on Zn (II) phthalocyanine with liquid crystalline properties // *Sens. Actuators, B.* – 2014. – V. 204. – P. 218-223.
121. Jones T.A., Bott B. Gas-induced electrical-conductivity changes in metal phthalocyanines // *Sens. Actuators, B.* – 1986. – V. 9. – P. 27–37.
122. Armand F., Ferez H., Fouriaux S., Araspin O., Pradeau J.-P., Claessens C.G., Maya E.M., Vazquez P., Torres T. Tetraamidometallo-phthalocyanines langmuirblodgett films: morphology versus central metal effects on NO<sub>2</sub> detection // *Synth. Met.* – 1999. – V.102. – P. 1476-1477.
123. Lee Y.-L., Tsai W.-C., Chang C.-H., Yang Y.-M. Effects of heat annealing on the film characteristics and gas sensors properties of substituted and unsubstituted copper phthalocyanine films // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – V. 172. – P. 191-199.

124. Basova T.V., Tasaltin C., Gurek A.G., Ebeoglu M.A., Ozturk Z.Z., Ahsen V. Mesomorphic phthalocyanine as chemically sensitive coatings for chemical sensors // *Sens. Actuators, B.* – 2003. – V. 96. – P. 70-75.
125. Wang B., Zuo X., Wu Y.Q., Chen Z.M., Li Z. Preparation, characterization and gas sensing properties of high soluble metal (II) phthalocyanine thin films by spin-coating method // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59. – P. 3073-3077.
126. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // *Успехи физ. наук.* – 1997. – Т. 167, №9. – С. 945 -972.
127. Travlou N.A., Badosz T.J. Nanoporous carbon-composites as gas sensors: Importance of the specific adsorption forces for ammonia sensing mechanism // *Carbon* – 2017. – V. 121. – P. 114-126.
128. Zhang T., Mubeen S., Myung N.V., Deshusses M.A. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors // *Nanotechnology* – 2008. – V. 19. N. 33. – P. 332001-332014.
129. Kong J., Franklin N.R., Zhou C., Chapline M.G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube molecular wires as chemical sensors // *Science* – 2000. – V. 287, V. 54-53. – P. 622-625.
130. Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J. Meyyappan M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection // *Nano Lett.* – 2003. – V. 3. – P. 929-933.
131. Lucci M., Reale A., Di Carlo A., Orlanducci S., Tamburri E., Terranova M.L., Davoli I., Di Natale C., D'Amico A., Paolesse R. Optimization of a NO<sub>x</sub> gas sensor based on single walled carbon nanotubes // *Sens. Actuators, B.* – 2006. – V. 118. – P. 226-231.
132. Kauffman D.R., Star A. Single-walled carbon-nanotube spectroscopic and electronic field-effect transistor measurements: a combined approach // *Small.* – 2007. – V. 3. – P. 1324-1329.
133. Lantz M.A., Gotsmann B., Durig U.T., Vettiger P., Nakayama Y., Shimizu T., Tokumoto H. Carbon nanotube tips for thermomechanical data storage // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 1266-1268.
134. Chopra S., McGuire K., Gothard N., Rao A.M. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 2280-2282.
135. Арутюнян В.М. Газовые сенсоры на основе декорированных углеродных нанотрубок // *Известия НАН Армении, Физика* – 2015. – Т.50, №4. – С. 448-475.
136. Allen B.L., Kichambare P.D., Star A. Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 1439-1451.
137. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science.* – 2004. – V. 306. – P. 666-669.
138. Basu S., Bhattacharyya P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors // *Sens. Actuators, B.* – 2012. – V. 173. – P. 1-21.
139. Yavari F., Koratkar N. Graphene-based chemical sensors // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 1746-1753.
140. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic structure of graphene tubules based on C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 1992. – V.46, N. 3. – P. 1804-1811.

141. Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E.Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – P. 491-495.
142. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 652-655.
143. Tu N.D.K., Choi J., Park C.R., Kim H. Remarkable conversion between n- and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 7362-7369.
144. Li W., Geng X., Guo Y., Rong J., Gong Y., Wu L., Zhang X., Li P., Xu J., Cheng G., Sun M., Liu L. Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive nitric oxide detection // *ACS Nano* – 2011. – V. 5. – P. 6955-6961.
145. Lu G., Ocola L.E., Chen J. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 083111.
146. Fowler J.D., Allen M.J., Tung V.C., Yang Y., Kaner R.B., Weiller B.H. Practical chemical sensor from chemically derived graphene // *ACS Nano* – 2009. – V. 3. – P. 301–306.
147. Dua V., Surwade S.P., Ammu S., Agnihotra S.R., Jain S., Roberts K.E., Park S., Ruoff R.S., Manohar S.K. All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 1-5.
148. Wang Y., Zhang L., Hu N., Wang Y., Zhang Y., Zhou Z., Liu Y., Shen S., Peng C. Ammonia gas sensors based on chemically reduced graphene oxide sheets self-assembled on Au electrodes // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – V. 9. – P. 251-262.
149. Peng Y., Ye J., Zheng L., Zou K. The hydrogen sensing properties of Pt–Pd/reduced graphene oxide based sensor under different operating conditions // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 24880-24888.
150. Lipatov A., Varezchnikov A., Wilson P., Sysoev V., Kolmakov A., Sinitskii A. Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide // *Nanoscale* – 2013. – V. 5. – P. 5426-5434.
151. Liu E., Zhang X. Electrochemical sensor for endocrine disruptor bisphenol a based on a glassy carbon electrode modified with silica and nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and gold nanoparticles // *Anal. Methods.* – 2014. – V. 6. – P. 8604-8612.
152. Fu D.Y., Han G.Y., Chang Y.Z., Dong J.H. The synthesis and properties of ZnO graphene nanohybrid for photodegradation of organic pollutant in water // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – V. 132, N. 2-3. – P. 673-681.
153. Yao Y.J., Miao S.D., Liu S.Z., Ma L.P., Sun H.Q., Wang S.B. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 184. – P. 326-332.
154. Deng S., Tjoa V., Fan H.M., Tan H.R., Sayle D.C., Olivo M., Mhaisalkar S., Wei J., Sow C.H. Reduced graphene oxide conjugated Cu<sub>2</sub>O nanowire mesocrystals for high-performance NO<sub>2</sub> gas sensor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 4905-4917.
155. Zhang K., Kemp K.C., Chandra V. Homogeneous anchoring of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene sheets for waste water treatment // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 81. – P. 127-130.

156. Latif U., Dickert F.L. Graphene hybrid materials in gas sensing applications // *Sensors*. – 2015. – V. 15. – P. 30504-30524.
157. Huang T.-Y., Kung C.-W., Wei H.-Y., Boopathi K.M., Chu C.-W., Ho K.-C. A high performance electrochemical sensor for acetaminophen based on a rGO–PEDOT nanotube composite modified electrode // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – V. 2. – P. 7229-7237.
158. Zhou Y., Jiang Y., Xie G., Wu M., Tai H. Gas sensors for CO<sub>2</sub> detection based on rGO–PEI films at room temperature // *Chin. Sci. Bull.* – 2014. – V. 59, N. 17. – P. 1999-2005.
159. Datta K., Ghosh P., More M.A., Shirsat M.D., Mulchandani A. Controlled functionalization of single-walled carbon nanotubes for enhanced ammonia sensing: a comparative study // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45. – P. 355305-355312.
160. Murthy B.N., Zeile S., Nambiar M., Nussio M.R., Gibson C.T., Shapter J.G., Jayaraman N., Voelcker N.H. Self assembly of bivalent glycolipids on single walled carbon nanotubes and their specific molecular recognition properties // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – P. 1329-1333.
161. Patolsky F., Weizmann Y., Willner I. Long-range electrical contacting of redox enzymes by SWCNT connectors // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2113-2117.
162. He N., Chen Y., Bai J., Wang J., Blau W.J., Zhu J. Preparation and optical limiting properties of multiwalled carbon nanotubes with  $\pi$ -conjugated metal-free phthalocyanine moieties // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 13029-13035.
163. Voggu, R., Rao, K.V., George S.J., Rao C.N.R. A simple method of separating metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes based on molecular charge transfer. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 5560-5561.
164. Guldi D.M., Rahman G.M.A., Ramey J., Marcaccio M., Paolucci D., Paolucci F., Qin S., Ford W.T., Balbinot D., Jux N., Tagmatarchis N., Prato M. Donor-acceptor nanoensembles of soluble carbon nanotubes // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 10. – P. 2034-2035.
165. Guldi D.M., Rahman G.M.A., Jux N., Balbinot D., Hartnagel U., Tagmatarchis N., Prato M. Functional single-wall carbon nanotube nanohybrids-associating SWNTs with water-soluble enzyme model systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 9830-9838.
166. Liu S., Yu B., Zhang H., Fei T., Zhang T. Enhancing NO<sub>2</sub> gas sensing performances at room temperature based on reduced graphene oxide-ZnO nanoparticles hybrids // *Sens. Actuators, B*. – 2014. – V. 202. – P. 272-278.
167. Guo D., Cai P., Sun J., He W., Wu X., Zhang T., Wang X., Zhang X. Reduced-graphene-oxide/metal-oxide p-n heterojunction aerogels as efficient 3D-sensing frameworks for phenol detection // *Carbon* – 2016. – V. 99. – P. 571-578.
168. Zhang D., Chang H., Li P., Liu R. Characterization of nickel oxide decorated-reduced graphene oxide nanocomposite and its sensing properties toward methane gas detection // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* – 2016. – V. 27. – P. 3723-3730.
169. Sljukic B., Banks C.E., Compton R.G. Iron oxide particles are the active sites for hydrogen peroxide sensing at multiwalled carbon nanotube modified electrodes // *Nano Lett.* – 2006. – V. – P. 1556–1558.

