

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЖК-КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Поляков М. С.

Поляков Максим Сергеевич

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ),

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4.

Email: mpolyakov@lan.spbgasu.ru

ORCID: 0000-0002-5053-4997

Получены гибридные материалы адсорбцией молекул тетра- и октазамещённых ЖК-комплексов фталоцианинов меди на поверхность одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Гибридные материалы были характеризованы методами электронной спектроскопии поглощения, комбинационного рассеяния, термогравиметрией. Определена степень функционализации поверхности ОУНТ молекулами фталоцианинов. Показано, что увеличение числа заместителей макроцикла фталоцианина не оказывает влияния на степень функционализации. Исследованы адсорбционно-резистивные сенсорные свойства полученных гибридных материалов по отношению к низким концентрациям газообразного аммиака. Показано, что величина сенсорного отклика гибридных материалов в 4 раза выше, чем и исходных одностенных углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, гибридные материалы, макрогетероциклы, комплексные соединения, фталоцианин, жидкие кристаллы, сенсорные свойства

HYBRID MATERIALS OF COPPER PHTHALOCYANINE LIQUID-CRYSTALLINE COMPLEXES WITH CARBON NANOTUBES

Polyakov M. S.

Polyakov Maxim Sergeevich

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering» (SPbGASU),

Russia, 190005, Saint Petersburg, st. 2nd Krasnoarmeiskaya, 4.

E-mail: mpolyakov@lan.spbgasu.ru

Hybrid materials were obtained by adsorbing molecules of tetra- and octasubstituted liquid-crystalline copper phthalocyanine complexes onto the surface of single-walled carbon nanotubes. The hybrid materials were characterized using electronic absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). The degree of SWCNT surface functionalization with phthalocyanine molecules was determined. It was demonstrated that increasing the number of substituents on the phthalocyanine macrocycle does not affect the degree of functionalization. The adsorption-resistive sensor properties of the obtained hybrid materials toward low concentrations of gaseous ammonia were investigated. The sensor response magnitude of the hybrid materials was found to be 4 times higher than that of the pristine single-walled carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, hybrid materials, macroheterocycles, complex compounds, phthalocyanine, liquid crystals, sensor properties

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Известно, что фталоцианин (Pc) и его металлокомплексы (MPc) применяются в качестве красителей, пигментов, фотосенсибилизаторов, активных слоев оптических дисков, датчиков,

солнечных элементов и т. д. [1, 2] благодаря их универсальным свойствам, обусловленным сопряженной структурой.

Свойства комплексов фталоцианина и их плёнок можно варьировать изменением металло-комплексобразователей и/или введением замес-

тителей (от 0 до 16) в периферийные и непериферийные положения макрокольца [3]. Например, добавление длинных углеводородных заместителей (как правило, с числом атомов углерода больше пяти) в кольцо макроцикла фталоцианина приводит к появлению жидкокристаллических (ЖК) свойств плёнок данных веществ, характеризующихся способностью к самоорганизации и упорядочению [4].

Среди функциональных свойств плёнок ЖК-фталоцианинов отмечают их сенсорные свойства [5, 6], которые называют адсорбционно-резистивные и которые основаны на изменении величины их электропроводности в зависимости от состава газовой атмосферы. На сегодняшний день известно, что фталоцианины имеют значительный потенциал для использования в качестве активных сенсорных слоёв для обнаружения NH_3 [7, 8] и аминов [9], а также многих других газов: NO_x , [10-12] CO , [13] H_2 [14] H_2S [15]. Однако, ЖК-плёнки фталоцианиновых комплексов имеют некоторые недостатки, связанные с их сравнительно низкой проводимостью и механической прочностью. Одним из способов преодоления этих препятствий является получение гибридных материалов на основе фталоцианинов и углеродных наноматериалов, например, одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), графена, оксида графена [16]. В работе [17] иммобилизовали тетра-трет-бутилфталоцианин на поверхности углеродных нанотрубок путём адсорбции за счёт π - π -взаимодействия. Сочетание свойств ОУНТ (высокая проводимость и чрезвычайно высокая пло-

щадь поверхности) и свойств производных МРс может обеспечить улучшение сенсорных свойств за счёт синергетического эффекта между компонентами гибридного материала, что было показано в работах [18-22].

Для усиления π - π -взаимодействия между молекулой МРс и поверхностью ОУНТ и, следовательно, для увеличения адсорбции фталоцианинов, было предложено использование ароматических заместителей [23-25] или увеличение размера макроцикла [26]. В работе были получены гибридные материалы ОУНТ с ЖК-фталоцианинами цинка. Показано, что наличие пиренового заместителя в макроцикле фталоцианина цинка привело к увеличению степени функционализации поверхности ОУНТ данными молекулами в раза по сравнению с ОУНТ, на которых был адсорбирован фталоцианин цинка только с полиоксиэтиленовыми заместителями.

В настоящей работе впервые получены и охарактеризованы гибридные материалы ОУНТ с молекулами тетра- и октазамещённых ЖК-комплексов фталоцианинов меди, изучается влияние числа заместителей ЖК-фталоцианинов меди на степень функционализации поверхности ОУНТ и сенсорные свойства гибридных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез ЖК-комплексов был осуществлён сотрудниками Технологического университета (г. Гебзе, Турция). Структурные формулы комплексов представлены на рисунке 1.

