

Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных[†]

В.Н.Хабашеску

Хьюстонский университет, Химико-технологический факультет
77204 Хьюстон, бульв. Калхун, 4800, США, факс +1(713)743–4323

Подробно рассмотрены и критически проанализированы опубликованные за последние 10–15 лет работы по химическим методам синтеза фторированных углеродных нанотрубок и их функциональных производных. Фторпроизводные углеродных нанотрубок представляют собой новый класс фторуглеродных наноматериалов с перспективами применения в нанокompозитах, сенсорах, наноэлектронных устройствах, наносистемах доставки лекарственных препаратов и смазках.

Библиография — 166 ссылок.

Оглавление

I. Введение	739
II. Фторирование углеродных нанотрубок	740
III. Структура фторированных нанотрубок	745
IV. Растворимость фторированных углеродных нанотрубок	746
V. Химические свойства фторированных углеродных нанотрубок	746
VI. Заключение	757

I. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) были открыты Иидзимой в 1991 г.¹ Они представляют собой нанокристаллические углеродные кластеры, образованные свернутыми в трубку графеновыми слоями и закрытые на концах «крышечками» со структурой фуллерена. В зависимости от условий синтеза трубки могут иметь одно-, дву- и многослойные стенки. Однослойные нанотрубки (ОСУНТ) состоят из одного графенового цилиндра. Двуслойные (ДСУНТ) и многослойные нанотрубки (МСУНТ) построены соответственно из двух или более графитовых слоев, окружающих центральный канал.^{2–4} Диаметр одно- и двуслойных трубок может варьироваться от 0.4 до 4 нм, а многослойных — от 4 до 100 нм. В зависимости от метода синтеза и очистки образуются нанотрубки длиной от 100 нм до десятков и даже сотен микрометров. Уникальные механические, оптические, термические, электрические и др. свойства углеродных нанотрубок обуславливают разнообразные возможности их применения.^{5–11} В частности, одно- и двуслойные углеродные нанотрубки обладают высокой прочностью на разрыв, поэтому

широко исследуются потенциальные возможности применения УНТ для изготовления упрочненных волокон и нанокompозитов.^{10–17}

Углеродные нанотрубки склонны к самоассоциации в агрегаты (пучки), в которых от нескольких штук до сотни трубок объединены ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Для многих технологических и биомедицинских применений, например в нанокompозитах и системах доставки лекарств, существенно разделение агрегатов на отдельные нанотрубки. При этом улучшаются диспергируемость и растворимость нанотрубок в обычных органических растворителях и воде, что необходимо для их дальнейшей обработки. Для достижения этой цели применяются подходы на основе нековалентной^{18–25} и ковалентной^{26–51} функционализации нанотрубок. В результате ковалентной функционализации различные функциональные группы присоединяются к концам или боковым стенкам нанотрубок посредством ковалентных связей. Функционализация концов нанотрубок приводит только к локальным изменениям их электронной структуры и не затрагивает объемные свойства материала. Напротив, функционализация боковых стенок, естественно, вызывает существенное изменение свойств УНТ.

Трудности, встречающиеся при химической функционализации стенок, связаны с очень низкой реакционной способностью нанотрубок, что обусловлено намного более низкой кривизной графенового слоя стенки по сравнению с фуллеренами,⁵ и с необходимостью сохранения трубчатой структуры

В.Н.Хабашеску. Доктор химических наук, профессор химико-технологического факультета Хьюстонского университета.
Телефон: +1(713)743–8955, e-mail: valery@uh.edu
Область научных интересов: химия наноматериалов и технологии на их основе.

Дата поступления 8 июня 2011 г.

Перевод с английского Е.Э.Григорьевой

[†] Посвящается академику О.М.Нефедову в связи с восьмидесятилетием.

при присоединении функциональных групп. Поскольку графеновый слой стенки трубки образован sp^2 -гибридизованными атомами углерода, наиболее легко протекают реакции присоединения. Особыми преимуществами как реагент для их проведения обладает газообразный фтор, так как он легко генерирует активные атомы F в относительно мягких условиях (энергия диссоциации связи F—F составляет лишь 38 ккал·моль⁻¹). Таким образом, фторирование служит мощным инструментом для ковалентного модифицирования поверхности углеродных материалов.⁵²

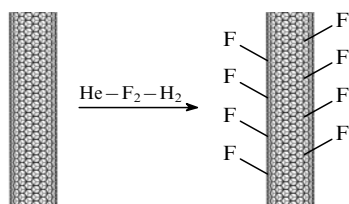
За последнее десятилетие было опубликовано множество обзоров по углеродным нанотрубкам и их ковалентной функционализации. В некоторых кратко обсуждались фторированные нанотрубки, однако подробные обзоры, полностью посвященные достижениям в области фторирования и последующей функционализации УНТ, не появлялись с 2002 г.²⁹ Фторированные УНТ (F-УНТ) представляют собой новый класс наноразмерных фторуглеродных материалов. Из них получают другие производные, которые находят разнообразные применения, поэтому фторированные УНТ занимают особое место в химии углеродных нанотрубок.

В настоящем обзоре рассмотрены методы и результаты фторирования одно-, дву- и многослойных УНТ, а также микроструктура и растворимость получающихся фторированных УНТ. Особое внимание уделено развитию химии фторированных трубок как предшественников разнообразных функционализированных производных УНТ. Кратко представлены примеры, демонстрирующие перспективы применения производных фторированных УНТ в нанокompозитах, сенсорах, твердых смазках и литиевых аккумуляторах.

II. Фторирование углеродных нанотрубок

1. Однослойные углеродные нанотрубки

Прямое фторирование ОСУНТ элементарным фтором было осуществлено Маргретом с соавт.⁵³ в 1998 г. и стало первым примером неструктурной функционализации стенок однослойных УНТ.



Исходные одностенные трубки получали тремя различными методами: лазерной абляцией графита (ЛА-ОСУНТ),^{54, 55} диспропорционированием СО при высоком давлении (вдСО-ОСУНТ)^{56, 57} и обычным каталитическим методом в электрической дуге (ЭД-ОСУНТ).⁵⁸ Трубки, приготовленные разными методами, различаются по величине среднего диаметра и степени упорядоченности стенок, и поэтому для их прямого фторирования требуются разные условия.

На основе разработанных ранее методов фторирования графита⁵⁹ были предприняты широкие исследования,^{53, 60, 61} чтобы выявить оптимальные условия (температуру и время проведения процесса, влияние добавок HF или H₂ для генерирования *in situ* HF, играющего роль катализатора) для

достижения стехиометрии насыщения (приблизительно C₂F) без нарушения трубчатой структуры. Было установлено, что степень фторирования зависит от остаточного содержания металла (из катализатора) в очищенных ОСУНТ, а также от условий изготовления и обработки (природы растворителя, температуры прокалывания) образцов упругой «бумаги» (buckypaper) из УНТ до фторирования.

Фторирование «бумаги» из ЛА-ОСУНТ, предварительно прокаленной в вакууме при 1100°C, проводили в интервале температур от 150 до 600°C. Методом ИК-спектроскопии (образец в виде таблетки с KBr) было подтверждено присутствие ковалентно связанного фтора (полоса валентных колебаний C—F в интервале 1220–1250 см⁻¹) в образцах, фторированных в отсутствие катализатора HF при температурах 250°C и выше. В то же время в образцах, фторирование которых проводили при 150°C, ковалентно связанный фтор не обнаружен. Снимки, сделанные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), подтвердили, что трубчатая структура в основном сохраняется, если температура обработки не превышала 325°C. При этом, по данным электронно-зондового микроанализа (EPMA), состав продукта приблизительно отвечает формуле C₂F. Однослойные трубки указанного типа практически полностью разрушаются (по механизму раскрытия застёжки «молния»), если фторирование проводят при температуре 400°C и выше; при этом в качестве основного продукта получается фторированный графит. Такие данные не противоречат результатам расчетов полуэмпирическим методом MNDO, согласно которым однослойные нанотрубки типов (6,0), (8,0), (6,6), (7,7) и (8,8) диаметром менее 1 нм могут превращаться в стабильные фторированные трубки с теоретически предельным насыщением (C:F = 1) (т.е. с атомами фтора, присоединенными с обеих сторон стенки), в то время как из ОСУНТ большего диаметра нельзя получить F-ОСУНТ с высокими степенями фторирования.⁶² В результате фторирования стенок ОСУНТ электрические свойства продукта резко отличаются от свойств исходных углеродных трубок: фторированные трубки, полученные при температуре 250°C и выше, относятся к изоляторам, в то время как исходные УНТ — хорошие проводники.^{5, 6, 53}

В присутствии HF, который, как известно, является катализатором фторирования графита, предельное фторирование (C:F ≈ 2) для ЛА-ОСУНТ достигается при более низкой температуре (250°C) при том же времени проведения процесса (~5 ч). Кроме того, при использовании HF наблюдалось заметное увеличение частоты валентных колебаний C—F в Фурье-ИК-спектрах (ИКФ-спектрах) продукта, что указывает на образование в большей степени ковалентных и потому более прочных связей C—F. Такое смещение частоты и увеличение относительной интенсивности полосы C—F в ИК-спектрах наблюдалось и при повышении температуры фторирования. Эта картина согласуется с аналогичными закономерностями при фторировании графита.⁵⁹ Обычно проведение процесса при более низких температуре и концентрации F₂ приводит к фторуглеродным материалам, в которых атомы фтора образуют с атомами углерода полуионную связь; последней отвечает более низкая частота ν(C—F) в ИК-спектре по сравнению с ковалентной связью C—F. Например, в ИК-спектре фторированных ЛА-ОСУНТ полоса валентных колебаний C—F смещается от 1201 до 1176 см⁻¹ при уменьшении температуры проведения фторирования с 250 до 200°C.⁶¹

В работах^{63, 64} фторировали прокаленные в вакууме ЛА-ОСУНТ при 200–260°C смесью F₂ (20%) и N₂ (80%).

Продemonстрирована эффективность использования комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии КР и ИК-спектроскопии⁶³ для определения состава продукта (отношения $C:F$) и природы связи фтор—углерод.⁶⁴ В $C1s$ -спектрах (РФЭС) фторированных УНТ состава $CF_{0.43}$ (что близко к C_2F) присутствуют два основных пика (286.0 и 288.7 ± 0.3 эВ), которые отнесены к атомам углерода, связанным преимущественно ковалентными связями с монофторированным атомом C ($C-CF$) и с одним атомом F (CF) соответственно. Интегральные интенсивности указанных пиков соотносились как $53:47$, что согласуется со стехиометрией образцов. Энергия связи $F1s$, определенная методом РФЭС, составила 687.8 ± 0.3 эВ,⁶⁴ что типично для атома фтора, ковалентно связанного с атомом углерода.⁵² В то же время для фторированных нанотрубок, полученных из ЛА-ОСУНТ-«бумаги», которая была предварительно прокалена в вакууме при температуре $> 1250^\circ C$, пик $F1s$ наблюдался при более низкой энергии связи (683.8 эВ), что подразумевает более ионный характер связывания в этих образцах.⁶⁵

Проводилось фторирование ЛА-ОСУНТ с открытыми (о-ОСУНТ) и закрытыми (з-ОСУНТ) концами прямой реакцией с газообразным фтором при давлении 1 атм, температурах 300 , 473 и 523 К в течение 1 месяца, 5 ч и 5 ч соответственно.⁶⁵ Согласно данным РФЭС, наибольшее содержание фтора было в образцах, фторированных при 523 К ($F:C \approx 0.5$), что согласуется с результатами предыдущих исследований по фторированию ЛА-ОСУНТ в проточном реакторе газообразным фтором, разбавленным гелием до парциального давления ~ 0.09 атм.⁶¹ Структурные изменения трубок при фторировании изучали с помощью рентгенографических методов и спектроскопии КР. Следует отметить, что рассчитанные по дифракционным данным параметры решетки для фторированных з-ОСУНТ были больше, чем для о-ОСУНТ, при одинаковом содержании фтора. Кроме того, наблюдалось полное исчезновение полос радиальной дышащей моды (РДМ) в спектрах КР фторированных з-ОСУНТ ($F:C = 0.48$), в то время как в случае фторированных о-ОСУНТ полосы РДМ присутствовали в спектрах КР даже при более высоком содержании фтора ($F:C = 0.51$). Эти различия объясняются, по-видимому, тем, что закрытые трубки фторируются только по внешней поверхности, в то время как в открытых трубках часть атомов фтора может присоединяться с внешней и внутренней стороны одного участка стенки. В результате при одинаковом содержании фтора у открытых трубок большая часть поверхности может остаться нефторированной.⁶⁵

Углеродные нанотрубки, полученные разложением CO , в среднем имеют меньший диаметр (~ 1 нм для трубок типа (8,8)) по сравнению с трубками, приготовленными лазерной абляцией графита (~ 1.4 нм для трубок типа (10,10)), и поэтому благодаря большей кривизне поверхности более реакционноспособны. На это, в частности, указывает тот факт, что при одинаковых условиях фторирования к стенкам $vdCO$ -ОСУНТ может присоединиться больше атомов фтора.⁶¹ Например, в присутствии HF при температуре $150^\circ C$ фторирование $vdCO$ -ОСУНТ привело к продукту состава $\sim C_2F$, а в случае ЛА-ОСУНТ фторированные трубки содержали значительно меньше фтора ($C:F > 3$). При строгом контроле условий процесса (скорости подачи фтора и гелия, обеспечивающие содержание $F_2 \sim 1\%$, температура $50 \pm 5^\circ C$, время проведения реакции 2 ч) удалось получить нанотрубки состава C_5F .^{29,66}

Для фторирования $vdCO$ -ОСУНТ использовали также летучую смесь BrF_3 и Br_2 .⁶⁷ Согласно данным РФЭС, состав полученных фторированных трубок отвечал формуле C_4F . Методом спектроскопии КР показано, что более тонкие трубки фторируются легче. Сравнение SK_2 -спектра фторированных трубок с рассчитанными спектрами для модельных (8,8)-трубок с различным расположением атомов F показало, что атомы фтора преимущественно образуют цепи вокруг трубки. Та же методика фторирования была использована для сравнения исходных и размолотых в шаровой мельнице образцов УНТ, которые содержали однослойные трубки и трубки со стенками из нескольких слоев (НСУНТ), полученные каталитическим методом химического осаждения из паровой фазы (метод CVD).⁶⁸ Анализ $C1s$ -спектра (РФЭС) показал, что в случае F -ОСУНТ фторированные атомы углерода имеют по соседству хотя бы одну группу $C-F$, в то время как большинство фторированных атомов C в случае НСУНТ окружены только «голыми» атомами углерода. Установлено, что размол в шаровой мельнице не влияет на длину УНТ, а, скорее всего, порождает дефекты в поверхностных слоях. Благодаря этим дефектам атомы фтора получают доступ к внутренним слоям стенок НСУНТ, что приводит к увеличению содержания фтора в продуктах фторирования размолотых образцов. Анализ околораевой тонкой структуры рентгеновского поглощения (метод NEXAFS) показал, что часть УНТ, которые, вероятно, являются внутренним слоем НСУНТ или находятся внутри пучков трубок, не подвергаются фторированию в описанных условиях, и атомы фтора сильнее взаимодействуют с поверхностями УНТ, имеющими большую кривизну.

Изображения, полученные методом ПЭМ (рис. 1), демонстрируют существенные различия в морфологии фторированных трубок и исходных УНТ. Гладкая боковая поверхность плотных пучков ОСУНТ (см. рис. 1,а) становится после фторирования неровной (см. рис. 1,б), что можно объяснить появлением большого числа связей между sp^3 -гибридизованными атомами углерода в результате присоединения атомов фтора. Для фторированных УНТ наблюдалось также значительное уменьшение размеров пучков (см. рис. 1,б), причем этот эффект обычно пропорционален степени фторирования. Например, размер пучков для фторированных трубок состава $C_{20}F$ в $2-3$ раза больше, чем для трубок составов C_5F и C_2F .⁶⁹ Указанное различие, по-видимому, является причиной того, что в трибологических испытаниях для трубок состава $C_{20}F$ был получен очень низкий коэффициент трения (0.002) в отличие от фторированных

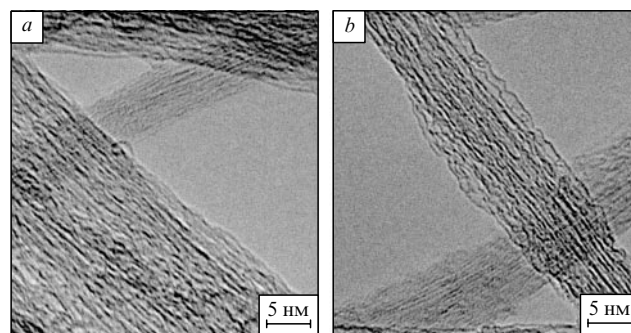


Рис. 1. Микрофотографии, сделанные методом ПЭМ высокого разрешения, образцов исходных (а) и фторированных (б) однослойных УНТ.⁶⁹

ОСУНТ с более высоким содержанием фтора. Возможно, трубки в пучках в образцах состава $C_{20}F$ легче скользят относительно друг друга и меньше контактируют с неровностями поверхности, в то время как отдельные в большей степени фторированные трубки, диаметр которых превышает размер неровностей поверхности, вынуждены скользить между соседними поверхностями устройства, используемого для трибологических испытаний. Описанные особенности поведения фторированных УНТ чрезвычайно важны для разработки на их основе твердых смазок с низким коэффициентом трения.