170. Sayago I., Terrado E., Aleixandre M., Horrillo M.C., Fernandez M. J., Lozano J., Lafuente E., Maser W.K., Benito A. M., Martinez M.T., Gutierrez J., Munoz, E. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection // *Sens. Actuators, B.* – 2007. – V. 122. – P. 75–80.
171. Lu Y.J., Li J., Han J., Ng H.T., Binder C., Partridge C., Meyyappan M. Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 391. – P. 344–348.
172. Chu B.H., Lo C.F., Nicolosi J., Chang C.Y., Chen V., Strupinski W., Pearton S.J., Ren F. Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC // *Sens. Actuators, B.* – 2011. – V. 157. – P. 500-503.
173. Machado F.M., Fagan S.B., Da Silva I.Z., De Andrade M.J. Carbon Nanoadsorbents. In: *Carbon Nanoadsorbents as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, Carbon Nanostructures.* Eds. by Bergmann C.P. and Machado F.M. Springer International Publishing, 2015. – P. 11-32.
174. Le Ho K.H., Rivier L., Jouselme B., Jergou P., Filoramo A., Campidelli S. Zn-porphyrin/Zn-phthalocyanine dendron for SWNT functionalization // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 8731-8733.
175. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of carbon nanotubes. // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P.1105-1136.
176. Mugadza T., Nyokong T. Electrochemical, microscopic and spectroscopic characterization of benzene diamine functionalized single walled carbon nanotube-cobalt (II) tetracarboxyphthalocyanine conjugates // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 354. – P. 437-447.
177. Li X., Liu Y., Fu L., Cao L., Wei D., Wang Y. Efficient Synthesis of Carbon Nanotube–Nanoparticle Hybrids // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16. – P. 2431-2437.
178. Hecht D.S., Ramirez R.J.A., Briman M., Artukovic E., Chichak K.S., Stoddart J.F., Gruner G. Bioinspired detection of light using a porphyrin-sensitized single-wall nanotube field effect transistor // *Nano Lett.* – 2006. – 6, N. 9. – 2031-2036.
179. Rahman G.M.A., Guldi D.M., Campidelli S., Prato M. Electronically interacting single wall carbon nanotube–porphyrin nanohybrids // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 62-65.
180. Chitta R., Sandanayaka A.S.D., Schumacher A.L., D'Souza L., Araki Y., Ito O., D'Souza F. Donor-acceptor nanohybrids of zinc naphthalocyanine or zinc porphyrin noncovalently linked to single-wall carbon nanotubes for photoinduced electron transfer // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 6947-6955
181. Wang X., Liu Y., Qiu W., Zhu D. Immobilization of tetra-tert-butylphthalocyanines on carbon nanotubes: a first step towards the development of new nanomaterials // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – 1636–1639.
182. Hatton R.A., Blanchard N.P., Miller A.J., Silva S.R.P. A multi-wall carbon nanotube–molecular semiconductor composite for bi-layer organic solar cells // *Physica E.* – 2007. – V. 37, N. 1-2. – P. 24-127.
183. Feng W., Li Y., Feng Y.Y., Wu J. Enhanced photoresponse from the ordered microstructure of naphthalocyanine–carbon nanotube composite film // *Nanotechnology* – 2006. – V. 17. – P. 3274-3279.