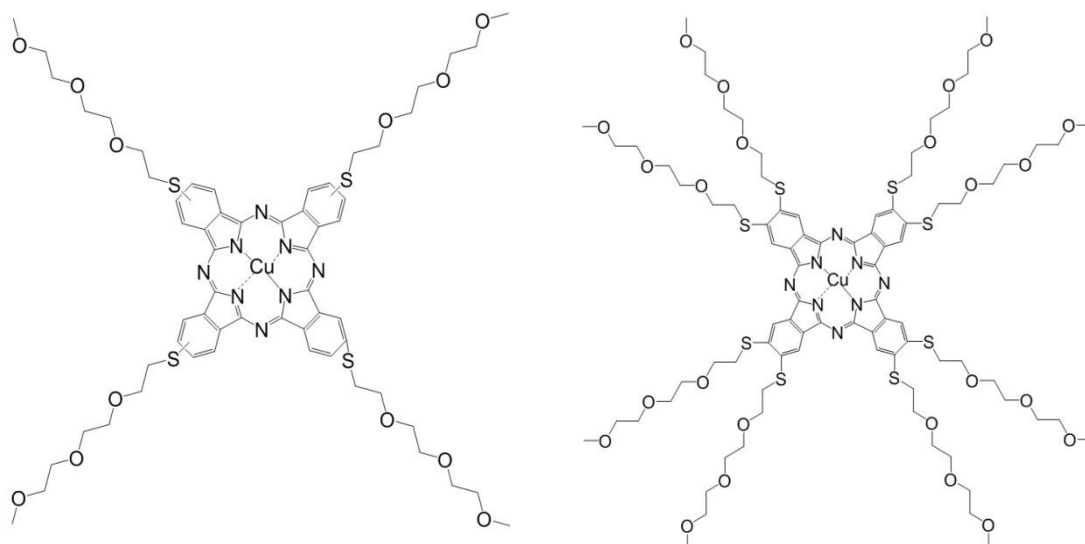


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых тетразамещённого $\text{CuPc}(\text{S-gly})_4$ и октазамещённого комплекса $\text{CuPc}(\text{S-gly})_8$ фталоцианина меди

Fig. 1. Structural formulas of the studied tetra-substituted $\text{CuPc}(\text{S-gly})_4$ and octa-substituted $\text{CuPc}(\text{S-gly})_8$ copper phthalocyanine complexes

Синтез тетразамещённого фталоцианина меди $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ (рис. 1 слева): 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-тетракис-[2-(2-(2-метоксиэтокси) этокси) этилтио] фталоцианин меди (II) осуществлялся по методике. Смесь 4-(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил) фталонитрила (0,5 г, 1,6 ммоль), безводного CuCl_2 (0,11 г, 0,86 ммоль), безводного н-гексанола (2 мл) и ДБУ (0,07 мл, 0,5 ммоль) нагревали и перемешивали при 170°C в течение 24 ч в круглодонной колбе в атмосфере аргона. Полученную зелёную суспензию охлаждали, а продукт экстрагировали н-гексаном. Зелёный продукт $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием дихлорметана в качестве элюента.

Выход: 0,365 г (73%). Синтез октазамещённого фталоцианина меди $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ (рис. 1 справа): 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-октакис-[2-(2-(2-метоксиэтокси) этокси) этилтио] фталоцианина меди (II) проводился по методике, описанной в работе. Смесь 4,5-бис(1-тиа-4,7,10-триоксаундеканил) фталонитрила (0,70 г, 1,40 ммоль), безводного CuCl_2 (0,09 г, 0,70 ммоль), безводного н-гексанола (3 мл) и ДБУ (0,1 мл, 0,70 ммоль) нагревали и перемешивали при 170°C в течение 24 ч в круглодонной колбе в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь охлаждали, а продукт экстрагировали ацетоном. Полученные осадки отфильтровали и промыли этанолом. Зелёный продукт $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием дихлорметана в качестве элюента. Выход: 0,364 г (52%). Получение гибридных материалов ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_n$ методом нековалентной функционализации (адсорбции) с соответствующими комплексами фталоцианина $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ и $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ осуществлялось нами по методике, описанной в предыдущих работах [20]. Для получения гибридных материалов были использованы коммерчески доступные одностенные углеродные нанотрубки ОУНТ (SigmaAldrich) диаметром от 0,7 до 1,4 нм. 2 мл 0,05М раствора $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ в ДМФА по каплям добавляли к суспензии ОУНТ в ДМФА (2,5 мг/мл). Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 60 минут.

Полученные твёрдые продукты – гибридные материалы ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ – многократно промывали ДМФА, центрифугировали, затем промывали в этаноле и дихлорметане до исчезновения окрашивания раствора и высушивали при комнатной температуре. Гибридные материалы ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ были получены по аналогичной методике. Тонкие слои гибридных материалов были получены методом центрифугирования. Для этого аликвоту (15 мкл) суспензии (1 мг гибридного материала в 400 мкл дихлорметана) наносили на подложку,

вращающуюся со скоростью 2500 об/мин. Вращение прекращали после полного испарения растворителя. В качестве подложек использованы пластины из кварца, кремния, а также стеклянные подложки с нанесёнными встречно-штыревыми электродами из платины (DropSens).

Спектральные методы исследования

Электронные спектры поглощения растворов (10^{-6} моль/л) и плёнок фталоцианинов были зарегистрированы на сканирующих спектрофотометрах ShimadzuUV-VIS-3101PC и ShimadzuUV-VIS-2101 в области 400-1100 нм при комнатной температуре. КР-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.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ фталоцианиновых комплексов и их гибридных материалов проводили с использованием термовесов Mettler Toledo Star Thermal Analysis System при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ и скорости потока азота 50 мл/мин. Масса навески составляла от 5 до 10 мг.