Сообщалось⁷⁰ об исследовании фторированных $vdCO$ -УНТ методом твердотельной спектроскопии ЯМР ^{13}C с вращением образца под магическим углом (MAS-NMR). В спектре трубок состава $C_{2.1}F$ сигнал sp^3 -гибридизованных атомов углерода, связанных с атомами фтора, наблюдался при 83.5 м.д., что отвечает сильнополюному сдвигу на 7–15 м.д. по сравнению с характерными значениями химических сдвигов для третичных алкилфторидов. В то же время сигнал sp^2 -гибридизованных атомов углерода зафиксирован при 128 м.д., что типично для атомов С боковых стенок УНТ. Смещение сигнала sp^3 -атомов углерода во фторированных УНТ объясняют преимущественным 1,2-присоединением атомов F по сравнению с 1,4-присоединением, что подтверждено также расчетами методами *ab initio*. Сравнение с возможностями методов РФЭС и спектроскопии КР показало, что твердотельная спектроскопия ЯМР ^{13}C — это более мощный инструмент для количественного определения степени фторирования УНТ, особенно в случае высокофторированных образцов.

Систематические исследования трубок, полученных в дуговом разряде, проводились в работах^{71,72}. Авторы использовали метод РФЭС, а также измеряли зависимость электрического сопротивления фторированных порошкообразных материалов от температуры проведения процесса фторирования. Выявлено заметное увеличение энергии связи с ростом температуры фторирования. В образцах, полученных при 200°C, связь С—F носила ионный характер; в образцах, приготовленных при более высоких температурах, связь С—F приобретали более ковалентный характер. Наблюдаемое усиление sp^3 -связывания параллельно с увеличением электрического сопротивления было подтверждено измерением сопротивления четырехточечным методом. Фторирование при температурах выше 250°C привело к разрыву связей углерод—углерод и разрушению трубчатой структуры, как показано методом ПЭМ.^{69,72} Изучение методами РФЭС и Оже-спектроскопии ЭД-ОСУНТ, фторированных газообразным фтором (1 атм) при комнатной температуре в течение 48 ч, показало, что в образующихся фторированных трубках атомы фтора находятся только в одном химическом состоянии, отвечающем связи С—F.⁷³

В работе⁷⁴ фторирование ЭД-ОСУНТ со средним диаметром 1.5 нм проводили при температурах от 150 до 300°C неразбавленным газообразным фтором в реакторе из нержавеющей стали при давлении 0.8 бар. Продукт максимального фторирования таких трубок, отвечающий составу $\sim CF_{0.44}$, что близко к теоретически достижимому пределу $CF_{0.5}$, был получен при температуре $\sim 190^\circ C$ и времени фторирования 5 ч. Исследования методом ПЭМ показали, что в отличие от ЛА-ОСУНТ, которые можно фторировать при давлении фтора 0.09 бар и температуре 250°C, фторирование ЭД-ОСУНТ при 220°C уже может привести к частичному разрушению пучков трубок, поэтому для сохранения структуры ОСУНТ нужно проводить процесс при более низкой

температуре и более высоком давлении фтора. Методами MAS-NMR (^{13}C и ^{19}F), ИК- и рентгеновской спектроскопии, РФЭС убедительно доказано существование ковалентного связывания С—F в полученных фторированных трубках.

При изучении фторирования ОСУНТ молекулярным фтором было экспериментально установлено, что трубки с металлической проводимостью более реакционноспособны, чем трубки с полупроводниковыми свойствами, по отношению к сильным акцепторам электронов, способным к существенному переносу заряда, каковыми являются галогены.⁷⁵ В частности, обнаружено, что при комнатной температуре ОСУНТ с радиусом от 0.9 до 1.1 нм преимущественно подвергаются травлению. Такое различие в реакционной способности обусловлено плотностью электронных состояний в области уровня Ферми, от чего зависит величина запрещенной зоны нанотрубок. Наблюдаемое селективное травление металлических трубок в результате взаимодействия ОСУНТ с фтором было предложено использовать как метод отделения полупроводниковых трубок. Полученные данные согласуются с результатами расчетов методами *ab initio*,⁷⁶ согласно которым воздействие газообразного фтора при невысоких температурах должно приводить с высоким выходом к фторированным металлическим ОСУНТ и не затрагивать полупроводниковые трубки. По этим расчетам, при низких температурах металлические нанотрубки с радиусом более ~ 1.3 нм в основном подвергнутся травлению.

Помимо реакций с фтором, описанных выше, изучался также процесс фторирования ОСУНТ под действием активных частиц, генерируемых из CF_4 в микроволновой плазме.^{77–83} При такой обработке получались фторированные материалы разного состава ($CF_{0.30}$ – $CF_{0.63}$ и $CF_{1.25}$)⁷⁸ в зависимости от времени воздействия (10–60 с (см.⁷⁸) и 6 мин (см.⁷⁷) соответственно). Наблюдаемая степень фторирования ОСУНТ была высокой, однако, по данным спектров $C1s$ (РФЭС), преобладали атомы фтора, ковалентно связанные в группы CF_2 и CF_3 , а не С—F, что объяснялось составом частиц CF_x , генерируемых в условиях плазмы из CF_4 . Однослойные УНТ, поверхность которых модифицировалась таким способом, при испытаниях в электронных устройствах продемонстрировали свойства полупроводника *p*-типа.⁷⁸ ПЭМ-Изображения показали частичное нарушение связи между трубками, подвергнутыми фторированию в плазме CF_4 , а ИКФ-спектры и термогравиметрический анализ (ТГА) подтвердили фторирование стенок нанотрубок. Так, ковалентной связи С—F в ИК-спектре отвечала полоса при 1221 см^{-1} , поскольку из-за большего диаметра ЭД-ОСУНТ (~ 2 нм) по сравнению с $vdCO$ -ОСУНТ первые ближе по характеристикам к фторграфиту.^{52,59}

2. Двуслойные углеродные нанотрубки

Поскольку было показано, что фторирование является мощным инструментом модифицирования поверхности ОСУНТ, метод стали применять и для двуслойных трубок. Как и в случае ОСУНТ, изучение процесса фторирования⁸⁴ было обусловлено необходимостью химической функционализации ДСУНТ, которые, как ожидалось, должны быть термически и химически стабильнее, а также механически прочнее, чем ОСУНТ; кроме того, благодаря малому диаметру (< 2 нм) ДСУНТ ведут себя как квантовые проволоки.^{85,86} Двуслойные УНТ, полученные каталитическим CVD-методом с последующей очисткой путем обработки HCl и окисления на воздухе,⁸⁷ фторировали газообразным фтором при 200°C в течение 5 ч. По данным РФЭС, состав продукта

отвечал отношению $F:C = 0.30$. Отсутствие эффекта накопления заряда у фторированных ДСУНТ в отличие от фторированных ОСУНТ указывает на то, что внутренний слой, скорее всего, остается незатронутым и сохраняет проводимость. Положение пиков C1s и F1s при 288.9 и 687.75 эВ соответственно подтверждает наличие ковалентной связи $C-F$ во фторированных ДСУНТ.

ПЭМ-Изображения низкого разрешения (рис. 2,*a*) показывают, что исходные ДСУНТ существуют в основном в виде пучков диаметром 10–50 нм. ПЭМ-Изображения поперечного сечения ДСУНТ с высоким разрешением указывают на гексагональную упаковку трубок в пучках (рис. 2,*b*). Фторирование не вызывает значительных изменений в макроскопической морфологии ДСУНТ, т.е. пучки в основном сохраняются (рис. 2,*c*). Важно подчеркнуть, что у фторированных ДСУНТ сохраняется целостность двуслойной цилиндрической оболочки, что хорошо видно на ПЭМ-изображениях поперечного сечения с высоким разрешением (рис. 2,*d*). Видна также утрата гексагональной упаковки трубок, что указывает на химическое присоединение атомов фтора к внешней поверхности ДСУНТ.⁸⁴

Для структурной характеристики фторированных ДСУНТ использовали также спектроскопию КР, поскольку спектры исходных УНТ и фторированного продукта заметно различаются (рис. 3). Основные изменения касаются как области низких частот (100–350 см^{-1}), отвечающей радиальной дышащей моде, так и высокочастотной области (1250–1650 см^{-1}), типичной для D- и G-мод. Частоты РДМ были использованы для вычисления диаметров внутренней и наружной оболочек ДСУНТ (см. рис. 3,*a*). Ясно видно, что частоты РДМ ниже 250 см^{-1} , соответствующие внешней оболочке (с диаметрами 1.3 и 1.58 нм), исчезают после фторирования, а внутренние оболочки с диаметрами 0.70 и

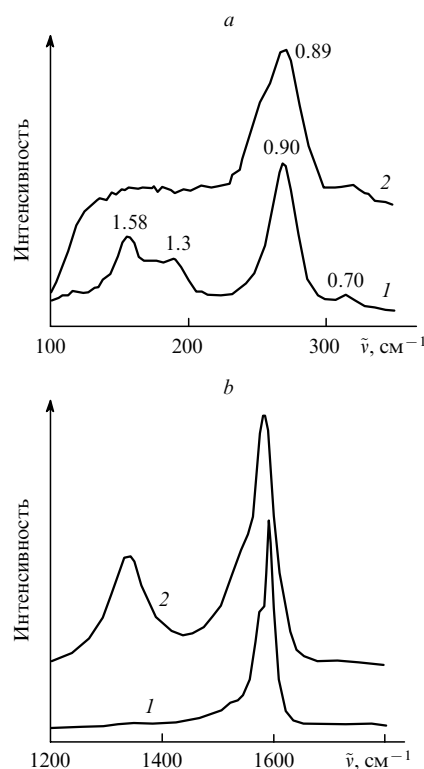


Рис. 3. Спектры КР исходных (1) и фторированных (F200) (2) двуслойных УНТ; показаны низкочастотная (*a*) и высокочастотная (*b*) области.⁸⁴ (Воспроизводится с разрешения RCS.)

Числа на рис. 3,*a* отвечают диаметрам трубок в нм.

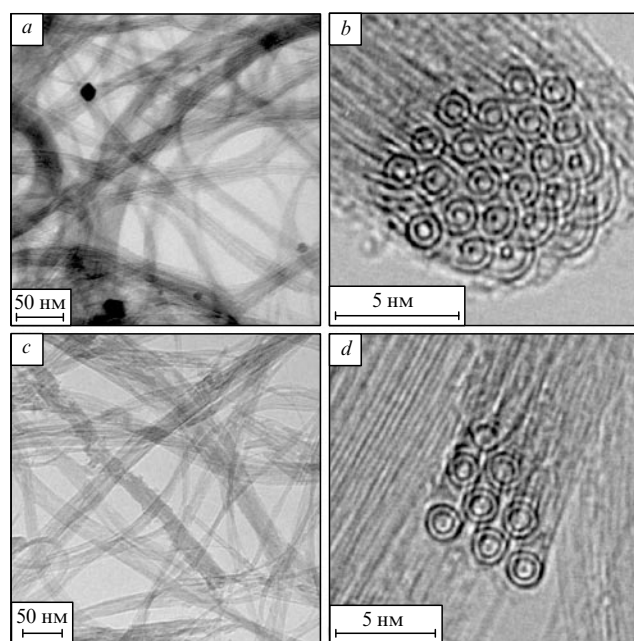


Рис. 2. ПЭМ-Микрофотографии исходных (*a, b*) и фторированных (*c, d*) двуслойных УНТ.⁸⁴

a, c — снимки низкого разрешения; *b, d* — снимки поперечных сечений УНТ с высоким разрешением. (Воспроизводится с разрешения RCS.)

0.90 нм остаются практически незатронутыми. Эти данные убедительно подтверждают, что фторируется только внешняя оболочка ДСУНТ, состоящих из двух concentрических трубчатых слоев. Фторирование вызывает также некоторое уменьшение интенсивности G-полосы при 1590 см^{-1} и резкое увеличение интенсивности D-полосы при 1346 см^{-1} (рис. 3,*b*), что указывает на искажение структуры внешней оболочки ДСУНТ в результате присоединения атома фтора и перехода атомов углерода из состояния с sp^2 -гибридизацией в sp^3 -состояние.

В работах^{88,89} ДСУНТ получали из CH_4 каталитическим CVD-методом, однако распределение по диаметрам оказалось более широким, чем в работах^{84,87}: от 0.5 до 2.5 нм для внутреннего слоя и от 1.2 до 3.2 нм для внешнего. Для фторирования эти нанотрубки подвергали воздействию пара над раствором BrF_3 в Br_2 в течение 7 сут при комнатной температуре. ПЭМ-Изображения фторированных образцов показали, что при таком методе фторирования нанотрубки не разрушались. Метод РФЭС выявил три основных пика, отвечающих основным уровням C1s, F1s и O1s, и очень слабые пики, указывающие на присутствие в образце малых количеств брома. Методом РФЭС высокого разрешения приблизительно оценена стехиометрия нескольких образцов (состав варьировался от $\text{CF}_{0.20}$ до $\text{CF}_{0.35}$) и подтвержден преимущественно ковалентный характер связи атомов фтора с атомами углерода внешней оболочки. Данные оптической спектроскопии и спектроскопии КР показали, что внутренние оболочки у фторированных ДСУНТ с низким содержанием фтора остаются нетронутыми. Увеличение концентрации фторировующего агента приводит к травлению

внутренних стенок некоторых ДСУНТ, причем трубки с конфигурацией, близкой к конфигурации «кресло» (armchair), более инертны к фторированию.⁸⁹

3. Многослойные углеродные нанотрубки

Многослойные УНТ, полученные методом матричной карбонизации и имеющие открытые концы, реагируют с элементарным фтором уже при 50°C; при повышении температуры процесса МСУНТ присоединяют большее количество фтора.⁹⁰ При использовании газообразной смеси F₂, HF и IF₅ фторирование МСУНТ, полученных термическим разложением ацетилена над кобальтовым катализатором на подложке из кремнезема, протекает даже при комнатной температуре и приводит к продукту состава CF_{0.4}.⁹¹ Предполагается, что связи С—F имеют полуионный характер, на что указывает положение полосы валентных колебаний С—F при 1100 см⁻¹ в ИКФ-спектре. По данным рентгеновской дифракции, присутствуют две фазы фторированных УНТ с расстоянием (*d*) между слоями 6.30 и 7.46 Å.

Фторирование МСУНТ, полученных в дуговом разряде, проводили элементарным фтором при комнатной температуре, причем исходные образцы предварительно обрабатывали парами брома (над жидким Br₂) в течение 24 ч и затем парами над раствором BrF₃ в Br₂ в течение 7 сут.⁹² Образующиеся фторированные трубки имели состав CF_{0.3}Br_{0.02}. Присутствие ковалентных связей С—F, подобных связям во фторграфите C₂F, подтверждено методами рентгеновской дифракции, ИКФ-спектроскопии и РФЭС. По данным ПЭМ, фторированы только внешние слои МСУНТ, а внутренние сохранились без изменений.⁹³

Многослойные УНТ, полученные испарением спектральных графитовых электродов, фторировали при 420°C в проточном никелевом реакторе газообразным фтором, разбавленным азотом в соотношении 1 : 10.^{94,95} Таким способом были получены фторированные УНТ с содержанием фтора 10, 15 и 25.4 мас.%. Методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, РФЭС, ПЭМ и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) доказано, что внутренние слои трубок не фторируются и что часть (2–9%) связей С—F в продукте имеет ионный характер. Изучение фторированной части образцов показало, что концентрация фтора в ней превышает концентрацию, соответствующую составу C₂F.⁹⁵

Обработка МСУНТ элементарным фтором при комнатной температуре в течение всего 5 мин приводит к продукту с содержанием фтора 4–5 ат.%, причем связи С—F имеют преимущественно полуионный характер. Невысокое содержание фтора на поверхностном слое не влияет на хорошую проводимость и магнитные свойства нанотрубок и в то же время вполне достаточно для хорошей диспергируемости и адгезии фторированных МСУНТ в эпоксидной матрице, которая при этом приобретает способность экранировать от электромагнитных помех (электромагнитной интерференции, ЕМИ) благодаря хорошо организованной сетке проводящих нанотрубок.⁹⁶ В указанной работе продемонстрированы потенциальные возможности применения фторированных МСУНТ для создания полимерных композитов, способных экранировать от электромагнитных помех.

Фторированные многослойные УНТ с разным по характеру связыванием С—F были получены при повышенной (200°C) температуре с использованием газообразных смесей фтора и аргона с разным содержанием компонентов. Анализ фторированных продуктов методом РФЭС показал, что

содержание фтора в них увеличивается с ростом парциального давления фтора в газовой смеси и что характер связывания С—F в образцах состава C_xF изменяется от ионного (при *x* > 20) до ковалентного (*x* ≤ 4).⁹⁷

При исследовании фторирования МСУНТ, полученных термическим разложением бензола на железном катализаторе и имеющих диаметры от 10 до 100 нм, была обнаружена сильная зависимость результатов процесса от диаметра нанотрубок.⁹⁸ После фторирования смесью фтора и фтороводорода при 500°C в течение 19 ч методом EELS показано присутствие связей С—F только для трубок, диаметр которых превышал 20 нм; тонкие трубки не фторируются или фторируются лишь незначительно. Элементное картирование свидетельствует о том, что фтор равномерно распределен по нанотрубкам с диаметром > 20 Å, и состав фторированного продукта приблизительно отвечает формуле C₁₂F. Методом EELS и расчетами методом теории функционала плотности подтверждено присутствие ионных и ковалентных связей углерод—фтор в этих нанотрубках.⁹⁸

В аналогичном исследовании⁹⁹ МСУНТ, полученные разными методами и, соответственно, с разной морфологией поверхности (ЭД-МСУНТ имели лишь единичные дефекты, а трубки, приготовленные CVD-методом, — многочисленные дефекты), фторировали в потоке газообразного фтора при давлении 1 бар и температуре 520°C и изучали кинетику процесса. Установлено, что в указанных условиях скорость фторирования до предела насыщения (F : C = 1) тем выше, чем больше дефектов содержали исходные трубки. Так, через 6 ч УНТ, полученные CVD-методом, профторировались до насыщения, а ЭД-УНТ были лишь частично фторированы. В отличие от ОСУНТ, для которых максимальная температура фторирования 300° отвечает порогу устойчивости, после чего начинается разрушение, многослойные УНТ более устойчивы. Полагают, что повышенная устойчивость МСУНТ связана с меньшей кривизной их поверхности, а также отражает ключевую роль релаксационных эффектов в уменьшении внутреннего напряжения в конечной фторированной структуре и предотвращении разрыва вдоль стенки. Таким образом, было сделано предположение, что фторированные МСУНТ состава F : C = 1, у которых обе стороны скрученных слоев должны быть фторированы (т.е. слои представляют собой свернутые гомологи полифторуглерода (CF)_x), перспективны в качестве наноразмерных смазок.