184. Bartelmess J., Ballesteros B., Torre G., Kiessling D., Campidelli S., Prato M., Torres T., Guldi D.M. Phthalocyanine-pyrene conjugates: a powerful approach toward carbon nanotube solar cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P.16202-16211.
185. Nkosi D., Ozoemena K.I. Interrogating the electrocatalytic properties of coordination self-assembled nanostructures of single-walled carbon nanotube–octa(hydroxyethylthio) phthalocyaninatoiron(II) using thiocyanate as an analytical probe // *J. Electroanal. Chem.* – 2008. – V. 621, N. 2. – P. 304-313.
186. Mugadza T., Nyokong T. Electrocatalytic oxidation of amitrole and diuron on iron (II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 2606-2613.
187. Mugadza T., Nyokong T. Synthesis, characterization and the electrocatalytic behaviour of nickel (II) tetraamino-phthalocyanine chemically linked to single walled carbon nanotubes // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 6049-6057.
188. Hosu I.S., Wang Q., Vasilescu A., Petcu S.F., Raditoiu V., Railian S., Zaitsev V., Turcheniuk K., Wang Q., Li M., Boukherrouba R., Szunerits S. Cobalt phthalocyanine tetracarboxylic acid modified reduced graphene oxide: a sensitive matrix for the electrocatalytic detection of peroxynitrite and hydrogen peroxide // *RSC Adv.* –2015. – V. 5. – P. 1474-1484.
189. Hosseini H., Mahyari M., Bagheri A., Shaabani A. A novel bioelectrochemical sensing platform based on covalently attachment of cobalt phthalocyanine to graphene oxide // *Biosens. Bioelectron.* – 2014. – V. 52. – P. 136–142.
190. Li N., Zhu M., Qu M., Gao X., Li X., Zhang W., Zhang J., Ye J. Iron-tetrasulfophthalocyanine functionalized graphene nanosheets: Attractive hybrid nanomaterials for electrocatalysis and electroanalysis // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – V. 651. – P. 12–18.
191. Verma A.L., Saxena S., Saini G.S.S., Gaur V., Jain V.K. Hydrogen peroxide vapor sensor using metal-phthalocyaninefunctionalized carbon nanotubes // *Thin Solid Films.* – V. 519, N. 22. – P. 8144-8148.
192. Jha P., Sharma M., Chouksey A., Chaturvedi P., Kumar D., Upadhyaya G., Rawat J.S.B.S, Chaudhury P.K. Functionalization of carbon nanotubes with metal phthalocyanine for selective gas sensing application // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 2014. – V. 44. – P.1551-1557.
193. Wang B., Zhou X., Wua Y., Chen Z., He C. Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH<sub>3</sub> sensing performance // *Sens. Actuators, B.* – 2012. – V. 171-172. – P. 398-404.
194. Wang Y., Hu N., Zhou Z., Xu D., Wang Z., Yang Z., Wei H., Kong E.S.-W., Zhang Y. Single-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine derivative hybrid material: preparation, characterization and its gas sensing properties // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3779-3787.
195. Pillay J., Ozoemena K.I. Layer-by-layer self-assembled nanostructured phthalocyaninatoiron(II)/SWCNT-poly(m-aminobenzenesulfonic acid) hybrid system on gold surface: electron transfer dynamics and amplification of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> response // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. P. – 5053-5059.