Сенсорные свойства

Сенсорные свойства тонких плёнок гибридных материалов были изучены на установке, описанной нами ранее в [6]. Измерение адсорбционно-резистивного сенсорного отклика основывалось на измерении электрического сопротивления плёнок гибридных материалов с помощью электрометра Keithley 236 при подаче газовой смеси с известной концентрацией компонентов с шагом каждые 3-10 секунд. Газ-аналит (аммиак) подавался совместно газом-носителем (воздух), концентрация газа-аналита задавалась с помощью расходомеров. Газовая смесь поступала в ячейку, в которую помещалась подложка с нанесённым на её поверхность слоем гибридного материала. Перед исследованием сенсорных свойств проводилась предварительная продувка ячейки газом-носителем при потоке 300 мл/мин. Для регистрации сенсорного отклика аммиак известной концентрации совместно с газом-аналитом пропускался в течение 30 секунд. Скорость общего газового потока составляла 300 мл/мин. После чего ячейку продували только воздухом для полного удаления аммиака. Далее подавалась новая порция аммиака и происходила регистрация сенсорного. Величины относительных сенсорных откликов были рассчитаны по формуле: $(R_i - R_0)/R_0$, где R_i – текущее сопротивление сенсорного слоя при введении газа-аналита, а R_0 – исходное значение сопротивления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические спектры поглощения

ЭСП растворов $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ и $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ и суспензий их гибридных материалов в ДМФА показаны на рис. 2. Фталоцианины растворимы в ДМФА, а их гибриды демонстрируют хорошую дисперсию в этом растворителе. Q-полоса $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ в ДМФА расположена при 690 нм, тогда как Q-полоса $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ смещена в ближнюю инфракрасную область и центрирована при 705 нм. В обоих случаях Q-полосы приписываются π - π^* -переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) на низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO) ароматического кольца [28]. Как $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$, так и $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ существуют в растворах в

мономерной форме, о чем свидетельствуют узкие Q-полосы в электронных спектрах поглощения ОУНТ, поверхность которых состоит из sp^2 -гибридизованных атомов углерода с наличием электронной делокализации, действуют как благоприятные центры адсорбции для ароматических молекул фталоцианинов. Молекулы фталоцианина $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_n$ адсорбируются на поверхности CNT посредством π - π -взаимодействий, образуя гибриды ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_n$. ЭСП ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_n$ характеризуются уширенными пиками поглощения с пониженной интенсивностью. Похожие спектры поглощения были продемонстрированы для ZnPc , адсорбированного на поверхности графенового композита, Карусисом и др. [30].

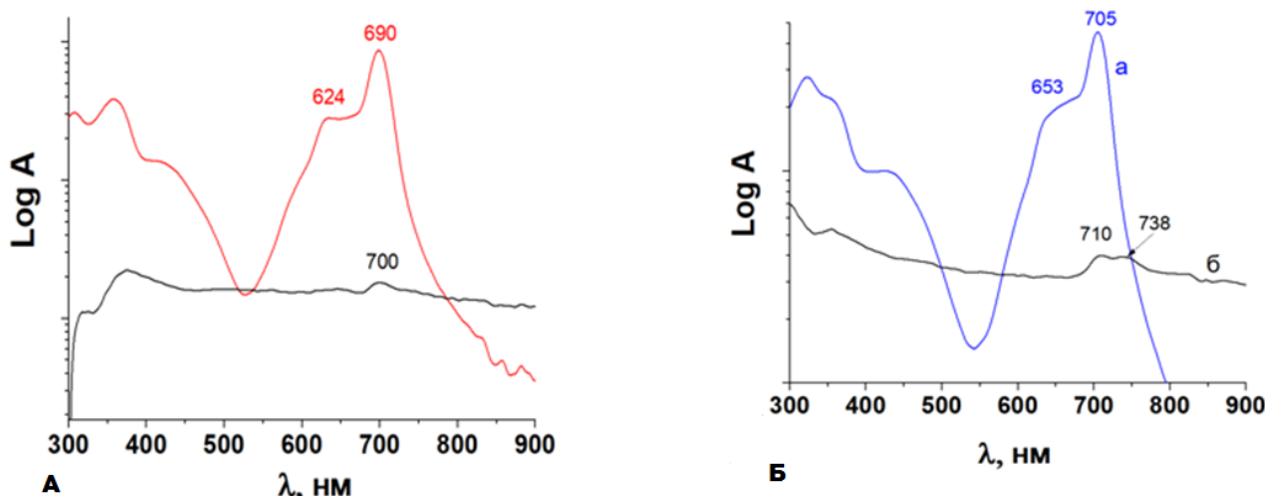


Рис 2. УФ-видимые спектры поглощения:

- А) раствора $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ и гибридных ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ материалов, диспергированных в ДМФА;
Б) раствора $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ и гибридных ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ материалов, диспергированных в ДМФА

Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of:

- (А) $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ solution and hybrid SWCNT/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ materials dispersed in DMF;
(Б) $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ solution and hybrid SWCNT/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ materials dispersed in DMF.

КР-спектроскопия

Нековалентная функционализация ОУНТ с молекулами фталоцианинов была подтверждена КР-спектроскопией. КР-спектры гибридных материалов сравнивали со спектрами исходных ОУНТ (рис. 3). Представленные спектры нормализованы к G-полосе при 1590 см^{-1} .

Спектры как ОУНТ, так и ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_n$ гибридов содержат типичную D-полосу при 1340 см^{-1} , полосу G-полосу при 1590 см^{-1} и радиальные дыхательные полосы (RBM) в диапазоне $90\text{--}310 \text{ см}^{-1}$.

Соотношение интенсивностей или смещение положения указанных полос используется для контроля и оценки степени функционализации поверхности углеродных материалов [31, 32].

В данном случае соотношение I_D/I_G в спектре исходных углеродных нанотрубок имеет значение 0,053, в то время как для гибридных материалов ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ и ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ оно составляет 0,103 и 0,087 соответственно. Увеличение I_D/I_G свидетельствует об увеличении дефектности структуры ОУНТ после присоединения молекул фталоцианина к поверхности нанотрубок. В КР-спектре гибридных материалов наблюдаются сдвиги в положениях RBM (табл. 1). Чувствительность RBM-мод к адсорбции полициклических ароматических макроциклов углеродных нанотрубок была продемонстрирована Gotovac и соавторами [33] и объяснена Zhang [34] так называемым эффектом «упрочнения», вызывающим смещение радиальных мод в высокочастотную область.