Как было недавно показано,¹⁰⁰ использование фторирования газообразным фтором при нагревании для модифицирования МСУНТ сделало потенциально возможным применение F-МСУНТ для создания высокоэффективных электрохимических сенсоров NO. Чувствительность к газообразному NO проявляется в увеличении электрического сопротивления, причем максимально оно для трубок, фторированных при 200°C. Механизм, лежащий в основе чувствительности F-МСУНТ к газообразному NO, объясняется переносом электронов с ВЗМО молекулы NO, адсорбированной на трубке, на НСМО самой фторированной трубки. В итоге повышается уровень Ферми и соответственно увеличивается сопротивление.¹⁰⁰

В работе¹⁰¹ изучали реакцию МСУНТ, полученных CVD-методом, с дифторидом ксенона и сопоставляли результаты с фторированием элементарным фтором. Под действием XeF₂ при комнатной температуре на солнечном свете или при свете галогеновой лампы получались фторированные МСУНТ состава C : F = 26 : 1, т.е. содержание фтора в продукте намного ниже, чем при фторировании газообразным фтором. Методом РФЭС подтверждено образование как

полуионных, так и ковалентных связей C—F, которые, по данным ПЭМ-микрофотографий, локализованы только на внешней поверхности трубок, при этом внутренние слои остаются нетронутыми. Обнаружено, что F-МСУНТ, полученные в реакции с дифторидом ксенона, сохраняют электропроводность: их электрическое сопротивление возрастает всего лишь в 5 раз по сравнению с исходными МСУНТ.

Обработка МСУНТ тетрафторидом углерода в плазме тлеющего разряда при низком давлении приводит к фторированию поверхности внешнего слоя (по данным РФЭС). Фторированные МСУНТ проявили сверхгидрофобные свойства: угол смачивания (краевой угол) для капель воды составил $\sim 165^\circ$.^{102, 103}

III. Структура фторированных нанотрубок

Структура фторированных УНТ зависит от реакционной способности исходных трубок конкретного типа по отношению к фтору. В свою очередь, реакционная способность определяется кривизной поверхности, спиральностью, диаметром, а также направлением скручивания графенового слоя.¹⁰⁴ Таким образом, фторирование приводит к различным распределениям атомов F по поверхности трубок, причем влияние оказывает как различие во взаимодействиях фтор—фтор, так и напряжение, появляющееся в углеродной сетке при появлении связей C—C между sp^3 -гибридизованными атомами углерода.

Первое исследование строения фторированных УНТ было проведено методами молекулярного моделирования и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).^{105, 106} Исходя из экспериментально установленной стехиометрии C_2F , при которой фторированные трубки еще могут сохранять свою трубчатую структуру, были предложены две изомерные структуры, образующиеся при 1,2- или 1,4-присоединении фтора к шестичленным углеродным циклам графеноподобной сетки, составляющей стенку трубки. 1,2-Изомер может быть проводящим благодаря системе сопряженных π -связей, обеспечивающих поток электронов параллельно оси трубки. В то же время 1,4-изомер содержит изолированные двойные связи и должен давать материал со свойствами изолятора. По результатам расчетов методом молекулярной механики (ММ+) ⁶¹ и полумпирическими методами AM1 и CNDO ¹⁰⁵ было установлено, что 1,4-изомер более устойчив, хотя разница в энергии между изомерами очень мала (только 1 ккал·моль⁻¹ атомов F). Расчеты высокого уровня для фторированных (10,10)-ОСУНТ состава C_2F в конфигурации «кресло» методами DFT (PBE/3 и LSDA/3-21G) с периодическими граничными условиями ^{107, 108} выявили, что, напротив, 1,2-изомер устойчивее, чем 1,4-изомер. Однако и в этих расчетах разница в энергии оказалась очень мала: ~ 4 ккал·моль⁻¹ фрагментов C_2F .¹⁰⁸ Учитывая столь незначительное различие в энергии, полученное в расчетах разного уровня, а также тот факт, что до настоящего времени не существует метода разделения этих изомеров, резонно предположить, что они сосуществуют во фторированных УНТ. На основании рассчитанных значений ширины запрещенной зоны для 1,2- и 1,4-изомеров (~ 1 и 4 эВ соответственно) был сделан вывод, что электронные свойства фторированных нанотрубок состава C_2F контролируются распределением π -связей, и, таким образом, материал по свойствам может варьироваться от металлоподобного до полупроводника и изолятора. В итоге открываются возможности управлять этими свойствами посредством дериватизации и произво-

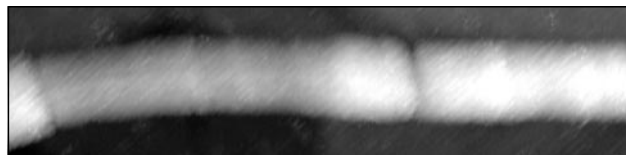


Рис. 4. СТМ-Снимок отдельной фторированной трубки.¹⁰⁵

дить наноразмерные проволоки, конденсаторы и солениды.¹⁰⁷

По данным метода СТМ, фторированные области обычно образуют зоны вокруг трубки (рис. 4). Это означает, что присоединение фтора к стенке исходной ОСУНТ должно предпочтительно происходить по окружности трубки. Тем не менее расчеты методом AM1 показывают, что экзотермический эффект присоединения вдоль оси трубки для 1,2-изомера на 30 ккал·моль⁻¹ больше, чем присоединения по окружности, однако для 1,4-изомера присоединение по окружности трубки приблизительно на 10 ккал·моль⁻¹ выгоднее, чем присоединение вдоль оси.^{61, 105} На этом основании происхождение зон с резкими границами на СТМ-изображениях фторированных УНТ (даже тех, которые имеют предельный состав C_2F) можно объяснить механизмом присоединения по окружности, причем 1,4-изомеры возникают изначально во многих позициях вдоль трубки с последующим распространением процесса на чередующиеся пары рядов. Однако, поскольку рассчитанная разность энергий между 1,2- и 1,4-изомерами мала, вполне вероятно, что фторирование протекает по обоим механизмам одновременно. Кроме того, важную роль в иницировании и в ограничении распространения таких фторированных доменов могут играть различные дефекты графеновой структуры стенки трубки.

Расчеты высокого уровня неэмпирическими методами ¹⁰⁹ указывают на то, что образующиеся при присоединении фтора зоны стабилизированы благодаря эффектам, связанным с ограничением подвижности электронов. Из этих расчетов следует, что для УНТ с меньшим диаметром аксиальное присоединение фтора предпочтительно независимо от хиральности трубки. Наблюдаемое методом СТМ образование фторированных зон было, таким образом, объяснено тем, что присоединение фтора происходит аксиально в многочисленных аксиальных рядах C_2F , а не случайным образом с формированием фторированных зон в виде пятен. Указанные аксиальные ряды параллельны и совпадают по длине, в результате получается резкая граница по окружности между фторированными и нефторированными областями, а также минимизируется напряжение в нанотрубках.¹⁰⁹ Исследования методом DFT ¹¹⁰ показали, что энергетически наиболее стабильная конфигурация получается при 1,2-присоединении фтора (энергия связи C—F равна 2.43 эВ); для 1,4- и 1,3-присоединения эта величина составляет 2.38 и 1.87 эВ соответственно.

Исследование методами РФЭС и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) (предоставляющими информацию об электронах остова и валентных электронах соответственно) фторированных в CO -ОСУНТ с приблизительными составами C_2F , C_3F и C_4F показало, что эти нанотрубки, скорее всего, имеют конфигурацию «кресло».¹¹¹ Данное предположение основано на лучшем согласии экспериментальных и рассчитанных спектров валентных электронов для конфигурации «кресло» по сравнению с «зигзагом». Полученный в расчетах набор спектров

может быть полезен при интерпретации фотоэлектронных спектров различных F-УНТ. Область $C1s$ РФЭ-спектра наиболее чувствительна к структуре нанотрубок: расстояние между двумя главными пиками, отвечающими атомам sp^2 -C и sp^3 -C (C—F), разное для фторированных нанотрубок разного состава. Указанное расстояние между пиками возрастает в следующем ряду: $C_2F < C_3F < C_4F$, причем меньшее расстояние соответствует проводящим трубкам, а большее — трубкам со свойствами изолятора.¹¹²

IV. Растворимость фторированных углеродных нанотрубок

Фторированные нанотрубки, полученные из ОСУНТ, образуют метастабильные растворы в ДМФА, ТГФ, хлороформе и спиртах при обработке ультразвуком (УЗ). Они не растворяются в перфторированных растворителях, а также в воде, диэтиламине и уксусной кислоте. Методом ПЭМ показано, что при фторировании связи между трубками частично разрушаются: диаметр пучков фторированных трубок в 10 раз меньше, чем исходных УНТ. Растворимость именно индивидуальных («несвязанных») F-УНТ была также проверена диспергированием их по поверхности слюды и исследованием методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).^{63, 113} Измерение высоты рельефа на АСМ-изображении подтвердило, что большинство трубок находятся в индивидуальном состоянии и имеют диаметр ~ 0.8 нм.⁶³ Растворы F-УНТ в спиртах стабильны от нескольких дней до нескольких недель. Среди ряда изученных спиртов лучшими растворителями оказались пропан-2-ол и бутан-2-ол. Хорошая растворимость в спиртах была объяснена формированием водородных связей между атомами водорода гидроксильных групп спирта и атомами фтора, присоединенными к УНТ ($R-O-H \cdots F-(C_nF)$). Такое связывание, вероятно, облегчается благодаря большей степени ионности связи C—F во фторированных нанотрубках по сравнению с фторалканами, в которых атомы фтора, как считается, являются плохими акцепторами водородной связи.¹¹⁴ Анализ методом РФЭС подтвердил предположение о более ионном характере атомов фтора в F-УНТ, поскольку пик $F1s$ отвечает намного меньшее значение энергии связи (687–688 эВ) по сравнению с аналогичной характеристикой для политетрафторэтилена (691.5 эВ).

Следует отметить, что, согласно расчетам в рамках теории функционала плотности с периодическими граничными условиями для (5,5)- и (10,10)-F-УНТ состава C_2F в конфигурации «кресло», энергия водородной связи $C-F \cdots HОМе$ должна быть не более чем на 10% выше энергии связи $MeF \cdots HОМе$. На основании данных расчетов было высказано предположение, что растворимости фторированных УНТ в спиртах способствует как водородное связывание, так и ван-дер-ваальсовы взаимодействия.¹¹⁵

V. Химические свойства фторированных углеродных нанотрубок

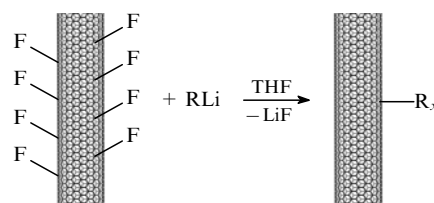
Согласно результатам расчетов плотности электронных состояний методами DFT, уровень Ферми фторированных нанотрубок расположен заметно ниже по сравнению с исходными ОСУНТ.¹¹⁶ Соответственно, ниже расположены и их зоны проводимости.¹⁰⁸ Это означает, что фторированные нанотрубки являются лучшими акцепторами электронов, чем «голые» углеродные трубки, и, следовательно, они должны более активно взаимодействовать с сильными нуклео-

фильными реагентами, а также восстанавливаться в исходные ОСУНТ щелочными металлами. Протекание этих реакций облегчается также благодаря тому, что связи C—F в F-УНТ, как и во фторированных фуллеренах, ослаблены по сравнению со связями C—F во фторалканах из-за эффекта напряжения заслоненной конфигурации,^{116, 117} т.е. атом фтора легче может быть замещен. Расчеты предсказывают, что средняя энергия диссоциации связи C—F очень сильно зависит от диаметра нанотрубки.¹¹⁶ Например, согласно этим расчетам, $vdCO$ -ОСУНТ должны образовывать более прочные связи с атомами фтора, чем ЛА-ОСУНТ большего диаметра. Таким образом, уникальная электронная структура и лучшая растворимость фторированных нанотрубок, а также относительно слабое связывание C—F открыли новые возможности для химического синтеза на их основе широкого спектра производных углеродных нанотрубок с функционализированными стенками, обладающих необычными свойствами.

1. Реакции с литийорганическими соединениями и реагентами Гриньяра

Реакции замещения атомов фтора в F-ОСУНТ первоначально изучали с применением таких очень сильных нуклеофилов, как алкиллитий и реагенты Гриньяра. В результате этих реакций был получен ряд алкильных производных УНТ с разными по длине заместителями.

Реакции с литийорганическими соединениями (RLi , $R = Me, Bu^n, Bu^t, n-C_6H_{13}, Ph$) проводили путем добавления реагента к F-УНТ, диспергированному в ТГФ, эфире или гексане, при $-40^\circ C$ с последующими ультразвуковой обработкой в течение 10 мин и перемешиванием при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение ночи.



$R = Me, Bu^n, Bu^t, n-C_6H_{13}, Ph.$

После обработки конечный продукт высушивали в вакуумной печи и исследовали методами ИКФ-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-ИКФ), спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях (УФ-вид-БИК), термogravиметрического анализа и комбинированным методом ТГА – ИКФ-спектроскопии.^{61, 118}

В НПВО-ИКФ-спектрах алкилированных ОСУНТ присутствуют обычные для алкильных групп полосы валентных и деформационных колебаний в областях 2850–2970 и 1000–1470 cm^{-1} соответственно, а также полоса около 1580 cm^{-1} , относящаяся к активированным валентным колебаниям связей $C=C$ нанотрубки. Отсутствие в УФ-вид-БИК-спектрах электронных переходов между сингулярностями ван Хофа подтверждает функционализацию стенок трубок, которая резко изменяет электронное строение алкилированных нанотрубок по сравнению с исходными ОСУНТ. В результате полученные алкилированные ОСУНТ растворяются в обычных органических растворителях, например в хлороформе или ТГФ. По измеренным величинам потери

массы при проведении ТГА в интервале 200–450°C были рассчитаны отношения S (стенки):Alk для Me-, Buⁿ- и n-C₆H₁₃-производных ОСУНТ. Оказалось, что алкилирование фторированных вДСО-ОСУНТ приводит к продукту с более высокой степенью функционализации по сравнению с фторированными ЛА-ОСУНТ. Этот результат согласуется с ожидаемым увеличением реакционной способности благодаря более высокой кривизне поверхности. При изучении СТМ-изображений стенок бутилированных ОСУНТ оказалось, что для этих производных не наблюдается типичной для F-УНТ зонной морфологии. Вместо этого при сканировании вдоль нанотрубки видны относительно большие (~10 Å) яркие пятна, отвечающие присоединенным бутильным группам, на расстоянии ~50 Å.¹⁰⁵

Анализ методом ТГА–ИКФ-спектроскопии выявил на дериватограммах один максимум для метильного производного ОСУНТ и два максимума для Buⁿ- и n-C₆H₁₃-производных ОСУНТ. Эти максимумы были синхронны с полосами в области валентных колебаний C–H в ИКФ-спектрах летучих продуктов, что подтверждало присутствие соответствующих алкильных групп в нанотрубках, а также позволило сделать предположение о двустадийном механизме удаления алкильных групп, отличных от метильной. Изучение метилированных ОСУНТ методом пиролитической масс-спектрометрии с варьируемой температурой (VTP-MS) показало, что в вакууме отщепление метильной группы ($m/z = 15$) максимально при температуре ~490°C — очевидно, слишком высокой, чтобы процесс был обусловлен физически адсорбированными частицами.⁶⁰ Установлено, что алкилирование ОСУНТ — процесс обратимый: при нагревании алкилированных производных в атмосфере аргона при 500°C происходило полное превращение продукта в исходные УНТ. Из-за стерических затруднений BuⁿLi взаимодействует с F-УНТ менее эффективно: алкилирование протекает в малой степени, а преобладает дефторирование F-УНТ с образованием продукта, в УФ-вид-БИК-спектрах которого наблюдаются переходы ван Хофа. Стерическими эффектами можно также объяснить более полное алкилирование при использовании менее стерически требовательных литийорганических реагентов, например метиллития. Эти результаты согласуются с многоступенчатым процессом, который инициируется одноэлектронным переносом от алкиллития к F-УНТ. Элиминирование фторид-иона из получающегося анион-радикала приводит к возникновению радикального центра на ОСУНТ. Рекомбинация алкильного радикала с этим радикальным центром приводит к ковалентному присоединению R к стенке трубки. Эта стадия, вероятно, контролируется стерическими эффектами: из-за перегруженности присоединенными группами не каждый атом F может быть замещен на другой фрагмент, например алкильную группу.¹¹⁸

Алкилирование стенок фторированных нанотрубок можно также осуществить путем взаимодействия с реагентами Гриньяра в ТГФ.¹¹⁹ Эти реакции проводят при ультра-

звуковом воздействии на «бумагу» из F-УНТ в избытке раствора реагента Гриньяра в ТГФ в течение нескольких часов.