196. Moraes F.C., Golinelli D.L.C., Mascaro L.H., Machado S.A.S. Determination of epinephrine in urine using multi-walled carbon nanotube modified with cobalt phthalocyanine in a paraffin composite electrode. // *Sens. Actuators, B.* – 2010. – V. 148. – 492-497.
197. Yang Z.L., Pu H.T., Yuan J.J., Wan D.C., Liu Y.S. Phthalocyanines-MWCNT hybrid materials: fabrication, aggregation and photoconductivity properties improvement // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 465. – P. 73-77.
198. 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.
199. Chidawanyika W., Nyokong T. Characterization of amine-functionalized single-walled carbon nanotube-low symmetry phthalocyanine conjugates // *Carbon* – 2010. – V. 48. – P. 2831-2838.
200. Li X., Wang B., Wang X., Zhou X., Chen Z., He C., Yu Z., Wu Y. Enhanced NH<sub>3</sub>-sensitivity of reduced graphene oxide modified by tetra- $\alpha$ -iso-pentyloxymetallophthalocyanine derivatives // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – V. 10. – P. 373-383.
201. Wang B., Zhou X., Wu Y., Chen Z., Zhou X. Preparation, characterization and NH<sub>3</sub>-sensing of 1,8,15,22-tetra-iso-pentyloxyphthalocyanine copper, nickel and lead spin-coating films // *Sens. Actuators, B.* – 2012. – V. 161. – P. 498-503.
202. Banimuslem H., Hassan A., Basova T., Gülmez A.D., Tuncel S., Durmus, M., Gürek A.G., Ahsen V. Copper phthalocyanine/single walled carbon nanotubes hybrid thin films for pentachlorophenol detection // *Sens. Actuators, B.* – 2014. – V. 190. – P. 990-998.
203. Dong K.-Y., Choi J., Lee Y.D., Kang B.H., Yu Y.-Y., Choi H.H., Ju B.-K. Detection of a CO and NH<sub>3</sub> gas mixture using carboxylic acid-functionalized single-walled carbon nanotubes // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – V. 8. – P. 12-18.
204. Valentini L., Armentano I., Kenny J.M., Cantalini C., Lozzi L., Santucci S. Sensors for sub-ppm NO<sub>2</sub> gas detection based on carbon nanotube thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 961-963.
205. Zhang X.Q., Feng Y.Y., Tang S.D., Feng W. Preparation of a graphene oxide-phthalocyanine hybrid through strong  $\pi$ - $\pi$ -interactions // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 211-216.
206. Zhou X., Wang X., Wang B., Chen Z., He C., Wu Y. Preparation, characterization and NH<sub>3</sub>-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material // *Sens. Actuators, B.* – 2014. – V. 193. – P. 340-348.
207. Dehsari H.S., Gavgani J.N., Hasani A., Mahyari M., Shalamzari E.K., Salehi A., Taromi F.A. Copper (II) phthalocyanine supported on a threedimensional nitrogen-doped graphene/PEDOT-PSS nanocomposite as a highly selective and sensitive sensor for ammonia detection at room temperature // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 79729-79737.
208. Chan C., Jian K., Sousa M., Yang N., Gao Y., Li H., Sheldon B., Crawford G., Hurt R. Liquid crystal engineering of carbon nanofibers and nanotubes // *Carbon.* – 2005. – V. 43, N. 12. – P. 2431-2440.