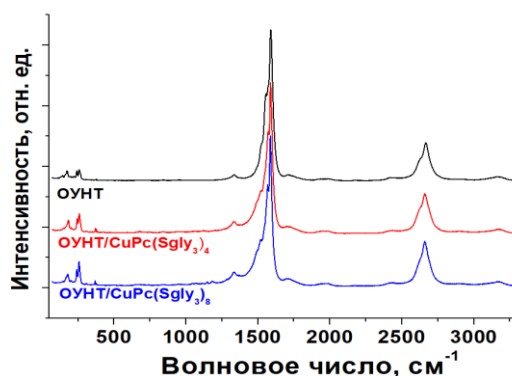


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния исходных ОУНТ и гибридных материалов ОУНТ/ CuPc(S-gly₃)_n в диапазоне 90–3300 см⁻¹
 Fig. 3. Raman spectra of pristine SWCNTs and hybrid SWCNT/CuPc(S-gly₃)_n materials in the range of 90–3300 cm⁻¹

Таблица 1

Величины I_D/I_G и положения дыхательных мод в КР-спектрах исследованных соединений
 Table 1. ID/IG values and positions of breathing modes in the KP spectra of the studied compounds

Исследуемый образец	I _D /I _G	RBM – моды, см ⁻¹				
		158	174	200	240	257
ОУНТ	0,053	158	174	200	240	257
ОУНТ/CuPc(S-gly ₃) ₈	0,103	165	179	202	231	258
ОУНТ/CuPc(S-gly ₃) ₄	0,087	165	183	202	243	258

Примечание: I_D/I_G-отношение интенсивности D-полосы (при 1358 см⁻¹) к интенсивности G-полосы (при 1598 см⁻¹) в КР-спектрах образцов (рис. 3)

На рис. 4 показано, что в КР-спектрах гибридов ОУНТ/CuPc(S-gly₃)₄ и ОУНТ/CuPc(S-gly₃)₈ в диапазоне 400–1300 см⁻¹ наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям связей С-С, С-N фталоцианинового макроцикла. Необходи-

мо отметить, что некоторые из полос в КР-спектрах гибридов смещены относительно их положений в исходном комплексе фталоцианина, что связано с π-π-взаимодействием с π-системой решётки ОУНТ.

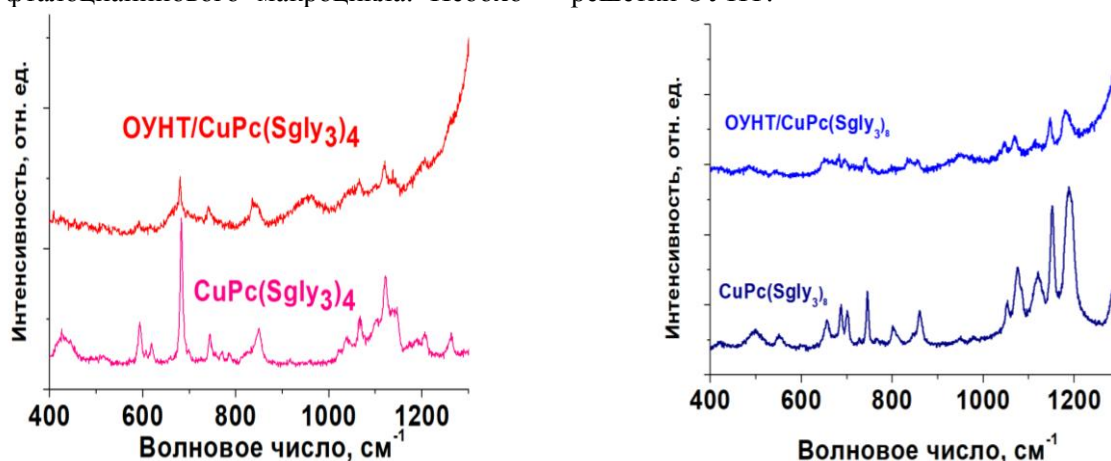


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния фталоцианинов меди и их гибридных материалов в диапазоне 400–1300 см⁻¹.
 Fig. 4. Raman scattering spectra of copper phthalocyanines and corresponding hybrid materials in the range of 400–1300 cm⁻¹.

Таким образом, для всех полученных в КР-спектрах гибридных материалов 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 функционализирована молекулами фталоцианинов металлов с образованием гибридных материалов.

Термогравиметрия

Количественное определение числа адсорбированных молекул МРс на поверхности углеродных материалов осуществлялась с помощью метода термогравиметрии, который используется для оценки степени функционализации углеродных материалов [35].

На рис. 6 показаны кривые потери массы исходных ОУНТ, фталоцианинов $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_n$ и их гибридных материалов, зарегистрированные в инертной атмосфере. Величины потери массы при 600°C для ОУНТ, комплексов $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ и их гибридных материалов представлены в табл. 2.

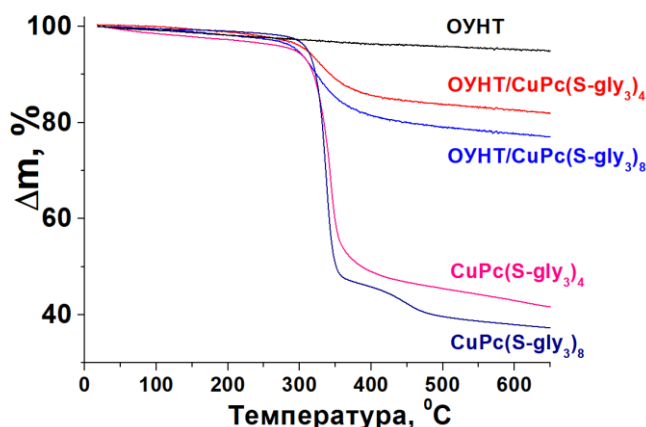


Рис.5. Кривые потери массы исходных ОУНТ, комплексов $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ и их гибридных материалов
Fig. 5. Curves of mass loss of the initial SWCNTs, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ complexes and their hybrid materials