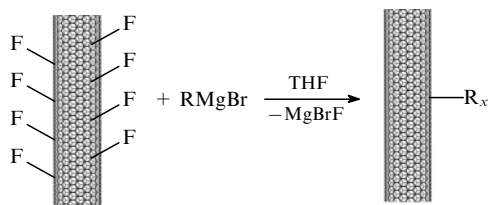
Растворимость полученного таким методом гексильного производного ОСУНТ в хлороформе составляла ~0.6 г·л⁻¹ (для сравнения, исходные нанотрубки давали устойчивую суспензию в ДМФА с максимальной концентрацией 0.1 г·л⁻¹). При нагревании на воздухе при 250°C гексильное производное превращалось в исходные УНТ. По данным ТГА было рассчитано, что одна гексильная группа приходится на 10 атомов углерода стенки трубки. Сравнение АСМ-изображений, сделанных до и после окисления на воздухе, показало, что регенерированные исходные отдельные нанотрубки становятся тоньше на 2–5 Å после «выжигания» гексильных групп с их стенок. Из данных АСМ также следует, что указанная процедура в этом случае, в отличие от ситуации с частично фторированными ОСУНТ, не укорачивает трубки. Измерения электрического сопротивления УНТ-«бумаги» двухточечным методом после удаления гексильных групп показало его уменьшение от 372.5 до 144.6 кОм — значения, типичного для исходных УНТ.

Более длинные алкильные заместители присоединяли к стенкам ОСУНТ в две стадии: сначала получали реагент Гриньяра из бромалкана, а затем добавляли фторированные УНТ.^{120, 121} Так, *n*-децильное производное было приготовлено синтезом децилмагнийбромиды из 1-бромалкана и магния в эфире с последующими добавлением суспензии F-УНТ в сухом эфире и перемешиванием в течение 72 ч. Термогравиметрический анализ в токе аргона показал потерю массы более 40% благодаря выделению летучих продуктов, образующихся при отщеплении *n*-децильных групп от стенок ОСУНТ в диапазоне 250–450°C. По данным ТГА была рассчитана степень функционализации стенок: 1 децильная группа на 15 атомов углерода.¹²¹

Реакция F-ОСУНТ с реагентом Гриньяра, полученным из 1,10-дибромдекана, также приводит к замещению атомов фтора. При этом образуются нанотрубки, «сшитые» метиленовыми цепочками (CH₂)₁₀. По данным ТГА и ТГА–ИКФ-спектроскопии, потеря присоединенных групп происходит при температуре 250–370°C, в результате образуются регенерированные ОСУНТ, что подтверждено характерными особенностями спектров КР и УФ-вид-БИК-спектров.¹²¹

2. Реакции с алкоголями

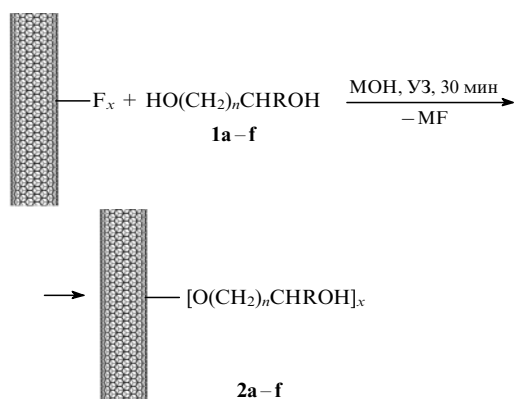
Растворимость фторированных ОСУНТ в спиртах побудила использовать для функционализации F-ОСУНТ их реакции с другими сильными нуклеофилами — алкоголями. Например, обработка ультразвуком фторированных УНТ (напрямую ~C₂F) в метанольном растворе метилата натрия в течение 2 ч приводит к образованию метоксилированного продукта состава C_{4.4}F(OMe)_{0.25} (по данным электронно-зондового микроанализа, ЕРМА). Термическая устойчивость метоксилированных трубок изучали методом VTP-MS. Оказалось, что в вакууме такие трубки теряют значительное количество метоксигрупп ($m/z = 31$) при температурах 650–700°C, что указывает на изначальную прочную связь этих групп с нанотрубками. На основании этих данных, а также с учетом повышенного содержания кислорода (по данным ЕРМА) был сделан вывод, что MeO-группы присоединены к стенкам нанотрубок.¹¹³ Впоследствии были получены метокси-, этокси- и изопропоксипроизводные фторированных ОСУНТ путем их УЗ-обработки в растворах гидроксида



R = n-C₆H₁₃, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₀H₂₀Br.

лития в метаноле, этаноле и изопропиловом спирте соответственно.²⁹

Высокая реакционная способность F-ОСУНТ по отношению к алкоголям позволила разработать простой одностадийный способ получения ОСУНТ, функционализированных фрагментами с концевыми гидроксильными группами («гидроксированных УНТ»). Метод основан на присоединении заместителей к стенке трубки посредством связей С—О и включает реакции F-ОСУНТ с рядом алкандиолов **1a–e** и -триолом **1f**, предварительно обработанных щелочью.¹²² Спирты одновременно играли роль растворителя и реагента, обеспечивая избыток моноалкоголятов с концевыми гидроксильными группами в результате реакции со щелочью.



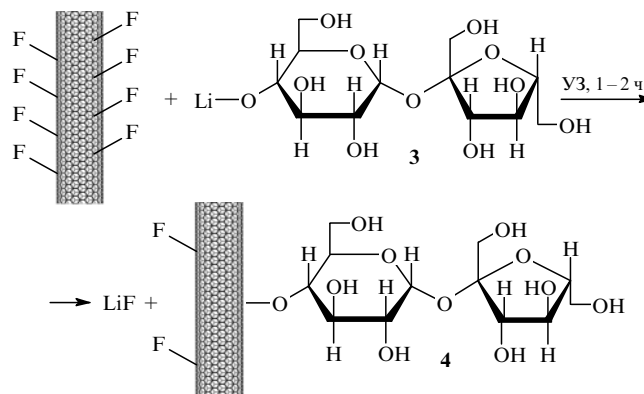
M = Li, Na, K;

R = H: n = 1 (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**); n = 1: R = Me (**d**), Et (**e**), CH₂OH (**f**).

Полученные «гидроксированные» УНТ **2a–f** были охарактеризованы методами оптической спектроскопии (НВПО-ИКФ, КР, УФ-вид-БИК), а также ПЭМ и АСМ. Термическую устойчивость продуктов изучали методами ТГА и ВТР-MS. Для оценки ковалентного модифицирования стенок УНТ важную информацию (причем очень быстро) предоставляет спектроскопия КР. В спектрах КР всех «гидроксированных» образцов присутствовала полоса в области 1285–1300 см^{–1}, относящаяся к атомам углерода в sp³-состоянии. Эта полоса свидетельствует о нарушении ароматической системы π-электронов в сетке, образующей стенку трубки, вследствие присоединения заместителей.

Элементный анализ методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) показал присутствие 3–5 ат.% остаточного фтора в производных **2a–f**. Степень функционализации их стенок составила 1 заместитель на 15–25 атомов углерода в зависимости от природы используемого спирта. Все «гидроксированные» ОСУНТ лучше растворялись в полярных растворителях, чем «голые» углеродные трубки. Растворы производного **2f**, содержащего фрагменты глицерина, в воде (с концентрацией ~40 мг·л^{–1}) были стабильны в течение нескольких суток, а в случае растворов в этаноле с концентрацией ~80 мг·л^{–1} признаки осаждения можно было заметить только через несколько месяцев.¹²²

Проведенные исследования показали, что увеличение числа свободных гидроксильных групп во фрагментах, присоединенных к стенкам трубок, должно дополнительно улучшать растворимость продуктов в полярных растворителях и воде. С этой целью были проведены реакции фторированных УНТ с такими легкодоступными полиолами, как глюкоза и сахароза. Реакции осуществляли по разработанной методике «мокрой» химии с применением ультразвукового воздействия.^{123–125}



В отличие от реакций с жидкими диолами и глицерином в этой методике использовали ДМФА в качестве растворителя, в котором по отдельности растворяли твердые полиолы и F-ОСУНТ. Сначала к раствору глюкозы или сахарозы в ДМФА добавляли гидроксид лития и смесь подвергали УЗ-обработке для образования алкоголята (соединение **3** в случае сахарозы). Последний добавляли в раствор F-ОСУНТ в ДМФА и снова обрабатывали ультразвуком в течение 1–2 ч. Для выделения конечных продуктов — ОСУНТ, функционализированных фрагментами глюкозы или сахарозы, — сначала удаляли ДМФА на ротаторном испарителе, затем остаток растворяли в воде и собирали производные УНТ на поликарбонатной мембране. В ИКФ-спектрах конечных продуктов реакций фторированных УНТ с алкоголями, полученными из глюкозы и сахарозы, наблюдаются интенсивные широкие полосы поглощения в области 3100–3600 см^{–1}, а также полосы в диапазоне 2800–3000 см^{–1}, относящиеся к валентным колебаниям групп О—Н и С—Н соответственно (рис. 5). Анализ методом РФЭС подтвердил, что более половины атомов фтора исходных F-ОСУНТ в ходе реакции или замещается, или удаляется. По данным ТГА, степень функционализации стенок фрагментами глюкозы или сахарозы составляла 1 остаток на 40–42 атома углерода. Такие производные УНТ демонстрировали повышенную растворимость в полярных растворителях. Производное сахарозы **4** особенно хорошо растворялось в воде (~100 мг·л^{–1}). Как полагают, хорошая раствори-

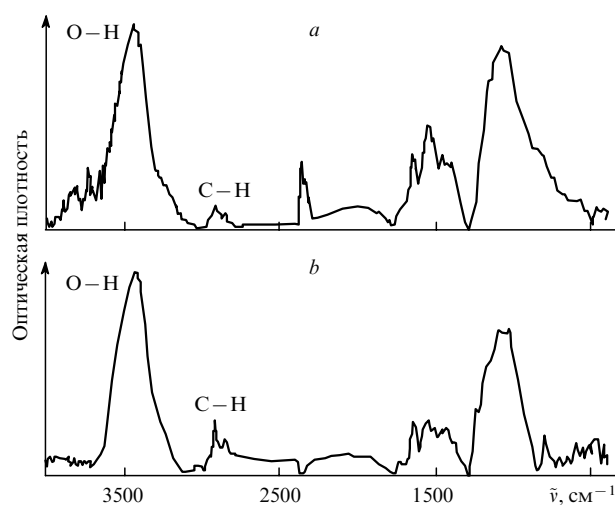
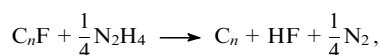


Рис. 5. ИКФ-Спектры производных фторированных ОСУНТ с глюкозой (*a*) и сахарозой (*b*).¹²⁵

мость позволит применять ОСУНТ, функционализированные сахарами и другими полиолами,¹²³ в таких областях, где важны способность гидроксильных групп к образованию водородных связей, а также реакционная способность терминальных ОН-групп боковых цепей.¹²⁵

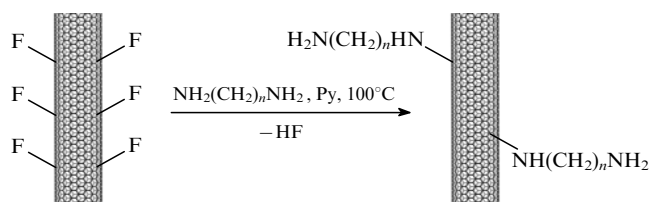
3. Реакции с гидразином и диаминами

Фторированные ОСУНТ могут быть эффективно дефторированы безводным гидразином по реакции



которую проводят либо перемешиванием F-УНТ в чистом или разбавленном гидразине, либо добавляя гидразин к раствору F-УНТ в органическом растворителе. Электронно-зондовый микроанализ твердого осадка показал очень низкое содержание фтора и отсутствие азота, тем самым подтверждая, что протекает дефторирование нанотрубок, а не функционализация аминогруппами.^{29, 60, 119} Такой результат данной сильноэзотермической реакции можно объяснить образованием наряду с HF термодинамически очень стабильных молекул N_2 . Изучение методом АСМ «голых», фторированных и дефторированных ОСУНТ показало, что агрегация, вызываемая обработкой гидразином в растворе в изопропиловом спирте, не приводит к таким же большим пучкам, какие были в исходных углеродных трубках до всякой обработки.⁶³ Дефторирование гидразином представляет удобный метод химического модифицирования стенок УНТ. Его можно применять для удаления остаточного фтора из алкилированных F-УНТ или для контролируемого частичного дефторирования F-УНТ, чтобы получать нанотрубки с различным содержанием фтора, вероятно, обладающие разными свойствами.

В отличие от гидразина, осуществляющего дефторирование, терминальные диамины $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n = 2, 3, 4, 6$) можно использовать для функционализации ОСУНТ за счет формирования связей $C-N$ со стенками трубок. Эти реакции проводили кипячением фторированных нанотрубок в соответствующем диамине в течение 3 ч в присутствии каталитических количеств пиридина.^{126–129}



Элементный анализ промывного и высушенного черного осадка методом EDX показал содержание азота в интервале 11–16 ат. % и очень низкое (1–2 ат. %) содержание фтора, что указывает на его эффективное замещение *N*-алкиламинными группами. Методами ТГА–ИКФ-спектроскопии и VTP-MS получены убедительные доказательства ковалентной функционализации трубок диаминами: потеря присоединенных групп происходила главным образом при температурах ~ 350 – 400°C . Так, в масс-спектрах наблюдался пик с $m/z = 59$ ($HNCH_2CH_2NH_2$) в случае производных ОСУНТ с этилендиамином и пик с $m/z = 73$ ($HNCH_2CH_2CH_2NH_2$) для производных с диаминопропа-

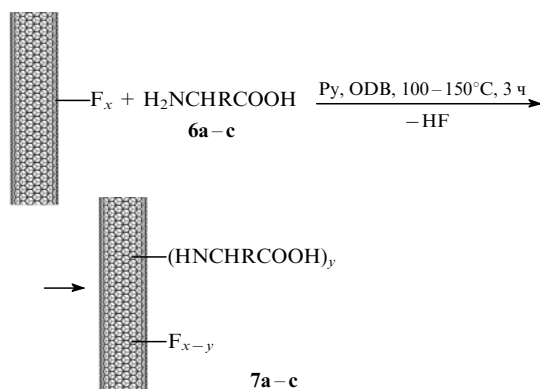
ном. На ПЭМ-изображениях *N*-алкиламинированных образцов помимо отдельных функционализированных по стенкам нанотрубок видны трубки, соединенные диаминометиленовыми цепочками. Таких объединенных трубок больше в случае диамина с более длинной метиленовой цепочкой ($n = 6$). Следует отметить, что тест Кайзера на свободные аминогруппы дал положительные результаты для всех *N*-алкиламинопроизводных УНТ. Присутствие свободных аминогрупп обеспечивает растворимость таких производных в разбавленных кислотах и воде, а также позволяет им взаимодействовать, например, с хлорангидридом адипиновой кислоты с образованием новых «наилон-УНТ»-материалов. Кроме того, они могут ковалентно связываться с полимерной матрицей в составе композитов или присоединять ДНК к однослойным нанотрубкам. Разработанная методика функционализации^{126–128} с использованием фторированных УНТ и диаминов оказалась эффективной для приготовления композитов эпоксид–ОСУНТ. Образующиеся *in situ* аминифункционализированные ОСУНТ в процессе термической обработки одновременно способствуют отверждению и увеличивают механическую прочность эпоксидных смол,¹³⁰ а также усиливают взаимодействия на границе раздела фаз углеродные волокна–эпоксидная матрица в композиционных слоистых пластиках.¹³¹

Полученные разным по длительности воздействием плазмы CF_4 фторированные $vdCO$ -ОСУНТ функционализировали этилендиамином способом, подобным описанному выше.^{127–129} Анализ методом РФЭС показал,⁷⁸ что замещение атомов фтора прошло успешно. Функционализированные образцы содержали $\sim 7\%$ азота, т.е. степень функционализации аминопроизводными оказалась ниже, чем для ОСУНТ, полученных описанным выше методом.^{126–129}

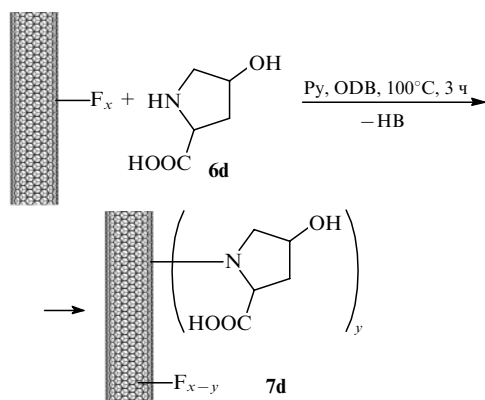
Изучалась также реакция F-ОСУНТ с 2,6-диамино-3,5-диэтилтолуолом, который используется как коммерческий отвердитель (W Cure) для эпоксидных смол.¹³² Установлено, что реакция протекает при перемешивании и нагревании до 90°C в течение 12 ч и приводит к замещению большинства атомов фтора на фрагменты ароматического диамина с образованием производного F-ОСУНТ– $NHC_6H_4Et_2MeNH_2$ (**5**). Спектры КР, ИКФ-спектры, а также данные ТГА подтверждают ковалентное связывание со стенками трубок. По кривым ТГА–ДТА (ДТА — дифференциальный термический анализ), показывающим потерю массы 42%, степень функционализации в производном **5** оценена в 1 заместитель на ~ 20 атомов углерода. Это производное ОСУНТ и ароматического амина хорошо диспергируется в ДМФА и в самом указанном диамине, что используется для лучшей совместимости нанотрубок с эпоксидными системами при разработке методов приготовления эпоксидных композитов.

4. Реакции с аминокислотами

Поскольку диамины оказались способны взаимодействовать с фторированными УНТ, образуя связи $C-N$ со стенками трубок, аминокислоты также были выбраны в качестве соединений, которые могут благодаря своим NH_2 -группам реагировать с F-УНТ в присутствии пиридина. Были изучены несколько природных α -аминокислот с защищенными и незащищенными карбоксильными группами: гидрохлорид этилового эфира глицина (**6a**), гидрохлорид этилового эфира L-серина (**6b**), L-цистеин (**6c**) и *транс*-4-гидрокси-L-пролин (**6d**). В результате из фторированных УНТ были получены аминокислотные производные нанотрубок **7a–d**.^{133–136}



R = H (a), CH₂OH (b), CH₂SH (c); $x > y$.