209. Roussel F., Brun J.-F., Allart A., Huang L., O'Brien S. Horizontally-aligned carbon nanotubes arrays and their interactions with liquid crystal molecules: Physical characteristics and display applications // *AIP Adv.* – 2010. – V. 2. – P. 012110-012119.
210. Kaya E.N., Tuncela S., Basova T.V., Banimusleme H., Hassane A., Güreka A.G., Ahsena V., Durmus M. Effect of pyrene substitution on the formation and sensor properties of phthalocyanine-single walled carbon nanotube hybrids // *Sens. Actuators, B.* – 2014. – V. 199. – P.277–283.
211. Banimuslem H., Hassan A., Basova T., Esenpinar A.A., Tuncelf S., Durmus M., Gürek A.G., Ahsen V. Dye-modified carbon nanotubes for the optical detection of amines vapours // *Sens. Actuators, B.* – 2015. – V. 207. – P. 224-234.
212. Tuncel S., Kaya E.N., Durmuş M., Basova T., Gürek A.G., Ahsen V., Banimuslemd H., Hassan A. Distribution of single-walled carbon nanotubes in pyrene containing liquid crystalline asymmetric zinc phthalocyanine matrix // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 4689-4699.
213. Lo P.-C., Cheng D.Y.Y., Ng D.K.P. Phthalocyanine synthesis in ionic liquids: preparation of differently substituted phthalocyanines in tetrabutylammonium bromide // *Synthesis* – 2005. – P. 1141-1147.
214. Ahmida M., Larocque R., Ahmed M.S., Vacaru A., Donnio B., Guillon D., Eichhorn S.H. Halide effect in electron rich and deficient discotic phthalocyanines // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 1292-1303.
215. Lebedeva N.S., Parfenyuk E.V., Malkova E.A. X-ray diffraction and IR spectral characteristics of zinc(II) tetra-tert-butylphthalocyanine // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2007. – V. 68, N. 3. – P. 491-494.
216. Purification of laboratory chemicals: 4<sup>th</sup> Ed. / Armarego W.L.F., Perrin D.D. – Oxford; Boston : Butterworth Heinemann, 1996. – 529p. (P. 317).
217. Basova T.V., Kolesov B.A., Gurek A. G., Ahsen V. Raman polarization study of the film orientation of liquid crystalline NiPc // *Thin Solid Films.* – 2001. – V. 385, N. 1-2. – P. 246-251.
218. Basova T.V., Kiselev V.G., Plyashkevich VA., Cheblakov P.B., Latteyer F., Peisert H., Chassè T. Orientation and morphology of chloroaluminum phthalocyanine films grown by vapor deposition: Electrical field-induced molecular alignment // *Chem. Phys.* – 2011. – V. 380, N. 1-3. – P. 40-47.
219. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J. R., Montgomery J.A. Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W.,

Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2004.

220. Basova T., Plyashkevich V., Hassan A. Spectral characterization of thin films of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine VOPcF16 // *Surf. Sci.* – 2008. – V. 602. – P. 2368-2372.

221. Sukhikh A.S., Basova T.V., Gromilov S.A. Development of a procedure of X-ray study of thin layers by the example of cobalt phthalocyanine // *J. Struct. Chem.* – 2016. – V. 57, N. 3. – P. 618-621.

222. Gülmez A.D., Polyakov M.S., Volchek V.V., Kostakoglu S.T., Esenpinar A.A., Basova T.V., Durmus 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.

223. Xu Y., Jiang H., Zhang Q., Wang F., Zou G. Helical polydiacetylene prepared in the liquid crystal phase using circular polarized ultraviolet light // *Chem. Comm.* – 2014. – V. 50. – P. 365-367.

224. Ceyhan T., Altındal A., Özkaya A.R., Çelikbıçak Ö., Salih B., Erbil M.K., Bekaroğlu Ö. Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc (II) phthalocyanines of ball and clamshell types // *Polyhedron* – 2007. – V. 26. – P. 4239-4249.

225. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. – М.: Наука. – 1968. – 296с.

226. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi A. The exciton model in molecular spectroscopy // *Pure Appl. Chem.* – 1965. – V. 11, N. 3-4. – P. 371-392.

227. Basova T.V., Camur M., Esenpinar A.A., Tuncel S., Hassan A., Alexeyev A., Banimuslem H., Durmus M., Gürek A.G., Ahsen V. Effect of substituents on the orientation of octasubstituted copper(II) phthalocyanine thin films // *Synth. Met.* – 2012. – V. 162. – P. 735-742.

228. Basova T.V., Kolesov B.A. Raman polarization studies of the orientation of molecular thin films // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 325, N. 2. – P. 140-144.

229. Basova T.V., Jushina I.V., Gurek A.G., Atilla D., Ahsen V. The synthesis and characterization of Cu(II) phthalocyanine bearing peripheral monoazacrown ethers and a spectral investigation of its film forming character // *Dyes Pigm.* – 2009. – V. 80, N. 1. – P. 67-72.