Таблица 2

Величины потери массы при 600°C для ОУНТ, комплексов $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ и их гибридных материалов

Table 2. Mass loss values at 600°C for CNTs, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ complexes, and their hybrid materials

	ОУНТ	$\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$	ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$	$\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$	ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$	ОУНТ/ CuPc-py^*
$\Delta m, \%$	4,66	56,94	16,58	60,05	22,42	
M, г/моль	12	1289	-	2002	-	
NMPc/NC	-	-	1:405	-	1:395	1:180*
$\phi, \%$	0	-	0,247	-	0,253	0,556*

Примечание: Δm – убыль массы образца при нагреве до 600°C ; $N_{\text{MPc}}/N_{\text{C}}$ – отношение числа молекул МРс к числу атомов углерода в гибридном материале; ϕ – степень функционализации ОУНТ молекулами МРс, вычисленная как мольная доля МРс в ОУНТ. * – по данным работы.

Для исходных ОУНТ общая потеря массы при 600°C составляет 4,66%, для исходных комплексов фталоцианина комплексов $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$, $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ – 56,94 и 60,05% соответственно. Для гибридных материалов ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ общая потеря массы составила 16,58%, а для ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ – 22,42%. Исходя из полученных значений, потеря массы гибридного материала ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ за счёт десорбции молекул $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ составила 11,92% (16,58%–4,66%), потеря массы гибридного материала ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ за счёт десорбции молекул $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ составила 17,76% (22,42%–4,66%). Тогда массовая доля молекул фталоцианинового

комплекса в гибридном материале ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ составит 20,93% (11,92% / 56,94%) и 29,57% (17,76% / 60,05%) в ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$.

Исходя из полученных значений массовых долей комплексов, была рассчитана степень функционализации ϕ как мольная доля МРс в гибридном материале, которая для ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_4$ составила 1:406 [(20,93% × 12) / (79,07% × 1289)], для ОУНТ/ $\text{CuPc}(\text{S-gly}_3)_8$ 1:397 [(29,57% × 12) / (70,43% × 2002)]; результаты занесены в табл. 2. ТГ анализ показал, что количество адсорбированных молекул октазамещённого фталоцианината 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. Однако, степень функционализации значительно возрастает до 1:180 (0,556%) при использовании ароматического радикала в качестве одного из заместителей в макроцикле (рис. 6), что было показано ранее.

Таким образом, объединяя результаты нескольких работ, определено, что степень функционализации ОУНТ увеличивается в 2 раза при введении дополнительного ароматического заместителя в макрокольцо МРс, однако, не изменяется при увеличении числа этиленгликолевых заместителей с четырёх до восьми.

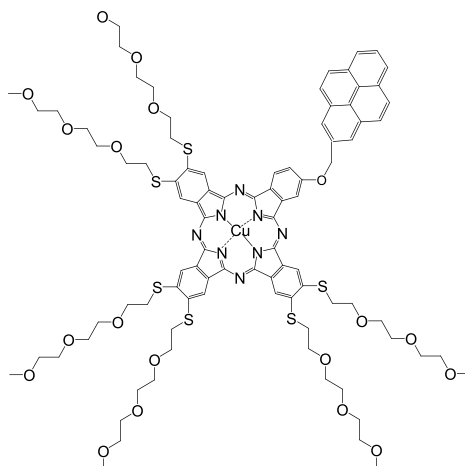


Рис. 6. Структурная формула 2,3,9,10,16,17-гексакис (4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси)фталоцианина меди (II) (CuPc-пу)
Fig.6. Structural formula of the studied compound 2,3,9,10,16,17-hexakis (4,7,10-trioxaundecane-1-sulfanyl)-23(24)-(1-pyrenylmethoxy)phthalocyanine copper (II) (CuPc -py)

Сенсорные свойства гибридных материалов

Сенсорные свойства гибридных материалов исследовались посредством измерения сопротивления их слоёв при напуске аммиака различной концентрации. На рис. 7 показаны величины относительного сенсорного отклика гибридов ОУНТ/CuPc(S-gly)₃n, а также исходных ОУНТ при воздействии 10, 20, 30, 40 и 50 ppm NH₃. Величина рассчитанного как $(R-R_0)/R_0$, где R - сопротивление сенсорного слоя при введении ана-

лита, а R₀ - исходное сопротивление сенсорных слоёв до введения аналита. Введение аммиака увеличивает сопротивление сенсорного слоя гибридного материала. Данное явление объясняется в литературе рекомбинацией электронодонорных молекул аммиака и дырок – основных носителей заряда в ОУНТ и МРс [16], что приводит к увеличению сопротивления материала. Полученные данные (рис. 6) показывают, что обоих гибридов выше в 4 раза, чем исходных ОУНТ.

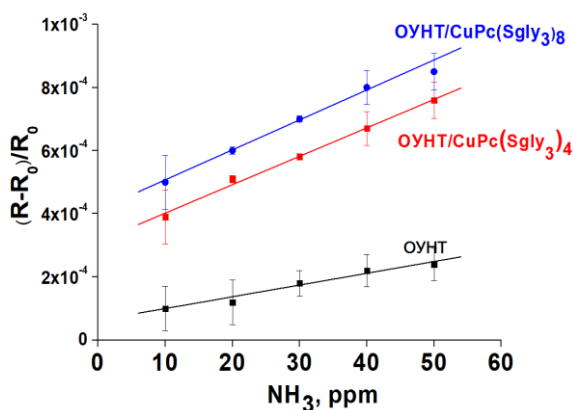


Рис. 7. Величина относительного сенсорного отклика исходных ОУНТ и гибридных материалов с ЖК-фталоцианинами меди при введении аммиака различной концентрации

Fig. 7. The relative sensory response of initial CNTs and hybrid materials with copper LCD phthalocyanines upon introduction of ammonia at various concentrations