ODB — *o*-дихлорбензол; $x > y$.

Данный метод, первоначально описанный в работе¹³³ и потом запатентованный,¹³⁴ в дальнейшем был воспроизведен другими исследователями и распространен на аминокислоты с более длинными метиленовыми цепочками. В частности, были осуществлены реакции F-ОСУНТ с аминоклапроновой и 11-аминоундекановой кислотами.¹³⁷

Аминокислотные производные **7a–d** были изучены методами ТГА, спектроскопии КР, ИКФ-спектроскопии, РФЭС, ПЭМ, СЭМ и АСМ. По данным ТГА, на 1 фрагмент аминокислоты приходится от 8 до 32 атомов углерода в зависимости от природы аминокислоты и температуры проведения процесса. В частности, НПВО-ИКФ-спектр нанотрубок с присоединенными фрагментами цистеина показал, что аминокислота находится в цвиттер-ионной форме: об этом свидетельствуют полосы, относящиеся к карбоксилатным

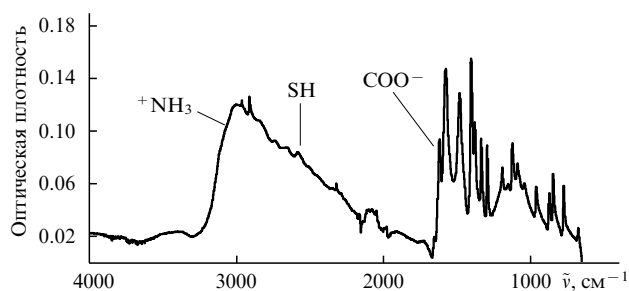
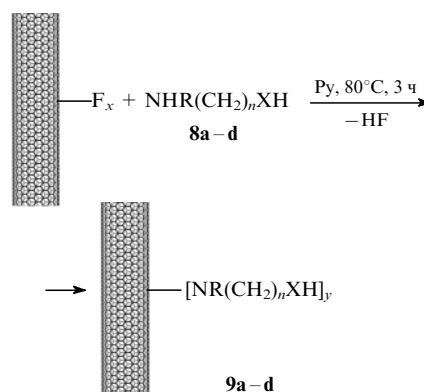


Рис. 6. НПВО-ИКФ-Спектр нанотрубок, функционализированных цистеином.¹³⁶

группам и протонированным аминогруппам (рис. 6). Полученные описанным методом аминокислотные производные УНТ обладают повышенной растворимостью в воде, этиловом и изопропиловом спиртах, хлороформе и других полярных растворителях, что очень важно для их совместимости с биологическими системами, а также в пептидном синтезе, процессах биораспознавания и адресной доставки лекарств. Концевые карбоксильные группы, присутствующие в этих продуктах, также могут быть использованы для получения новых производных и для ковалентного связывания с разнообразными мономерами и полимерными матрицами в процессах производства и обработки различных волокон и композитных материалов.

5. Реакции с аминоспиртами и аминотиолами

Для функционализации стенок фторированных УНТ посредством образования связей C–N были использованы и другие реагенты с концевыми аминогруппами. Например, в реакциях F-УНТ с аминоспиртами **8a–c** в присутствии пиридина в качестве катализатора были получены производные ОСУНТ **9a–c** с гидроксигруппами на концах присоединенных фрагментов. Таким образом, это еще один метод синтеза «гидроксильированных» нанотрубок.¹²² Все производные охарактеризованы методами спектроскопии КР, НПВО-ИКФ-спектроскопии и ТГА.



X = O, R = H: $n = 2$ (a), 3 (b); R = CH₂CH₂OH, $n = 2$ (c);
X = S, R = H, $n = 2$ (d).

При использовании 2-аминоэтантiola (**8d**) было получено производное **9d**. Для подтверждения присутствия в нем свободных тиольных групп использовали специальный тест (помимо перечисленных выше методов исследования), основанный на способности атомов серы образовывать прочные координационные связи с атомами золота. Тиольные группы продукта **9d** были «помечены» наночастицами золота размером 5 нм. Измерение высоты рельефа на АСМ-изображениях отдельных нанотрубок, «меченных» золотом, с очевидностью показало присутствие индивидуальных наночастиц золота, декорирующих стенки трубки (рис. 7). Непосредственное изображение продукта **9d** было получено методом СТМ при нанесении образца на плоскость Au(111). На СТМ-изображении высокого разрешения видно, что функциональные группы образуют на нанотрубке плотные зоны длиной ~5–25 нм.¹³⁸ Методом ТГА в атмосфере аргона показано, что терминальным тиольным группам отвечает потеря массы ~35%, что соответствует приблизительно 1 группе на 19 атомов углерода.

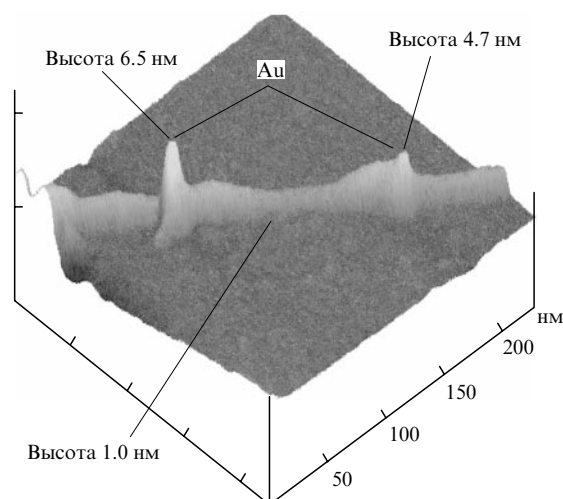
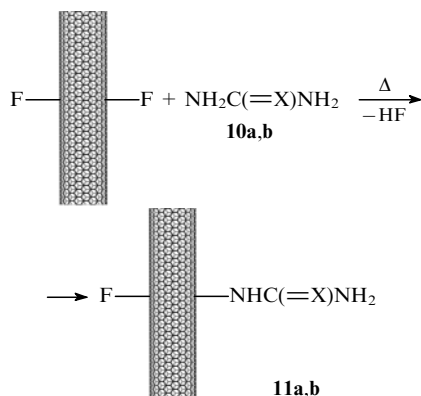


Рис. 7. Трехмерное АСМ-изображение высокого разрешения производного **9d** с тиольными группами, декорированного наночастицами золота.¹³⁸

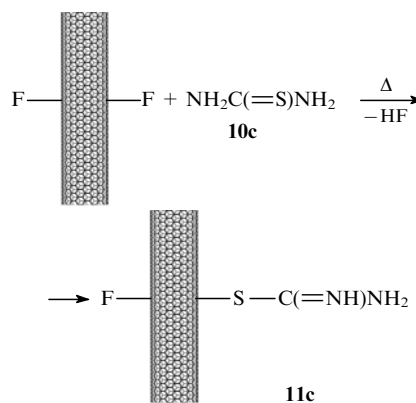
6. Реакции с амидами и их аналогами

Функционализацию ОСУНТ заместителями с концевыми амидными группами или их аналогами, в которых атом О заменен на группу NH либо атом S, осуществляют путем реакций фторированных нанотрубок с мочевиной (**10a**), гуанидином (**10b**) и тиомочевиной (**10c**). Низкая стоимость, растворимость в воде и химические свойства перечисленных соединений обусловили их использование в качестве реагентов в производстве пластмасс, смол, резин, ракетного топлива и биоматериалов. Кроме того, мочевина, тиомочевина и гуанидин относятся к хаотропным агентам, которые могут разрушать нековалентные связи в молекулярных структурах, в частности водородные связи в воде. Поэтому следовало ожидать, что ковалентное присоединение амидных фрагментов или их аналогов к стенкам ОСУНТ вызовет уменьшение размеров пучков трубок и улучшит их диспергируемость в воде и полярных органических растворителях.

Реакции F-ОСУНТ с соединениями **10a–c** проводили или без растворителя в расплаве (в случае мочевины), или в ДМФА в сольвотермальных условиях; в результате получались производные **11a–c**.^{139–142}



X = O (a), NH (b).



Ковалентное связывание амидных фрагментов со стенками ОСУНТ было подтверждено рядом методов, которые показали, что изменилось локальное окружение атомов фтора. В спектрах КР производных **11a–c** полоса D сдвигается по сравнению со спектрами фторированных ОСУНТ, что указывает на присоединение к стенкам других групп (отличных от F) (рис. 8). Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полосы D, связанное с уменьшением числа sp^3 -гибридизованных атомов C, что обусловлено частичным дефторированием и образованием вновь связей $\text{C}=\text{C}$ между местами присоединения функциональных групп (т.е. между позициями C–X, X = N, S). В ИКФ-спектрах присутствуют характеристические полосы амидных групп (или их аналогов) и уменьшается интенсивность полос, относящихся к фрагментам C–F. Кривые ТГА–ДТА подтверждают, что атомы фтора в F-ОСУНТ в основном удаляются и замещаются остатками мочевины (тиомочевины, гуанидина). В результате получают бифункционализированные производные ОСУНТ, содержащие остаточные атомы фтора и амидные фрагменты. По данным РФЭС, такие производные содержат 7–14 ат.% фтора в зависимости от реагента и условий реакции. Методом АСМ установлено, что при проведении реакции сольвотермальным способом в ДМФА молекулы

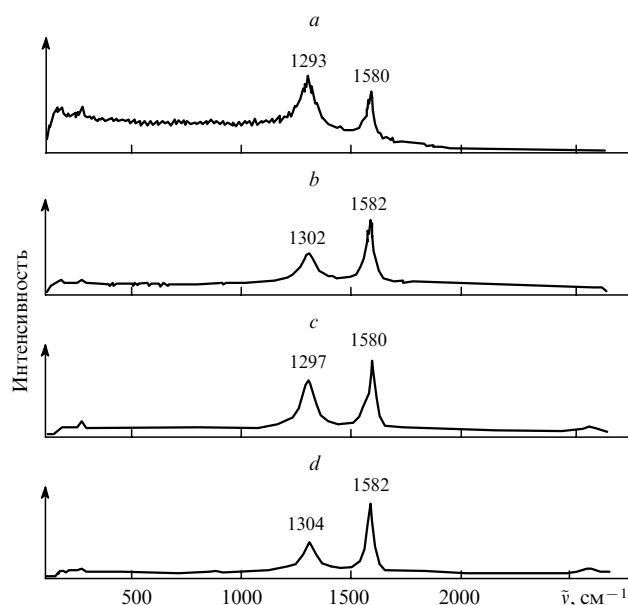
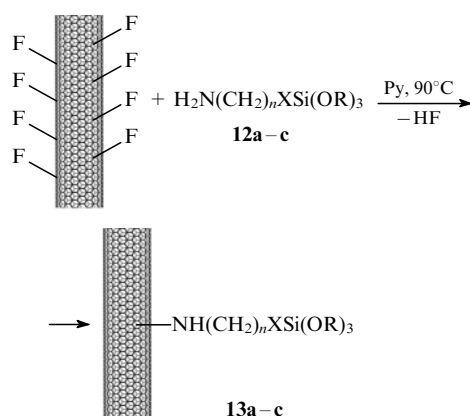


Рис. 8. Спектры КР фторированных УНТ (a) и полученных на их основе производных **11a** (b), **11c** (c), **11b** (d).¹⁴¹

мочевины способны формировать цепочки (молекулы полимочевины) на поверхности УНТ. На ПЭМ-изображениях непосредственно видны молекулы мочевины, связанные со стенками бифункциональных производных **11**. Была изучена диспергируемость новых производных ОСУНТ в воде и ДМФА и приготовлены стабильные суспензии.^{141, 142}

7. Реакции с аminosиланами

Обнаруженная высокая активность связей С–F во фторированных УНТ в реакциях замещения аминогруппами помогла, в частности, в поиске методов синтеза алкоксисилильных производных ОСУНТ.^{82, 143–146} Реакции между F-ОСУНТ, приготовленными фторированием vdCO-ОСУНТ , и рядом аminosиланов **12a–c** проводили в *o*-дихлорбензоле при 90°C в присутствии небольшого количества пиридина.^{143, 144}



$n = 2$; R = Et, X = CH_2 (a); R = Me, X = $\text{NH}(\text{CH}_2)_4$ (b);
 $n = 6$, R = Et, X = HNCH_2 (c).

Полученные производные **13a–c** изучали методами оптической спектроскопии, микроскопии (АСМ и ПЭМ), РФЭС и ТГА. Из сравнения НПВО-ИКФ-спектров выделенных продуктов со спектрами F-ОСУНТ и чистых аminosиланов **12a–c** (рис. 9) авторы исследования сделали заключение об удалении и замещении атомов фтора из исходных F-УНТ и предположили, что образуются алкоксисилильные производные **13a–c**. Это предположение было подтверждено данными спектроскопии КР: в спектрах производных **13a–c** резко возросло отношение интенсивностей полос G и D, а полоса D была сдвинута в сторону более высоких частот по сравнению со спектрами F-ОСУНТ, что указывает на замену связей С–F связями С–N. Анализ методом РФЭС показал, что после взаимодействия F-ОСУНТ с аminosиланами содержание фтора в нанотрубках уменьшается с 37 до 3–11 ат.%. На снимках, сделанных методами АСМ и ПЭМ, видны стержнеобразные функциональные группы, соединенные со стенками трубок.¹⁴⁶ По данным ТГА, число заместителей с концевыми алкоксисилильными группами уменьшается в ряду **13a** > **13b** > **13c**, что коррелирует с размером молекул аminosиланов. По оценкам, в производном **13a** один алкоксисилильный заместитель приходится на 11 атомов углерода.

Благодаря присутствию гидролизующих алкоксисилильных групп производное ОСУНТ **13a** использовали в качестве предшественника при получении золь–гель-методом керамического композита на основе оксида кремния, содержащего 0.1 мас.% УНТ. Для этого производное **13a** диспергировали в смеси этанол–тетраэтоксисилан, затем проводили

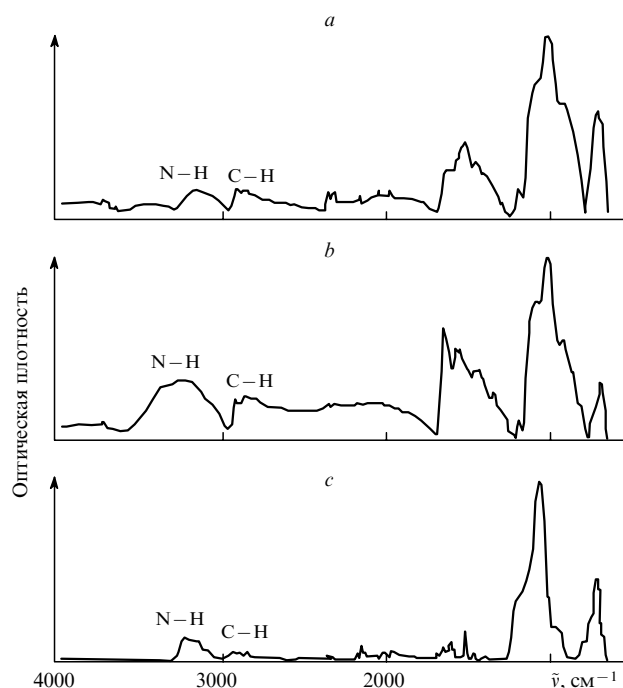


Рис. 9. НПВО-ИКФ-Спектры производных **13a** (a), **13b** (b) и **13c** (c), полученных взаимодействием фторированных ОСУНТ с аminosиланами.¹⁴⁵

гелеобразование в присутствии гидроксида аммония и высушивание в вакууме при 100°C. Равномерное диспергирование функционализированных УНТ в получаемой керамике подтверждено снимками, сделанными методом ПЭМ.¹⁴⁶ В работе¹⁴⁷ продемонстрирована способность производного **13b** к хелатированию ионов металла за счет атомов азота в положениях 1 и 4 боковой цепи: получен комплекс **13b**– CoCl_2 , из которого путем гидротермальной обработки получен коричневый нанокompозитный кобальтсодержащий материал на основе ОСУНТ. Такое включение сверхпрочных легких углеродных нанотрубок в неорганическую матрицу делает ее биосовместимой (биостекло) и представляет интерес с точки зрения создания материалов с уникальными механическими свойствами для искусственных костных имплантов.

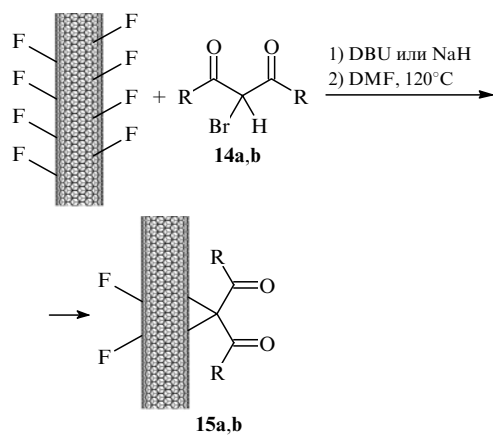
В реакцию с аminosиланом **12a** вводили также многослойные УНТ, которые фторировали, как и ОСУНТ, газобразным фтором, разбавленным гелием.¹⁴⁸ Полученные производные МСУНТ, содержащие приблизительно один фрагмент силана на 30 атомов углерода поверхности, взаимодействовали с метилтриметоксисиланом в условиях золь–гель-синтеза. Приготовленный таким способом предшественник керамики поли(метилсилескквиоксан) содержал хорошо диспергированные МСУНТ, ковалентно связанные с кремнийорганической полимерной матрицей. Вакуумным пиролизом продукта получали керамический порошок, который методом спекания в искровой плазме превращали в керамический нанокompозит МСУНТ–оксикарбид кремния. Такой композит имел на 77% более высокий модуль упругости, а также демонстрировал улучшенную прочность на разрыв.¹⁴⁸

Описано модифицирование фторированных УНТ, полученных обработкой в плазме CF_4 , аminosиланом **12a** под действием ультразвука при комнатной температуре. Пред-

полагалось, что в этих условиях происходит ковалентное связывание аминосилана со стенками трубок.⁸² Однако на снимках, сделанных методом ПЭМ, не видно никаких присоединенных молекулярных цепочек; видно только сплошное покрытие нанотрубок. Скорее всего, оно состоит из силоксанового полимера, образующегося под воздействием УЗ, а не из фрагментов силана, ковалентно связанных с трубками.