230. Schuster B.E., Basova T.V., Peisert H., Chasse T. Electric field assisted effects on molecular orientation and surface morphology of thin titanyl(IV)phthalocyanine films // *Chemphyschem.* – 2009. – V. 10, N. 11. – P. 1874-1881.

231. Maeda F., Hatsusaka K., Ohta K., Kimura M. Discotic liquid crystals of transition metal complexes Part 35. Establishment of a unique mesophase in bis(oktaalkoxyphthalocyaninato)lutetium(III) complexes // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13, N 2. – P. 243-251.

232. Nakahara H., Sun K.Z., Fukuda K., Azuma N., Nishi H., Uchida H., Katsube T. Molecular orientation and electrical behaviour of Langmuir-Blodgett films of phthalocyanine derivatives containing eight alkyl chains // *J. Mater. Chem.* – 1995. – V. 5. – P. 395-399.

233. Ban K., Nishizawa K., Ohta K., Van de Craats A.M., Warman J.M., Yamamoto I., Shirai H. Discotic liquid crystals of transition metal complexes 29: mesomorphism and charge

transport properties of alkylthiosubstituted phthalocyanine rare-earth metal sandwich complexes // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 321-331.

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

235. Heutz S., Bayliss S. M., Middleton R. L., Rumbles G., Jones T. S. Polymorphism in Phthalocyanine Thin Films: Mechanism of the  $\alpha \rightarrow \beta$  transition // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, N. 30. – P. 7124-7129.

236. Fujita K., Muto J., Itoh K. M. Morphological, electrochemical and optical properties of heat-treated magnesium phthalocyanine films // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1997. – V. 16, N. 23. – P. 1894-1897.

237. El-Nahassa M.M., El-Goharyb Z., Solimana H.S. Structural and optical studies of thermally evaporated CoPc thin films // *Opt Laser Technol.* – 2003. – V. 35, N. 7. – P. 523–531.

238. Schuster B.-E., Basova T.V., Plyashkevich V.A., Peisert H., Chassé T. Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF16 thin films // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 518, N. 23. – P. 7161-7166.

239. Hassan B.M., Li H., McKeown N.B. The control of molecular self-association in spin-coated films of substituted phthalocyanines // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10, N. 1. – P. 39-45.

240. Dhanya I., Menon C.S. Annealing effects on electrical, optical and structural properties of semiconducting transparent tetra-tert-butyl 2,3 naphthalocyanine thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – V. 357. – P. 3631-3636.

241. Dhanya I., Menon C.S. Surface morphological, structural, electrical and optical properties of annealed vanadyl tetra tert-butyl 2,3 naphthalocyanine thin films // *Vacuum* – 2012. – V. 86. – P. 1289-1295.

242. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. Изд. Книга 2 / Составители: Буковский М.И, Колесник М.И, Муравьева С.И, Дьякова Г.А. – М.: Химия, 1993. – 416с. (С.35).

243. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства: учебник для техникумов. – 3-е изд., доп. и перераб. – М.: «Металлургия», 1982. – 360с.

244. Kaşa 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.

245. Polyakov M.S., Basova T.V. Hybrid Materials of Zinc(II)tetra-tert-butylphthalocyanine and Zinc(II)tetra-tert-butyl naphthalocyanine with Single Walled Carbon Nanotubes: Structure and Sensing Properties // *Macroheterocycles.* – 2017. – V. 10, N. 1. – P. 31-36

246. Polyakov M.S., Basova T. V., Gökselc M., Şenocakc A., Demirbaş E., Durmuş M., Kadem B., Hassane 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.