При этом сенсорный отклик гибридных материалов между собой близок между собой, что может быть связано с одинаковым количеством адсорбированных молекул фталоцианина по данным ТГА, а значит, и степенью функционализации. Таким образом сочетание свойств ОУНТ (а именно, высокой проводимости и чрезвычайно большой площади поверхности) и свойств производных МРс (а именно, соответствующих участков связывания для аммиака, приводящих к образованию комплексов с переносом заряда) даёт основания для синергетического эффекта между ОУНТ и производными фталоцианина в качестве активных слоёв для сенсорных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом адсорбции молекул тетра- и октазамещённых жидкокристаллических комплексов фталоцианинов меди на поверхность одностенных углеродных нанотрубок были получены гибридные материалы. Характеризация полученных материалов проведена с использованием электрон-

ной спектроскопии поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния и термогравиметрического анализа.

Количественный анализ показал, что степень функционализации поверхности ОУНТ молекулами фталоцианинов не зависит от числа заместителей в макроцикле.

Исследование адсорбционно-резистивных свойств синтезированных материалов в присутствии низких концентраций газообразного аммиака продемонстрировало, что величина сенсорного отклика гибридных систем в 4 раза превышает чувствительность исходных ОУНТ в исследуемом диапазоне концентраций аналита.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Martin M., Andre J., Simon J.** Influence of dioxygen on the junction properties of metallophthalocyanine based devices. *J. Appl. Phys.* 1983. N 54. P. 2792–2794. <https://doi.org/10.1063>.
2. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзlish В.Е.** Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Крaсанд, 2012. 480 с.
3. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
4. **Усольцева Н.В., Аكوпова О.Б., Быкова В.В., Смирнова А.И., Пикин С.А.** Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново.: ИвГУ, 2004. 546 с.
5. **Valli L.** Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. N 116. P. 13–44. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.04.008>.
6. **Поляков М.С.** Сенсорные характеристики жидкокристаллических полупроводниковых плёнок фталоцианина кобальта. *Современные наукоёмкие технологии. Региональное Приложение.* 2022. № 4. С. 47–54. <https://doi.org/10.6060/snt.20227204.0007>.
7. **Wang B., Wu Y., Wang X., Chen Z., He C.** Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH₃ sensing performance. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. N 190. P. 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.066>.
8. **Ivanova V., Klyamer D., Tunç G., Gürbüz F.D., Atilla D., Gürek A.G., Sukhikh A., Basova T.** Films of substituted zinc phthalocyanines as active layers of chemiresistive sensors for ammonia detection. *New J. Chem.* 2023. N 47. P. 19633–19645. <https://doi.org/10.1039/D3NJ03400C>.
9. **Banimuslem H., Hassan A., Basova T., Esenpinar A.A., Tuncel S., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V.** Dye-modified carbon nanotubes for the optical detection of amines vapours. *Sensors Actuators, B Chem.* 2015. N 207. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.046>.
10. **Shi J., Luan L., Fang W., Zhao T., Liu W., Cui D.** High-sensitive low-temperature NO₂ sensor based on Zn (II) phthalocyanine with liquid crystalline properties. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. N 204. P. 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.070>.

REFERENCES

1. **Martin M., Andre J., Simon J.** Influence of dioxygen on the junction properties of metallophthalocyanine based devices. *J. Appl. Phys.* 1983. N 54. P. 2792–2794. <https://doi.org/10.1063>.
2. **Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.E.** Modified Phthalocyanines and their Structural Analogues (Koifman O.I., Ed.), M.: Krasand, 2012. 480 p.
3. **Berezin B.D.** Coordination compounds on porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka, 1987. 280 p.
4. **Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V., Smirnova A.I., Pikin S.A.** Liquid crystals: discotic mezogens. Ivanovo.: IvSU, 2004. 546 p.
5. **Valli L.** Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. N 116. P. 13–44. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.04.008>.
6. **Polyakov M.S.** Sensor characteristics of liquid crystal semiconductor films of cobalt phthalocyanine. *Modern high technologies. Regional application.* 2022. N 4. P. 47–54. (In Russian) <https://doi.org/10.6060/snt.20227204.0007>.
7. **Wang B., Wu Y., Wang X., Chen Z., He C.** Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH₃ sensing performance. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. N 190. P. 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.066>.
8. **Ivanova V., Klyamer D., Tunç G., Gürbüz F.D., Atilla D., Gürek A.G., Sukhikh A., Basova T.** Films of substituted zinc phthalocyanines as active layers of chemiresistive sensors for ammonia detection. *New J. Chem.* 2023. N 47. P. 19633–19645. <https://doi.org/10.1039/D3NJ03400C>.
9. **Banimuslem H., Hassan A., Basova T., Esenpinar A.A., Tuncel S., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V.** Dye-modified carbon nanotubes for the optical detection of amines vapours. *Sensors Actuators, B Chem.* 2015. N 207. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.046>.
10. **Shi J., Luan L., Fang W., Zhao T., Liu W., Cui D.** High-sensitive low-temperature NO₂ sensor based on Zn (II) phthalocyanine with liquid crystalline properties. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. N 204. P. 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.070>.