8. Реакция Бингеля

Реакции фторированных нанотрубок с бромпроизводными малоновой кислоты **14a,b** проводили при нагревании в ДМФА в течение 3 ч в присутствии сильного органического или неорганического основания (например, 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) или NaH).¹⁴⁹



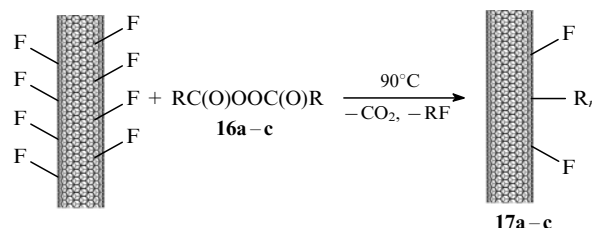
R = NHCH(CH₂OAc)₂ (a), OEt (b).

В результате получались производные ОСУНТ с аннелированными циклопропановыми фрагментами. В то же время сами «голые» УНТ в аналогичных условиях в реакцию не вступали и практически не изменялись: в УФ-вид-БИК-спектрах наблюдались сингулярности ван Хова, а в спектрах КР полоса D-моды имела очень низкую интенсивность. Доказательства ковалентного связывания со стенками трубок в производных **15a,b** были получены методами НПВО-ИКФ-спектроскопии, спектроскопии КР, VTP-MS и РФЭС. Так, в ИКФ-спектре производного **15a** присутствуют характеристические полосы валентных колебаний C=O около 1700 см⁻¹, а также полосы валентных колебаний C—O сложноэфирных групп и C—N амидных групп при 1300 и 1200 см⁻¹ соответственно. Изучение методом VTP-MS с ионизацией электронным ударом (VTP-EIMS) показало, что в отличие от реагента **14a**, который испаряется при 300°C, производное ОСУНТ **15a** выделяет летучие продукты только при температурах 400°C и выше. Этим подтверждается, что соединение **14a** не просто адсорбировано на поверхности нанотрубок. В методе РФЭС Cls-спектр высокого разрешения указывает на присутствие связей C—C, C—O, C—N, а также остаточных связей C—F, причем содержание фтора существенно уменьшается по сравнению с исходными фторированными нанотрубками. Установлено,¹⁵⁰ что реакция Бингеля является удобным способом солубилизации ультракоротких (~20 нм) ОСУНТ, заполненных контрастным агентом для магнитно-резонансной томографии.

9. Реакции со свободными радикалами

Поскольку во фторированных ОСУНТ значительная часть атомов углерода стенок становится тетраэдрическими, в оставшихся алкеновых фрагментах усиливается напряжение связей по сравнению с π-связями в исходных ОСУНТ. Кроме того, присутствие электроноакцепторных заместителей дополнительно увеличивает скорость присоединения электроноизбыточных молекул. Таким образом, фторированные нанотрубки можно рассматривать как источник активированных связей C=C на их стенках. Эта точка зрения была подтверждена в исследованиях процессов свободно-радикального присоединения и [4+2]-циклоприсоединения (реакции Дильса–Альдера) к фторированным УНТ.

Для сравнения реакционной способности соответствующих полиароматических и сопряженных полиеновых π-систем по отношению к присоединению радикалов было изучено взаимодействие фторированных вДСО-ОСУНТ с рядом ацилпероксидов **16a–c** в таких же условиях, какие использовали для исходных «голых» ОСУНТ.^{29, 151, 152} Все реакции привели к присоединению соответствующих радикалов к стенкам трубок наряду со значительным удалением атомов фтора, в итоге получались производные **17a–c**.



R = n-C₁₁H₂₃ (a), Ph (b), CH₂CH₂CO₂H (c).

Во всех трех случаях присоединение радикалов, генерируемых из пероксидов, легче протекало для фторированных трубок по сравнению с исходными УНТ. На это, в частности, указывало намного меньшее время процесса (3–8 ч и 5 сут соответственно), необходимое для того, чтобы в НПВО-



Рис. 10. ПЭМ-Микрофотография высокого разрешения фторированных УНТ, модифицированных действием лауроилпероксида.¹⁵¹

ИКФ-спектрах ундецильного производного **17a** стала заметна полоса валентных колебаний C–H. Ковалентное присоединение длинноцепочечных группировок к стенкам трубок в ундецильном производном ясно видно на ПЭМ-изображениях (рис. 10), а также подтверждается методами ТГА–ИКФ-спектроскопии и VTP-MS, из результатов которых следует, что основная потеря ундецильных заместителей и их димеров происходит при температуре около 350–400°C (в масс-спектрах пики при $m/z = 155$ и 310 соответственно).

Производное ОСУНТ **17a** фторировали в течение 20 мин при комнатной температуре газообразным фтором, разбавленным гелием, и получили перфторированное производное F-ОСУНТ- $C_{11}F_{23}$ -n (**17d**).^{153, 154} С целью создания высокоэффективного дозиметра для радиационного излучения малой мощности был проведен ряд испытаний наноматериалов на основе ОСУНТ, в том числе бифункционализированных производных **17a** и **17c**; изучали их отклик на пучки протонов мощностью 10 и 30 эВ.¹⁵³ Оказалось, что отклик на облучение, проявляющийся в изменении электрического сопротивления, зависит от природы функциональных групп, присоединенных к ОСУНТ, причем более сильный отклик демонстрировали производные **17a** и **17c**. Физическая природа отклика указывает на то, что эти материалы на основе ОСУНТ могут найти применение в многоразовых образимых дозиметрах с запоминающим устройством.

10. Реакции Дильса–Альдера

Установлено, что фторированные УНТ легко вступают в реакции с рядом диенов, в результате которых образуются модифицированные ОСУНТ с высокой степенью функционализации стенок (схема 1).¹⁵⁵ В реакции вводили vdCO-ОСУНТ , фторированные приблизительно до состава $\text{C}_{2.4}\text{F}$. Фторированные ОСУНТ диспергировали в *o*-дихлорбензоле под действием ультразвука, затем добавляли 2,3-диметилбута-1,3-диен или антрацен и нагревали смесь при 90°C в течение 3 ч. После фильтрования через тефлоновую мембрану (Cole Palmer, 0.2 мкм), промывания ацетоном и высушивания при 70°C в течение ночи были выделены производные ОСУНТ **18** и **19**. Реакцию с 2-триметилсилил-оксидом бута-1,3-диеном, приводящую к производному **20**, проводили аналогичным образом, но при кипячении в ТГФ в течение 12 ч.

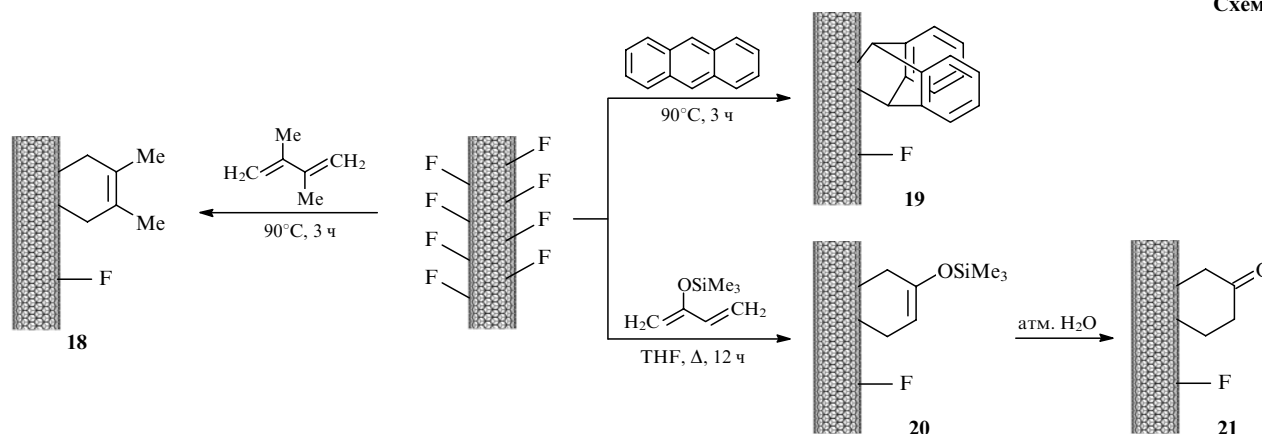
Данные методов ИК-спектроскопии, спектроскопии КР и ЯМР ^{13}C , а также АСМ подтвердили функционализацию стенок трубок, причем она протекала эффективнее и в более мягких условиях, чем для исходных «голых» УНТ. По ре-

зультатам ТГА, соотношение числа атомов углерода и функциональных групп составило 21:1, 32:1 и 20:1 для производных **18**, **19** и **20** соответственно. По данным масс-спектрометрии, состав летучих продуктов при термической деструкции производных **18** и **19** отвечает ретро-реакции Дильса–Альдера. Напротив, в случае производного **20**, как и ожидалось, метод ТГА–МС подтвердил протекание фрагментации (пики с $m/z = 42$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 56 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$), 69 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$), 70 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$)), а не ретро-циклоприсоединения. По данным РФЭС, функционализированные ОСУНТ содержали в 5 раз меньше атомов фтора, чем исходные F-ОСУНТ. В спектре твердотельного ЯМР ^{13}C производного **18** присутствует асимметричный сигнал с центром при 111 м.д., относящийся к нефункционализированным участкам трубок, а также маленький широкий сигнал при 21 м.д., соответствующий метильным группам аддукта Дильса–Альдера. В спектрах всех образцов отсутствовали сигналы, которые можно было бы отнести к sp^3 -гибридизованным атомам углерода связей C–F, что подтверждает потерю большей части атомов фтора в ходе реакции.

11. Пиролиз и разрезание фторированных нанотрубок

Анализ продуктов термического распада фторированных трубок состава C_2F в вакууме при температурах вплоть до 800°C методом VTP-MS выявил присутствие следующих частиц: CF_3^+ ($m/z = 69$), C_3F_5^+ ($m/z = 131$), C_3F_7^+ ($m/z = 169$), C_4F_7^+ ($m/z = 181$).⁶⁰ Эти данные показывают, что при пиролизе фторированных нанотрубок в основном образуются летучие фторуглеродные частицы, а не просто теряется элементный фтор. Такие результаты, а также наблюдавшиеся на СТМ-изображениях частично фторированных ОСУНТ состава C_nF ($n > 2$) протяженные темные полосы, отвечающие «голым» участкам стенок, навели исследователей на мысль использовать фторирование с последующим пиролизом как химические «ножницы» для разрезания нанотрубок. Процесс, в котором осуществлена эта идея,^{66, 156} включает фторирование без катализатора очищенных vdCO-ОСУНТ до состава C_3F с последующим пиролизом при температуре 1000°C в атмосфере аргона. В результате нанотрубки разрезаются по фторированным положениям и укорачиваются до 20–200 нм. При мониторинге процесса *in situ* с помощью метода ТГА–ИКФ-спектроскопии было установлено, что фтор удаляется в виде частиц CF_4 и COF_2 (из-за кислорода, ковалентно связывающегося со стенками ОСУНТ на первых стадиях очистки¹⁵⁷). Те же соединения детектировали в ходе анализа летучих продуктов термического разложения фтори-

Схема 1



рованных нанотрубок методом ИК-спектроскопии с матричной изоляцией; было высказано предположение об образовании в качестве активных интермедиатов частиц CF_2 и CF_3 .¹⁵⁸

Разрезанные ОСУНТ были охарактеризованы методами спектроскопии КР, а также ТГА и АСМ. Последний показал резкое уменьшение длины трубок по сравнению с исходными УНТ. Средняя длина пучков из обрезанных ОСУНТ составляла 40 нм. Из спектров КР очевидно, что при разрезании трубок на их стенках возникают дефекты. Это следует из увеличения отношения интегральных интенсивностей полос D и G по сравнению с отношением для исходных очищенных ОСУНТ.⁶⁶ На ПЭМ-изображениях видно, что некоторые участки поверхности разрезанных трубок частично разрушены и выглядят как расколотые открытые трубочки (рис. 11). Обнаружено также, что пиролиз или обработка смесью H_2SO_4 – H_2O_2 озонированных F-ОСУНТ приводит к разрезанным трубкам с длиной от 30 до 100 нм, что подтверждено методом АСМ.¹⁵⁹ Короткие углеродные нанотрубки представляют интерес в различных прикладных областях, в том числе для процессов химической самоассоциации, для создания адсорбентов газов и нанокапсул для доставки лекарств,¹⁵⁰ а также как компоненты, повышающие прочность полимерных композитов. Исследования в этих и других направлениях в настоящее время активно развиваются.

Изучение процесса отжига методом РФЭС показало,⁶⁴ что при нагревании фторированных трубок состава $\text{CF}_{0.43}$ в потоке гелия наибольшая потеря фтора происходит при температуре от 200 до 300°C, а полностью дефторирование завершается при 400°C. Основное изменение электрического сопротивления (до величины, характерной для самих ОСУНТ) происходит, однако, уже при 150–200°C. Спектры КР показывают, что при нагревании большая часть фторированных трубок превращаются в «голые» ОСУНТ с дефектами на стенках, возникающими при дефторировании. По данным АСМ, образцы дефторированных ОСУНТ состоят из отдельных укороченных частей (длиной в сотни нанометров).

При изучении термического поведения фторированных ДСУНТ методами ТГА и РФЭС установлено,⁸⁸ что удаление фтора начинается при 100°C, происходит в виде выделения фторуглеродных частиц и завершается при 500°C. Методом

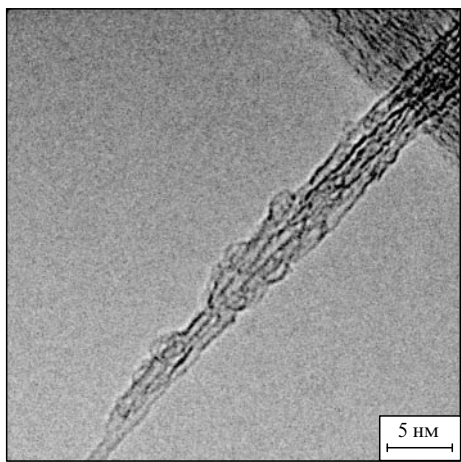


Рис. 11. ПЭМ-Микрофотография высокого разрешения однослойных УНТ, разрезанных «химическим» методом (фторированием с последующим пиролизом).⁶⁹

ПЭМ показано, что термическое дефторирование не влияет на строение внутреннего слоя трубок. Однако наблюдались существенные изменения в морфологии поверхности внешнего слоя из-за изменения электронного состояния атомов углерода и появления локальных дефектов при удалении атомов фтора. Масс-спектрометрические исследования⁸⁹ фторированных многослойных УНТ показали, что при нагревании их в вакууме в интервале температур от 20 до 120°C выделяющийся газ содержал CO_2 , CO и H_2O . При более высокой температуре (120–300°C) наблюдалось выделение COF_2 , а молекулы CF_4 и C_2F_6 обнаружены лишь при 300–450°C.

В работе¹⁶⁰ изучена термическая устойчивость двуслойных УНТ, фторированных тремя разными методами: газообразным F_2 при 200°C, смесью BrF_3 – Br_2 при комнатной температуре и радиочастотной плазмой CF_4 . Для исследования применяли метод ТГА в инертной атмосфере, а также сравнивали данные РФЭС для исходных образцов и отожженных в вакууме при 70°C в течение 10 ч или при 120°C в течение 20 ч. Двуслойные УНТ, фторированные газообразным фтором, оказались наиболее устойчивыми (температура разложения около 396°C), тогда как другие образцы теряли фтор при температуре около 150°C. Продолжительный отжиг фторированных ДСУНТ в вакууме при температуре <150°C также приводит к дефторированию образцов. Атомы фтора покидают поверхность ДСУНТ вместе с атомами углерода, что порождает дефекты в графитовом слое. Предполагается, что эти дефекты могут служить активными центрами процесса функционализации кислородсодержащими группами при хранении ДСУНТ.

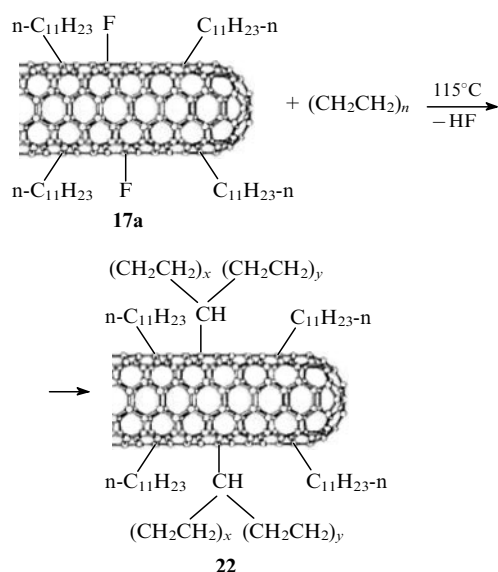
Метод NEXAFS-спектроскопии использовали для сравнительного изучения электронного строения исходных и фторированных ОСУНТ до и после отжига.¹⁶¹ Однослойные трубки получали каталитическим CVD-методом и фторировали газообразной смесью BrF_3 и Br_2 при комнатной температуре. Образцы отжигали при 250°C в течение 0.5 ч прямо в вакуумной камере рентгеновского спектрометра. К-Край спектра NEXAFS демонстрировал усиление интенсивности π -резонанса после обработки «голых» и фторированных трубок, что было объяснено отщеплением адсорбированных молекул и дефункционализацией нанотрубок при нагревании. Более того, анализ спектров выявил, что отжиг ОСУНТ приводит к появлению топологических дефектов в их стенках.