247. Kaya E. N., Basova T., Polyakov M., Durmus, 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.
248. Das A., Sood A.K., Govindaraj A., Saitta A.M., Lazzeri M., Mauri F., Rao C.N.R. Probing the doping in metallic and semiconducting carbon nanotubes by Raman and transport measurements // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99, N. 1-4. – P. 136803.
249. Chattopadhyay D., Galeska I., Papadimitrakopoulos F. A Route for Bulk Separation of Semiconducting from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, N. 11– P. 3370-3375.
250. Strano M.S. Probing Chiral Selective Reactions Using a Revised Kataura Plot for the Interpretation of Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 16148-16153.
251. Dyke C., Tour J. Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions // *Nano Lett.* – 2003. – V. 3. – 1215-1218.
252. Ballesteros B., De la Torre G., Ehli C., Rahman G.M.A., Rueda F.A., Guidi D.M., Torres T. Single-wall carbon nanotubes bearing covalently linked phthalocyanines – photoinduced electron transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 5061-5068.
253. Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H., Pliscanec S., Georgia C., Fasoli A., Novoselov K.S., Basko D.M., Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene edges // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – 1433-1441.
254. Dubay O., Kresse G., Kuzmany H. Phonon Softening in Metallic Nanotubes by a Peierls-like Mechanism // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88. – 235506-4.
255. Piscanec S., Lazzeri M., Robertson J., Ferrari A.C., Mauri F. Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 2007. – V. 75. – 035427-22.
256. Lazzeri M., Piscanec S., Mauri F., Ferrari A.C., Robertson J. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 2006. – V. 73. – P. 155426-6.
257. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. – М.: Университетская книга, 2006. – 235с.
258. 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.
259. Shin H., Kim S.M., Yoon S.M., Benayad A., Kim K.K., Kim S.J., Park H.K., Choi J.Y., Lee Y.H. Tailoring electronic structures of carbon nanotubes by solvent with electron-donating and -withdrawing groups // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 2062-2066.
260. Gotovac S., Honda H., Hattori Y., Takahashi K., Kanoh H., Kaneko K. Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 583-587.

261. Zhang Y., Zhang J., Son H., Kong J., Liu Z. Substrate-induced Raman frequency variation for single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 17156-17157.
262. Peng H., Alemany L.B., Margrave J.L., Khabashesku V.N. Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 125, N. 49. – 5174-1582.
263. Machado F.M., Fagan S.B., da Silva I.Z., de Andrade M.J. Carbon Nanoadsorbents / In: *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*. Ed. by Bergmann C.P., Machado F.M., Springer International Publishing, Heidelberg, New York, 2015. – 122p. ( P. 11-32).
264. Cuentas-Gallegos A.K., Lira-Cantu M., Casan-Pastor N., Gómez-Romero P. Nanocomposite hybrid molecular materials for application in solid-state electrochemical supercapacitors // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15. – P. 1125-1133.
265. McEvoy T.M., W. Long J., Smith T.J., Stevenson K.J. Nanoscale conductivity mapping of hybrid nanoarchitectures: Ultrathin poly(o-phenylenediamine) on mesoporous manganese oxide ambigels // *Langmuir* – 2006. – V. 22. – P. 4462-4466.
266. Parra V., Vilar M., Battaglini N., Ferraria A.M, Botelho do Rego A.M., Boufi S., Rodríguez-Méndez M.L., Fonavs E., Muzikante I., Bouvet M. New Hybrid Films Based on Cellulose and Hydroxygallium Phthalocyanine. Synergetic Effects in the Structure and Properties // *Langmuir* – 2007. – V. 23, N. 7. – P. 3712-3722.
267. 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.
268. 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.
269. Mattson E.C., Pande K., Unger M., Cui S., Lu G., Gajdardziska-Josifovska M., Weinert M., Chen J., Hirschmug C.J. Exploring adsorption and reactivity of NH<sub>3</sub> on reduced graphene oxide // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 10698-10707.
270. Ghosh R., Midya A., Santra S., Ray S.K., Guha P.K. Chemically reduced graphene oxide for ammonia detection at room temperature // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – V. 5. – P. 7599-7603.
271. Kim A.K.H., Jahan S.A., Kabir E. A review of breath analysis for diagnosis of human health // *Trends Anal. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 1-8.
272. Sizun T., Bouvet M., Suisse J.-M. Humidity effect on ammonia sensing properties of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines // *Talanta.* – 2012. – V. 97. – P. 318-324.
273. Gaudillat P., Jurin F., Lakard B., Buron C., Suisse J.-M., Bouvet M. From the solution processing of hydrophilic molecules to polymer-phthalocyanine hybrid materials for ammonia sensing in high humidity atmospheres // *Sensors.* – 2014. – V. 14. – P. 13476-13495.