11. Klyamer D., Shao W., Krasnov P., Sukhikh A., Dorovskikh S., Popovetskiy P., Li X., Basova T. Cobalt and iron phthalocyanine derivatives: effect of substituents on the structure of thin films and their sensor response to nitric oxide. *Biosensors*. 2023. N 13. P. 484. <https://doi.org/10.3390/bios13040484>.
12. Klyamer D., Shutilov R., Basova T. Recent Advances in Phthalocyanine and Porphyrin-Based Materials as Active Layers for Nitric Oxide Chemical Sensors. *Sensors*. 2022. N 22. P. 895. <https://doi.org/10.3390/s22030895>.
13. 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. N 26. P. 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.062>.
14. Jakubik W., Urbanczyk M., Maciak E. Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with a polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems. *Sensors Actuators B Chem.* 2007. N 127. P. 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.026>.
15. Şenocak A., Ivanova V., Ganesan A., Klyamer D., Basova T., Makhseed S., Demirbas E., Durmuş M. Hybrid material based on single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine bearing sixteen pyrene moieties as a sensing layer for hydrogen sulfide detection. *Dye. Pigment.* 2023. N 209. P. 110903. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110903>.
16. Basova T.V., Polyakov M.S. Hybrid materials based on carbon nanotubes and polyaromatic molecules: methods of functionalization and sensor properties. *Macromolecules*. 2020. N 13. P. 91–112. <https://doi.org/10.6060/mhc200710b>.
17. 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. N 12. P. 1636–1639. <https://doi.org/10.1039/b201447e>.
18. Kaya E.N., Basova T., Polyakov M., Durmuş M., Kadem B., Hassan A. Hybrid materials of pyrene substituted phthalocyanines with single-walled carbon nanotubes: structure and sensing properties. *RSC Adv.* 2015. N 5. P. 91855–91862. <https://doi.org/10.1039/c5ra18697h>.
19. Eguílaz M., Gutiérrez A., Gutierrez F., González-Domínguez J.M., Ansón-Casaos A., Hernández-Ferrer J., Ferreyra N.F., Martínez M.T., Rivas G. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with polytyrosine: Characterization and analytical applications for the sensitive quantification of polyphenols. *Anal. Chim. Acta.* 2016. N 909. P. 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.031>.
20. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Basova T.V., Saraev A.A., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M. 3D, covalent and noncovalent hybrid materials based on 3-phenylcoumarin derivatives and single walled carbon nanotubes as gas sensing layers. *Appl. Surf. Sci.* 2020. N 504. P. 144276. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144276>.
21. Polyakov M., Ivanova V., Klyamer D., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M., Basova T. A Hybrid nanomaterial based on single walled carbon nanotubes cross-linked via axially substituted silicon (iv) phthalocyanine for chemiresistive sensors. *Molecules*. 2020. N 25. P. 2073. <https://doi.org/10.3390/molecules25092073>.
22. Ivanova V., Klyamer D., Krasnov P., Kaya E.N., Kulu I., Tuncel Kostakoğlu S., Durmuş M., Basova T. Hybrid materials based on pyrene-substituted metallo phthalocyanines as sensing layers for ammonia detection: Effect of the number of pyrene substituents. *Sensors Actuators B Chem.* 2023. N 375. P. 132843. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132843>.
23. Bartelmess J., Ballesteros B., de la Torre G., Kiessling D., Campidelli S., Prato M., Torres T., Guldi D.M. Phthalocyanine-pyrene conjugates: a powerful approach toward carbon
11. Klyamer D., Shao W., Krasnov P., Sukhikh A., Dorovskikh S., Popovetskiy P., Li X., Basova T. Cobalt and iron phthalocyanine derivatives: effect of substituents on the structure of thin films and their sensor response to nitric oxide. *Biosensors*. 2023. N 13. P. 484. <https://doi.org/10.3390/bios13040484>.
12. Klyamer D., Shutilov R., Basova T. Recent advances in phthalocyanine and porphyrin-based materials as active layers for nitric oxide chemical sensors. *Sensors*. 2022. N 22. P. 895. <https://doi.org/10.3390/s22030895>.
13. 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. N 26. P. 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.062>.
14. Jakubik W., Urbanczyk M., Maciak E. Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with a polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems. *Sensors Actuators B Chem.* 2007. N 127. P. 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.026>.
15. Şenocak A., Ivanova V., Ganesan A., Klyamer D., Basova T., Makhseed S., Demirbas E., Durmuş M. Hybrid material based on single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine bearing sixteen pyrene moieties as a sensing layer for hydrogen sulfide detection. *Dye. Pigment.* 2023. N 209. P. 110903. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110903>.
16. Basova T.V., Polyakov M.S. Hybrid materials based on carbon nanotubes and polyaromatic molecules: methods of functionalization and sensor properties. *Macromolecules*. 2020. N 13. P. 91–112. <https://doi.org/10.6060/mhc200710b>.
17. 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. N 12. P. 1636–1639. <https://doi.org/10.1039/b201447e>.
18. Kaya E.N., Basova T., Polyakov M., Durmuş M., Kadem B., Hassan A. Hybrid materials of pyrene substituted phthalocyanines with single-walled carbon nanotubes: structure and sensing properties. *RSC Adv.* 2015. N 5. P. 91855–91862. <https://doi.org/10.1039/c5ra18697h>.
19. Eguílaz M., Gutiérrez A., Gutierrez F., González-Domínguez J.M., Ansón-Casaos A., Hernández-Ferrer J., Ferreyra N.F., Martínez M.T., Rivas G. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with polytyrosine: Characterization and analytical applications for the sensitive quantification of polyphenols. *Anal. Chim. Acta.* 2016. N 909. P. 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.031>.
20. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Basova T.V., Saraev A.A., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M. 3D, covalent and noncovalent hybrid materials based on 3-phenylcoumarin derivatives and single walled carbon nanotubes as gas sensing layers. *Appl. Surf. Sci.* 2020. N 504. P. 144276. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144276>.
21. Polyakov M., Ivanova V., Klyamer D., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M., Basova T. A Hybrid nanomaterial based on single walled carbon nanotubes cross-linked via axially substituted silicon (iv) phthalocyanine for chemiresistive sensors. *Molecules*. 2020. N 25. P. 2073. <https://doi.org/10.3390/molecules25092073>.
22. Ivanova V., Klyamer D., Krasnov P., Kaya E.N., Kulu I., Tuncel Kostakoğlu S., Durmuş M., Basova T. Hybrid materials based on pyrene-substituted metallo phthalocyanines as sensing layers for ammonia detection: Effect of the number of pyrene substituents. *Sensors Actuators B Chem.* 2023. N 375. P. 132843. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132843>.
23. Bartelmess J., Ballesteros B., de la Torre G., Kiessling D., Campidelli S., Prato M., Torres T., Guldi D.M. Phthalocyanine-pyrene conjugates: a powerful approach toward carbon