В работе¹⁶² методами ПЭМ, спектроскопии КР и РФЭС изучено влияние облучения ионами Ag^+ на структуру исходных и фторированных ОСУНТ. По данным ПЭМ, оба облученных образца сохранили трубчатую структуру. Однако спектры КР и РФЭС указывают на частичное разрушение нанотрубок и формирование кислородсодержащих групп на их поверхности. Из сходства электронных состояний атомов углерода в облученных «голых» и фторированных трубках, выявленного методом РФЭС, был сделан вывод о том, что дефторирование УНТ под действием ионов Ag^+ протекает с разрывом связей $\text{C}—\text{F}$.

12. Взаимодействие со связями $\text{C}—\text{H}$ полиалкенов и полиамидных цепей

Установлено, что при смешивании фторированных УНТ с полиэтиленовой или полипропиленовой матрицей при нагревании не происходит укорочения трубок. Исследования методом ТГА–ИКФ-спектроскопии, выполненные для смеси F-ОСУНТ–полиэтилен, подтвердили выделение HF и отсут-

ствие любых летучих фторуглеродных молекул.¹⁴ На СЭМ-изображениях остатков, получившихся после проведения ТГА указанной смеси, видны переплетенные длинные связи нанотрубок. На этом основании появилось предположение о возможности ковалентного связывания фторированных трубок с полиэтиленовой (полипропиленовой) матрицей *in situ* в процессе обработки расплава полимера, что объясняет наблюдаемое улучшение механических характеристик получаемого композита.^{14,15} Эта идея получила дальнейшее развитие, когда бифункциональное производное F-ОСУНТ- $C_{11}H_{23-n}$ (**17a**), приготовленное реакцией фторированных $vdCO$ -ОСУНТ с лауроилпероксидом, подвергли обработке в расплаве с полиэтиленом средней плотности в смесителе, обеспечивающем высокие напряжения сдвига, и последующему горячему прессованию.



Изученный образец полиэтилена, содержащий 1 мас.% производного **17a**, имел предел прочности на разрыв почти в 3 раза выше. Столь существенное улучшение механических свойств было объяснено переплетением длинных алкильных боковых цепочек ($C_{11}H_{23}$) с полиэтиленовыми цепями в процессе интенсивного перемешивания. Такое нековалентное взаимодействие обеспечивает дополнительное (к уже возникшему *in situ* ковалентному) межфазное взаимодействие между производными фторированных ОСУНТ и полиэтиленом, и в результате образуется монолитный нанокompозит ОСУНТ–полиэтилен (**22**).^{143,144}

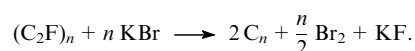
В работе¹⁵⁴ бифункциональные производные ОСУНТ **17a,d** получали из коммерчески доступных фторированных нанотрубок (компании Unidym), длина которых в два раза меньше, чем средняя длина лабораторных образцов F-ОСУНТ, полученных из $vdCO$ -ОСУНТ. Из-за низкого аспектного отношения (т.е. отношения длины трубки к ее диаметру) индивидуальных трубок и пучков таких производных **17a,d** они в меньшей степени улучшали механические свойства полиэтилена среднего давления, чем их аналоги, полученные из $vdCO$ -ОСУНТ.^{143,144} Так, в случае производного **17a** увеличение прочности на разрыв составило всего 15%, а в случае производного **17d** — 52% (по сравнению с чистым полиэтиленом). Эти результаты демонстрируют одновременное влияние аспектного отношения УНТ, степени их функционализации и химических свойств поверхности раздела фаз на механические свойства полиэтиленовых нано-

композитов. Например, даже при пониженном аспектном отношении нанотрубки могут заметно улучшать механические свойства композита при соответствующем выборе природы функциональных групп на их стенках.¹⁵⁴

Роль межфазного взаимодействия с участием связей $C-F$ фторированных нанотрубок и связей $C-H$ органической полимерной матрицы можно рассмотреть на примере композитного волокна на основе нейлона-6, которое получают совместной экструзией соответствующего полиамида с фторированными (состава C_5F) или «голыми» ОСУНТ при 220–240°C.¹⁶³ Наиболее значительное изменение механических свойств нейлонового волокна наблюдалось при добавлении 0.5 мас.% F-ОСУНТ или 1.0 мас.% «голых» ОСУНТ. В обоих случаях увеличение прочности на разрыв составило 230% по сравнению с обычным нейлоновым волокном. Тот факт, что для достижения одинакового эффекта фторированных нанотрубок требуется в два раза меньше, говорит о том, что помимо эффекта ориентации трубок в экструдированном композите дополнительное упрочение происходит в результате межфазных химических реакций, приводящих к ковалентному связыванию фторированных нанотрубок с полиамидными цепями.

13. Твердофазные реакции с неорганическими соединениями

Исследование твердофазных реакций фторированных нанотрубок с рядом бинарных соединений элементов 15, 16 и 17-й групп^{164,165} были вызваны тем, что в ИКФ-спектрах фторированных ОСУНТ, спрессованных в таблетку с KBr, наблюдалось существенное уменьшение интенсивности полос валентных колебаний связей $C-F$ по сравнению с НПВО-ИКФ-спектрами чистых F-ОСУНТ.⁶¹ При нагревании смеси фторированных трубок состава C_2F с KBr при $\sim 120^\circ C$ происходило выделение красноватого газа и получались дефторированные ОСУНТ и KF (что подтверждено данными ИКФ-спектроскопии, спектроскопии КР и рентгенофазового анализа). Таким образом, можно предположить протекание следующей окислительно-восстановительной реакции:



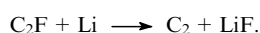
Другие галогениды, например KI, LiI, LiBr и LiCl, подвергаются аналогичным превращениям; в то же время NaCl и ZnI_2 вызывают лишь незначительные изменения фторированных трубок.¹⁶⁵ Для сравнения, фторированный фуллерен C_{60} также реагирует как окислитель, теряя значительную часть атомов фтора, при нагревании с KBr, а во фторированном графите остаются связанными с атомами углерода графита благодаря намного более прочным связям $C-F$.¹⁶⁴

Был изучен также ряд соединений элементов 15 и 16-й групп с металлами. Оказалось, что сульфид-анион в Li_2S легко окисляется фторированными УНТ до элементной серы уже при комнатной температуре, а в случае ZnS необходимо нагревание при $100^\circ C$ в течение 24 ч.

Оксиды лития, железа(II), свинца(II) и марганца(II) не взаимодействуют с F-УНТ даже при $200^\circ C$, а пероксид лития реагирует при комнатной температуре, давая LiF, O_2 и дефторированные ОСУНТ. Фторирование фосфида алюминия под действием F-ОСУНТ также протекает при комнатной температуре и приводит к AlF_3 , а окислительно-восстановительная реакция с нитридом лития, продуктами которой являются LiF и N_2 , идет только при $200^\circ C$. В общем

можно сказать, что эффективность протекания твердофазных окислительно-восстановительных реакций фторированных УНТ зависит главным образом от комбинации двух факторов: электроотрицательности элемента 15–17-й групп и термодинамической устойчивости образующегося фторида металла. Этим объясняются мягкие условия реакций в случае галогенидов и сульфида лития, а также фосфида алюминия: реагенты включают менее электроотрицательный элемент и образуются чрезвычайно устойчивые фториды LiF и AlF₃.

Фторированные нанотрубки состава C₂F были также испытаны как потенциальные материалы для катодов литиевых аккумуляторов,¹⁶⁶ в частности изучались разрядные характеристики с учетом твердофазной окислительно-восстановительной реакции



Оказалось, что такие аккумуляторы обеспечивают значительно более высокое напряжение по сравнению с фторграфитовыми литиевыми аккумуляторами, широко применяемыми в различных устройствах. Хотя разряда литиевых аккумуляторов с электродами из F-ОСУНТ происходит быстрее, чем аккумуляторов с фторграфитовыми электродами (что согласуется с меньшим содержанием фтора и более слабыми связями C–F во фторированных нанотрубках), способность генерировать более высокую мощность может быть существенна для ряда областей применения.

VI. Заключение

Представленный в обзоре материал наглядно демонстрирует, что за последние 10–15 лет фторирование стало важным и эффективным методом функционализации УНТ, применяемым в химии углеродных нанотрубок, материаловедении и нанотехнологиях. Атомы фтора, присоединенные к стенкам УНТ, предотвращают их агрегацию в пучки благодаря возникающему отталкиванию F...F. Атомы фтора обеспечивают также диспергируемость и растворимость нанотрубок в органических растворителях, причем лучшая растворимость в спиртах и других полярных растворителях обусловлена как формированием водородных связей между протонами OH-групп и атомами F, так и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Растворимость фторированных нанотрубок, достаточно слабые связи C–F и активированные двойные связи C=C в стенках трубок обуславливают возможность химических реакций в растворах, включая реакции присоединения и замещения атомов фтора электроноизбыточными и нуклеофильными группами. Появление на стенках УНТ таких функциональных групп облегчает разрушение пучков трубок и позволяет диспергировать их в полимерах и керамиках, что крайне важно в производстве нанокompозитов. Таким образом, фторированные нанотрубки служат разносторонним предшественником для получения новых производных УНТ, которые, в свою очередь, могут использоваться в качестве компонентов новых наноматериалов. Следует подчеркнуть, что электрические, оптические и спектральные характеристики производных нанотрубок с ковалентно присоединенными группами на поверхности стенок существенно отличаются от таковых для «голых» трубок. Разработанные химические методы разрезания однослойных УНТ на фрагменты длиной 20–200 нм, включающие частичное фторирование и пиролиз ОСУНТ, открывают дополнительные возможности в плане функционализации нанотрубок, а также позволяют изучать свойства УНТ,

напрямую зависящие от их длины. Разнообразные возможности применения фторированных трубок и других производных УНТ, например в нанокompозитах, нанoeлектрических устройствах, наносистемах доставки лекарств, смазках и сенсорах, становятся очевидны уже в настоящее время в результате продолжающихся активных исследований в этой междисциплинарной области науки.

Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. S.Iijima, T.Ichihashi. *Nature (London)*, **363**, 603 (1993)
3. D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.de Vries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez, R.Beyers. *Nature (London)*, **363**, 605 (1993)
4. M.Endo, K.Takeuchi, S.Igarashi, K.Kobori, M.Shiraishi, H.W.Kroto. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1841 (1993)
5. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996
6. R.Saito, M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998
7. T.W.Odom, J.-L.Huang, P.Kim, C.M.Lieber. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2794 (2000)
8. C.N.R.Rao, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath. *ChemPhysChem*, **2**, 78 (2001)
9. R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, W.A.de Heer. *Science*, **297**, 787 (2002)
10. M.Meyyappan. *Carbon Nanotube Science and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005
11. J.N.Coleman, U.Khan, Y.K.Gun'ko. *Adv. Mater.*, **18**, 689 (2006)
12. D.McIntosh, V.N.Khabashesku, E.V.Barrera. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1592 (2007)
13. J.Zhu, H.Peng, F.Rodriguez-Macias, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku, A.Imam, K.Lozano, E.V.Barrera. *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 643 (2004)
14. M.L.Shofner, V.N.Khabashesku, E.V.Barrera. *Chem. Mater.*, **18**, 906 (2006)
15. D.McIntosh, V.N.Khabashesku, E.V.Barrera. *Chem. Mater.*, **18**, 4561 (2006)
16. J.Zhu, A.Imam, R.Crane, K.Lozano, V.N.Khabashesku, E.V.Barrera. *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1509 (2007)
17. P.-C.Ma, N.A.Siddiqui, G.Marom, J.-K.Kim. *Composites, Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **41**, 1345 (2010)
18. R.J.Chen, S.Bangsaruntip, K.A.Drouvalakis, N.W.S.Kam, M.Shim, Y.Li, W.Kim, P.J.Utz, H.Dai. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100**, 4984 (2003)
19. B.Vigolo, A.Pénicaud, C.Coulon, C.Sauder, R.Pailler, C.Journet, P.Bernier, P.Poulin. *Science*, **290**, 1331 (2000)
20. M.J.O'Connell, P.Boul, L.M.Ericson, C.B.Huffman, Y.Huang, E.Haroz, C.Kuper, J.Tour, K.D.Ausman, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 265 (2001)
21. A.Star, J.F.Stoddart, D.Steuerman, M.Diehl, A.Boukai, E.W.Wong, X.Yang, S.-W.Chung, H.Choi, J.R.Heath. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1721 (2001)
22. A.B.Dalton, C.Stephan, J.N.Coleman, B.McCarthy, P.M.Ajayan, S.Lefrant, P.Bernier, W.J.Blau, H.J.Byrne. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10012 (2000)
23. R.J.Chen, Y.Zhang, D.Wang, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3838 (2001)
24. A.Carrillo, J.A.Swartz, J.M.Gamba, R.S.Kane, N.Chakrapani, B.Wei, P.M.Ajayan. *Nano Lett.*, **3**, 1437 (2003)
25. D.Nepal, K.E.Geckeler. In *Interactions of Carbon Nanotubes with Biomolecules: Advances and Challenges in Advanced Nanomaterials. Vol. 2.* (Eds K.E.Geckeler, H.Nishide). Wiley-VCH, Weinheim, 2010. P. 715
26. J.L.Bahr, J.M.Tour. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1952 (2002)
27. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001) [*Rus. Chem. Rev.*, **70**, 827 (2001)]