- cyanine-pyrene conjugates: a powerful approach toward carbon nanotube solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. N 132. P. 16202–16211. <https://doi.org/10.1021/ja107131r>.
24. **Ogbodu R.O., Antunes E., Nyokong T.** Physicochemical properties of a zinc phthalocyanine – pyrene conjugate adsorbed onto single walled carbon nanotubes. *Dalt. Trans.* 2013. N 42. P. 10769. <https://doi.org/10.1039/c3dt50335f>.
 25. **Saini R., Mahajan A., Bedi R.K., Aswal D.K., Debnath A.K.** Solution processed films and nanobelts of substituted zinc phthalocyanine as room temperature ppb level Cl₂ sensors. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. N 198. P. 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.027>.
 26. **Sukhikh A.S., Polyakov M.S., Klyamer D.D., Gromilov S.A., Basova T. V.** A study of the structural features and sensor properties of zinc 2,9,16,23-tetra-tert-butylphthalocyanine films. *J. Struct. Chem.* 2017. N 58. P. 1039–1047. <https://doi.org/10.1134/S0022476617050262>.
 27. **Basova T. V., Çamur M., Esenpinar A.A., Tuncel S., Hassan A., Alexeyev A., Banimuslem H., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V.** Effect of substituents on the orientation of octasubstituted copper(II) phthalocyanine thin films. *Synth. Met.* 2012. N 162. P. 735–742. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet>.
 28. **Ceyhan T., Altındal A., Özkaya A.R., Çelikbıçak Ö., Salih B., Kemal Erbil M., Bekaroğlu Ö.** Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types. *Polyhedron.* 2007. N 26. P. 4239–4249. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05>.
 29. **Durmuş M., Nyokong T.** Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines. *Polyhedron.* 2007. N 26. P. 2767–2776. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.01.018>.
 30. **Karousis N., Ortiz J., Ohkubo K., Hasobe T., Fukuzumi S., Sastre-Santos Á., Tagmatarchis N.** Zinc phthalocyanine-graphene hybrid material for energy conversion: synthesis, characterization, photophysics, and photoelectrochemical cell preparation. *J. Phys. Chem. C* 2012. N 116. P. 20564–20573. <https://doi.org/10.1021/jp305783v>.
 31. **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. *Dye. Pigment.* 2013. N 99. P. 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.05.003>.
 32. **Shin H.-J., 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. N 130. P. 2062–2066. <https://doi.org/10.1021/ja710036e>.
 33. **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. N 7. P. 583–587. <https://doi.org/10.1021/nl070100a>.
 34. **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. N 127. P. 17156–17157. <https://doi.org/10.1021/ja056793c>.
 35. **Peng H., Alemany L.B., Margrave J.L., Khabashesku V.N.** Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. N 125. P. 15174–15182. <https://doi.org/10.1021/ja037746s>.
 24. **Ogbodu R.O., Antunes E., Nyokong T.** Physicochemical properties of a zinc phthalocyanine – pyrene conjugate adsorbed onto single walled carbon nanotubes. *Dalt. Trans.* 2013. N. 42. P. 10769. <https://doi.org/10.1039/c3dt50335f>.
 25. **Saini R., Mahajan A., Bedi R.K., Aswal D.K., Debnath A.K.** Solution processed films and nanobelts of substituted zinc phthalocyanine as room temperature ppb level Cl₂ sensors. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. N 198. P. 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.027>.
 26. **Sukhikh A.S., Polyakov M.S., Klyamer D.D., Gromilov S.A., Basova T. V.** A study of the structural features and sensor properties of zinc 2,9,16,23-tetra-tert-butylphthalocyanine films. *J. Struct. Chem.* 2017. N 58. P. 1039–1047. <https://doi.org/10.1134/S0022476617050262>.
 27. **Basova T. V., Çamur M., Esenpinar A.A., Tuncel S., Hassan A., Alexeyev A., Banimuslem H., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V.** Effect of substituents on the orientation of octasubstituted copper(II) phthalocyanine thin films. *Synth. Met.* 2012. N. 162. P. 735–742. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet>.
 28. **Ceyhan T., Altındal A., Özkaya A.R., Çelikbıçak Ö., Salih B., Kemal Erbil M., Bekaroğlu Ö.** Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types. *Polyhedron.* 2007. N 26. P. 4239–4249. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05>.
 29. **Durmuş M., Nyokong T.** Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines. *Polyhedron.* 2007. N 26. P. 2767–2776. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.01.018>.
 30. **Karousis N., Ortiz J., Ohkubo K., Hasobe T., Fukuzumi S., Sastre-Santos Á., Tagmatarchis N.** Zinc phthalocyanine-graphene hybrid material for energy conversion: synthesis, characterization, photophysics, and photoelectrochemical cell preparation. *J. Phys. Chem. C* 2012. N 116. P. 20564–20573. <https://doi.org/10.1021/jp305783v>.
 31. **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. *Dye. Pigment.* 2013. N 99. P. 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.05.003>.
 32. **Shin H.-J., 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. N 130. P. 2062–2066. <https://doi.org/10.1021/ja710036e>.
 33. **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. N 7. P. 583–587. <https://doi.org/10.1021/nl070100a>.
 34. **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. N 127. P. 17156–17157. <https://doi.org/10.1021/ja056793c>.
 35. **Peng H., Alemany L.B., Margrave J.L., Khabashesku V.N.** Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. N 125. P. 15174–15182. <https://doi.org/10.1021/ja037746s>.

Поступила в редакцию(Received) 10.04.2025
Принята к опубликованию (Accepted) 24.05.2025