28. A.Hirsch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1853 (2002)
29. V.N.Khabashesku, W.E.Billups, J.L.Margrave. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1087 (2002)
30. V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 1.* (Ed. H.S.Nalwa). American Scientific Publ., Stevenson Ranch, CA, 2004. P. 849
31. A.Hirsch, O.Vostrowsky. *Top. Curr. Chem.*, **245**, 193 (2005)
32. S.Banerjee, T.Hemraj-Benny, S.S.Wong. *Adv. Mater.*, **17**, 17 (2005)
33. V.N.Khabashesku, J.L.Margrave, E.V.Barrera. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 859 (2005)
34. V.N.Khabashesku, M.X.Pulikkathara. *Mendeleev Commun.*, **61** (2006)
35. A.Krueger, M.Monthieux. In *Strained Hydrocarbons.* (Ed. H.Dodziuk). Wiley-VCH, Weinheim, 2009. P. 335
36. V.Mittal. In *Advances in Surface Functionalization of Carbon Nanotubes in Polymer Nanocomposites.* (Ed. V.Mittal). Nova Science, Hauppauge, NY, 2009. P. 153
37. Y.Zhang, Y.Bai, B.Yan. *Drug Discov. Today*, **15**, 428 (2010)
38. E.Vazquez, M.Prato. *Pure Appl. Chem.*, **82**, 853 (2010)
39. G.Ciofani, V.Raffa. *Mini-Rev. Med. Chem.*, **9**, 1251 (2009)
40. L.Meng, C.Fu, Q.Lu. *Prog. Nat. Sci.*, **19**, 801 (2009)
41. S.Singh, P.Kruse. *Int. J. Nanotechnol.*, **5**, 900 (2008)
42. J.Yan, H.Zhou, P.Yu, L.Su, L.Mao. *Adv. Mater.*, **20**, 2899 (2008)
43. A.M.Herrero, M.Prato. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **483**, 21 (2008)
44. C.Lynam, A.I.Minett, S.E.Habas, S.Gambhir, D.L.Officer, G.G.Wallace. *Int. J. Nanotechnol.*, **5**, 331 (2008)
45. A.Hirsch, O.Vostrowsky. In *Functional Organic Material.* (Eds T.J.Mueller, J.J.Thomas, U.H.F.Bunz). Wiley-VCH, Weinheim, 2007. P. 3
46. C.M.Homenick, G.Lawson, A.Adrinov. *Polym. Rev.*, **47**, 265 (2007)
47. D.Cui. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 1298 (2007)
48. S.Campidelli, C.Klumpp, A.Bianco, D.M.Guldi, M.Prato. *J. Phys. Org. Chem.*, **19**, 531 (2006)
49. F.Mercuri, A.Sgamellotti. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 785 (2007)
50. K.Teker, R.Sirdeshmukh, K.Sivakumar, S.Lu, E.Wickstrom, H.-N.Wang, T.Vo-Dinh, B.Panchapakesan. *NanoBioTechnology*, **1**, 171 (2005)
51. M.Burghard. *Small*, **1**, 1148 (2005)
52. T.Nakajima. *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials.* Marcel Dekker, New York, 1995
53. E.T.Mickelson, C.B.Huffman, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998)
54. A.Thess, R.Lee, P.Nikolaev, H.Dai, P.Petit, J.Robert, C.Xu, Y.H.Lee, S.G.Kim, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, G.E.Scuseria, D.Tománek, J.E.Fischer, R.E.Smalley. *Science*, **273**, 483 (1996)
55. J.Liu, A.G.Rinzler, H.Dai, J.H.Hafner, R.K.Bradley, P.J.Boul, A.Lu, T.Iverson, K.Shelimov, C.B.Huffman, F.Rodriguez-Macias, Y.-S.Shon, T.R.Lee, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **280**, 1253 (1998)
56. P.Nikolaev, M.J.Bronikowski, R.K.Bradley, F.Rohmund, D.T.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999)
57. M.J.Bronikowski, P.A.Willis, D.T.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **19**, 1800 (2001)
58. Y.S.Park, K.S.Kim, K.J.Jeong, W.S.Kim, J.M.Moon, K.H.An, D.J.Bae, Y.S.Lee, G.-S.Park, Y.H.Lee. *Synth. Met.*, **126**, 245 (2002)
59. R.J.Lagow, R.B.Badachhpe, J.L.Wood, J.L.Margrave. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1268 (1974)
60. E.T.Mickelson. Ph.D.Thesis in Chemistry. Rice University, Houston, TX, USA, 1999
61. I.W.Chiang. Ph.D.Thesis in Chemistry. Rice University, Houston, TX, USA, 2001
62. N.G.Lebedev, I.V.Zaporotskova, L.A.Chernozatonskii. *Int. J. Quantum Chem.*, **96**, 142 (2004)
63. P.R.Marcoux, J.Schreiber, P.Batali, S.Lefrant, J.Renouard, G.Jacob, D.Albertini, J.-Y.Mévellec. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2278 (2002)
64. P.E.Pehrsson, W.Zhao, J.W.Baldwin, C.Song, J.Liu, S.Kooi, B.Zheng. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5690 (2003)
65. S.Kawasaki, K.Komatsu, F.Okino, H.Touhara, H.Kataura. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1769 (2004)
66. Z.Gu, H.Peng, R.H.Hauge, R.E.Smalley, J.L.Margrave. *Nano Lett.*, **2**, 1009 (2002)
67. L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, T.A.Duda, E.D.Obratsova, A.L.Chuvilin, E.M.Pazhetnov, A.I.Boronin, U.Dettlaff-Weglikowska. In *Nanoengineered Nanofibrous Materials. (NATO Sci. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 169).* (Eds S.Guceri, Y.G.Gogotsi, V.Kuznetsov). Springer-Verlag, New York, 2004. P. 145
68. Yu.V.Lavskaya, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, N.F.Yudanov, D.V.Vyalikh, A.Fonseca. *Carbon*, **47**, 1629 (2009)
69. R.L.Vander Wal, K.Miyoshi, K.W.Street, A.J.Tomasek, H.Peng, Y.Liu, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku. *Wear*, **259**, 738 (2005)
70. L.B.Aleman, L.Zhang, L.Zeng, C.L.Edwards, A.R.Barron. *Chem. Mater.*, **19**, 735 (2007)
71. K.H.An, J.G.Heo, K.G.Jeon, D.J.Bae, C.Jo, C.W.Yang, C.-Y.Park, Y.H.Lee, Y.S.Lee, Y.S.Chung. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4235 (2002)
72. Y.S.Lee, T.H.Cho, B.K.Lee, J.S.Rho, K.H.An, Y.H.Lee. *J. Fluorine Chem.*, **120**, 99 (2003)
73. A.P.Dementjev, A.V.Eletsii, K.I.Maslakov, E.G.Rakov, V.F.Sukhoverhov, A.V.Naumkin. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **14**, 287 (2006)
74. A.В.Крестинин, А.П.Харитонов, Ю.М.Шульга, О.М.Жигалина, Е.И.Кнерельман, М.Дубоис, М.М.Бржезинская, А.С.Виноградов, А.Б.Преображенский, Г.И.Зверева, М.Б.Кислов, В.М.Мартыненко, И.И.Коробов, Г.И.Давыдова, В.Г.Жигалина, Н.А.Киселев. *Рос. нанотехнол.*, **4**, 115 (2009)
75. C.-M.Yang, K.H.An, J.S.Park, K.A.Park, S.C.Lim, S.-H.Cho, Y.S.Lee, W.Park, C.Y.Park, Y.H.Lee. *Phys. Rev. B*, **73**, 075419 (2006)
76. W.I.Choi, S.Park, T.-E.Kim, N.Park, K.-R.Lee, Y.H.Lee, J.Ihm, S.Han. *Nanotechnology*, **17**, 5862 (2006)
77. B.N.Khare, P.Wilite, M.Meyyappan. *Nanotechnology*, **15**, 1650 (2004)
78. N.O.V.Plank, G.A.Forrest, R.Cheung, A.J.Alexander. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22096 (2005)
79. N.O.V.Plank, L.Jiang, R.Cheung. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2426 (2003)
80. L.Valentini, I.Armentano, F.Mengoni, D.Puglia, G.Pennelli, J.M.Kenny. *J. Appl. Phys.*, **97**, 114320 (2005)
81. L.Valentini, D.Puglia, I.Armentano, J.M.Kenny. *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 385 (2005)
82. L.Valentini, J.Macan, I.Armentano, F.Mengoni, J.M.Kenny. *Carbon*, **44**, 2196 (2006)
83. K.Shoda, H.Kohno, Y.Kobayashi, D.Takagi, S.Takeda. *J. Appl. Phys.*, **104**, 113529 (2008)
84. H.Muramatsu, Y.A.Kim, T.Hayashi, M.Endo, A.Yonemoto, H.Arikai, F.Okino, H.Touhara. *Chem. Commun.*, 2002 (2005)
85. S.Bandow, M.Takizawa, K.Hirahara, M.Yudasaka, I.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 48 (2001)
86. M.Endo, T.Hayashi, H.Muramatsu, Y.A.Kim, H.Terrones, M.Terrones, M.S.Dresselhaus. *Nano Lett.*, **4**, 1451 (2004)
87. Y.A.Kim, H.Muramatsu, T.Hayashi, M.Endo, M.Terrones, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 87 (2004)
88. L.G.Bulusheva, P.N.Gevko, A.V.Okotrub, Yu.V.Lavskaya, N.F.Yudanov, L.I.Yudanov, O.G.Abrsimov, E.M.Pazhetnov, A.I.Boronin, E.Flahaut. *Chem. Mater.*, **18**, 4967 (2006)

89. P.N.Gevko, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, N.F.Yudanov, I.V.Yushina, K.A.Grachev, A.M.Pugachev, N.V.Surovtsev, E.Flahaut. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **14**, 233 (2006)
90. Y.Hattori, Y.Watanabe, S.Kawasaki, F.Okino, H.Touhara, B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita. In *The International Symposium on Carbon Science and Technology for New Carbons. (Extended Abstracts of Reports)*. Tokyo, 1998. P. 180
91. A.Hamwi, H.Alvergnat, S.Bonnamy, F.Béguin. *Carbon*, **35**, 723 (1997)
92. A.V.Okotrub, N.F.Yudanov, A.L.Chuvilin, I.P.Asanov, Yu.V.Shubin, L.G.Bulusheva, A.V.Gusel'nikov, I.S.Fyodorov. *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 231 (2000)
93. N.F.Yudanov, A.V.Okotrub, Yu.V.Shubin, L.I.Yudanova, L.G.Bulusheva, A.L.Chuvilin, J.-M.Bonard. *Chem. Mater.*, **14**, 1472 (2002)
94. Yu.M.Shul'ga, V.E.Muradyan, V.M.Martynenko, B.P.Tarasov, N.V.Polyakova. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **14**, 243 (2006)
95. О.М.Саламов, Ф.А.Аббасова, П.Ф.Рзаев. *Альт. энергетика и экология*, (10), 30 (2006)
96. J.S.Im, I.J.Park, S.J.In, T.Kim, Y.-S.Lee. *J. Fluorine Chem.*, **130**, 1111 (2009)
97. J.-M.Lee, S.J.Kim, J.W.Kim, P.H.Kang, Y.C.Nho, Y.-S.Lee. *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 66 (2009)
98. T.Hayashi, M.Terrones, C.Scheu, Y.A.Kim, M.Rühle, T.Nakajima, M.Endo. *Nano Lett.*, **2**, 491 (2002)
99. F.Chamssedine, D.Claves. *Chem. Phys. Lett.*, **454**, 252 (2008)
100. J.S.Im, S.C.Kang, B.C.Bai, T.-S.Bae, S.J.In, E.Jeong, S.-H.Lee, Y.-S.Lee. *Carbon*, **49**, 2235 (2011)
101. E.Unger, M.Liebau, G.S.Duesberg, A.P.Graham, F.Kreupl, R.Seidel, W.Hoenlein. *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 280 (2004)
102. Y.C.Hong, H.S.Uhm. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 244101 (2006)
103. Y.C.Hong, D.H.Shin, H.S.Uhm. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 5025 (2007)
104. S.Park, D.Srivastava, K.Cho. *Nano Lett.*, **3**, 1273 (2003)
105. K.F.Kelly, I.W.Chiang, E.T.Mickelson, R.H.Hauge, J.L.Margrave, X.Wang, G.E.Scuseria, C.Radloff, N.J.Halas. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 445 (1999)
106. Н.Н.Бреславская, П.Н.Дьячков. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1830 (2000)
107. G.Seifert, T.Köhler, T.Frauenheim. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1313 (2000)
108. K.N.Kudin, H.F.Bettinger, G.E.Scuseria. *Phys. Rev. B*, **63**, 045413 (2001)
109. G.Van Lier, C.P.Ewels, F.Zuliani, A.De Vita, J.-C.Charlier. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6153 (2005)
110. C.P.Ewels, G.Van Lier, J.-C.Charlier, M.I.Heggie, P.R.Briddon. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 216103 (2006)
111. Y.-Q.Wang, P.M.A.Sherwood. *Chem. Mater.*, **16**, 5427 (2004)
112. N.Ranjan, G.Seifert. *Phys. Rev. B*, **73**, 153408 (2006)
113. E.T.Mickelson, I.W.Chiang, J.L.Zimmerman, P.J.Boul, J.Lozano, J.Liu, R.E.Smalley, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4318 (1999)
114. J.D.Dunitz, R.Taylor. *Chem. – Eur. J.*, **3**, 89 (1997)
115. H.F.Bettinger. *ChemPhysChem*, **6**, 1169 (2005)
116. H.F.Bettinger, K.N.Kudin, G.E.Scuseria. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12849 (2001)
117. Р.Тэйлор. *Изв. АН. Сер. хим.*, 852 (1998)
118. R.K.Saini, I.W.Chiang, H.Peng, R.E.Smalley, W.E.Billups, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3617 (2003)
119. P.J.Boul, J.Liu, E.T.Mickelson, C.B.Huffman, L.M.Ericson, I.W.Chiang, K.A.Smith, D.T.Colbert, R.H.Hauge, J.L.Margrave, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 367 (1999)
120. I.Tonks, B.McClain, Z.Gu, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. In *The Rice Quantum Institute Fifteenth Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2001. P. 19
121. I.Tonks, D.Edman, Z.Gu, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. In *The Rice Quantum Institute Seventeenth Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2003. P. 18
122. L.Zhang, V.U.Kiny, H.Peng, J.Zhu, R.F.M.Lobo, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku. *Chem. Mater.*, **16**, 2055 (2004)
123. US Appl. 20100317820 (2008)
124. O.V.Kuznetsov, R.F.M.Lobo, V.N.Khabashesku. In *The Rice Quantum Institute 21st Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2007. P. 2
125. О.В.Кузнецов, М.Х.Пуликкатара, Р.Ф.М.Лобо, В.Н.Хабашеску. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1462 (2010)
126. A.Y.Huang, I.W.Chiang, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. In *The Rice Quantum Institute Fifteenth Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2001. P. 18
127. J.L.Stevens, A.Y.Huang, H.Peng, I.W.Chiang, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. *Nano Lett.*, **3**, 331 (2003)
128. J.L.Stevens, V.Kiny, A.Y.Huang, I.W.Chiang, G.A.Derrien, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. *Proc. NanoTech.*, **3**, 169 (2003)
129. Int. Pat. 200660171874 (2006)
130. J.Zhu, J.Kim, H.Peng, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku, E.V.Barrera. *Nano Lett.*, **3**, 1107 (2003)
131. D.C.Davis, J.W.Wilkerson, J.Zhu, D.O.O.Ayewah. *Compos. Struct.*, **92**, 2653 (2010)
132. V.N.Khabashesku, M.X.Pulikkathara, O.V.Kuznetsov. In *The 44th Annual Technical Meeting, Society of Engineering Science. (Abstracts of Reports)*. College Station, TX, 2007
133. H.Peng, P.Reverdy, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. In *The Rice Quantum Institute Seventeenth Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2003. P. 17
134. Int. Appl. PCT/EP2005/001310
135. V.N.Khabashesku. In *Extending the Lifespan*. (Eds K.Sames, S.Sethe, A.Stolzing). LIT Verlag, Münster, 2005. P. 245
136. М.Х.Пуликкатара, В.Н.Хабашеску. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1035 (2008)
137. L.Zeng, L.Zhang, A.R.Barron. *Nano Lett.*, **5**, 2001 (2005)
138. L.Zhang, J.Zhang, N.Schmandt, J.Cratty, V.N.Khabashesku, K.F.Kelly, A.R.Barron. *Chem. Commun.*, 5429 (2005)
139. M.X.Pulikkathara, V.N.Khabashesku. In *The Rice Quantum Institute 20th Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2006. P. 4
140. M.X.Pulikkathara, V.N.Khabashesku. In *The 62nd Southwest Regional Meeting of American Chemical Society. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2006 (<http://acs.comfex.com/acs/swrm06/techprogram/p37002.HTM>)
141. M.X.Pulikkathara, O.V.Kuznetsov, V.N.Khabashesku. *Chem. Mater.*, **20**, 2685 (2008)
142. M.X.Pulikkathara. Ph.D.Thesis in Applied Physics. Rice University, Houston, TX, 2009
143. M.X.Pulikkathara, V.N.Khabashesku. In *The Rice Quantum Institute 19th Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2005. P. 8
144. M.X.Pulikkathara, V.N.Khabashesku. In *The III Spring Conference. The Associated Nanotechnology Congress Meeting. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2005. P. 81
145. US Appl. 20100234503 (2010)
146. A.Oki, L.Adams, V.Khabashesku, Y.Edigin, P.Biney, Z.Luo. *Mater. Lett.*, **62**, 918 (2008)
147. A.Oki, L.Adams, Z.Luo, E.Osayamen, P.Biney, V.Khabashesku. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1194 (2008)
148. M.D.Clark, L.S.Walker, V.G.Hadjiev, V.N.Khabashesku, E.L.Corrall, R.Krishnamoorti. *J. Am. Ceram. Soc.* (2011) (in the press); DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04707.x

149. V.U.Kini, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. In *The Rice Quantum Institute Sixteenth Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2002. P. 25
150. J.M.Ashcroft, K.B.Hartman, K.R.Kissell, Yu.Mackeyev, S.Pheasant, S.Young, P.A.W.Van der Heide, A.G.Mikos, L.J.Wilson. *Adv. Mater.*, **19**, 573 (2007)
151. H.Peng, P.Reverdy, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. *Chem. Commun.* 362 (2003)
152. H.Peng, L.B.Aleman, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15174 (2003)
153. P.J.Boul, K.Turner, J.Li, M.X.Pulikkathara, R.C.Dwivedi, E.D.Sosa, Y.Lu, O.V.Kuznetsov, P.Moloney, R.Wilkins, M.J.O'Rourke, V.N.Khabashesku, S.Arepalli, L.Yowell. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14467 (2009)
154. M.X.Pulikkathara, O.V.Kuznetsov, I.R.G.Peralta, X.Wei, V.N.Khabashesku. *Nanotechnology*, **20**, 195602 (2009)
155. L.Zhang, J.Yang, C.L.Edwards, L.B.Aleman, V.N.Khabashesku, A.R.Barron. *Chem. Commun.*, 3265 (2005)
156. Z.Gu, H.Peng, J.L.Zimmerman, I.W.Chiang, V.N.Khabashesku, R.H.Hauge, J.L.Margrave. In *The 223rd ACS National Meeting. Division of Fluorine Chemistry. (Abstracts and Papers)*. Orlando, FL, 2002. P. 12
157. I.W.Chiang, B.E.Brinson, A.Y.Huang, P.A.Willis, M.J.Bronikowski, J.L.Margrave, R.E.Smalley, R.H.Hauge. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8297 (2001)
158. H.F.Bettinger, H.Peng. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23218 (2005)
159. Z.Chen, Z.Gu, K.Ziegler, C.K.Chan, J.Shaver, R.H.Hauge, R.E.Smalley. In *Proceedings of NSTI Nanotech 2005. Anaheim, CA, 2005. Vol. 2.* (Eds M.Laudon, B.Romanowicz). Publ. Nanosci. Technol. Institute, Cambridge, MA, 2005. P. 147
160. L.G.Bulusheva, Yu.V.Fedoseeva, A.V.Okotrub, E.Flahaut, I.P.Asanov, V.O.Koroteev, A.Yaya, C.P.Ewels, A.L.Chuvilin, A.Felten, G.Van Lier, D.V.Vyalikh. *Chem. Mater.*, **22**, 4197 (2010)
161. Yu.V.Fedoseeva, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, D.V.Vyalikh, A.Fonseca. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **18**, 595 (2010)
162. Yu.V.Fedoseeva, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, D.V.Vyalikh, A.Fonseca. *J. Chem. Phys.*, **133**, 224706 (2010)
163. V.K.Rangari, M.Yousuf, S.Jeelani, M.X.Pulikkathara, V.N.Khabashesku. *Nanotechnology*, **19**, 245703 (2008)
164. R.Shukla, B.McClain, I.W.Chiang, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. In *The Rice Quantum Institute Fifteenth Annual Summer Research Colloquium. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2001. P. 19
165. H.Peng, Z.Gu, Y.Liu, I.W.Chiang, R.E.Smalley, R.H.Hauge, V.N.Khabashesku, J.L.Margrave. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 87 (2003)
166. H.Peng, Z.Gu, J.Yang, J.L.Zimmerman, P.A.Willis, M.J.Bronikowski, R.E.Smalley, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *Nano Lett.*, **1**, 625 (2001)

COVALENT FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF FLUORINATED DERIVATIVES

V.N.Khabashesku

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Houston
4800, Blvd. Calhoun, 77204 Houston, TX, USA, Fax +1(713)743-4323*

Chemical methods for preparation of fluorinated carbon nanotubes and their functional derivatives published over the last 10–15 years are considered in detail and critically analyzed. Fluorinated carbon nanotube derivatives represent a new family of nanoscale fluorocarbon materials promising for the use in nanocomposites, sensors, nanoelectronic devices, nanoengineered drug delivery systems and lubricants. Bibliography — 166 references.

Received 8th June 2011