

На правах рукописи

Найферт

Найферт Сергей Александрович

**СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА БУТАДИИНОВЫХ
И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Челябинск – 2023

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: Жеребцов Дмитрий Анатольевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

Кривошапкин Павел Васильевич, доктор химических наук, доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»;

Ведагин Алексей Анатольевич, доктор химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет».

Защита состоится 28 июня 2023 г. в 12-00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/nayfert-sergey-aleksandrovich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮурГУ, Ученый совет университета. Тел.: +7(351)2679123, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «__» апреля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Кроме хорошо известных аллотропных форм углерода: графит, алмаз, фуллериты, нанотрубки и стеклоуглерод, гипотетически предсказаны сотни новых его кристаллических форм.

Термолиз расплавов многих ароматических соединений приводит к образованию рентгеноаморфного углеродного остатка. Следует ожидать, что увеличение температуры плавления кристаллических полициклических ароматических соединений до 400-500 °С (происходящем, например, при увеличении числа циклов в молекуле) приведет к началу разложения (например, путем дегидроконденсации) такого соединения еще в твердом состоянии. Это могло бы привести к образованию углерода, сохраняющего в структуре основные черты структуры молекулярного кристалла исходного соединения. Перспективным способом получения подобных гипотетических форм углерода может стать термолиз кристаллических полициклических ароматических и бутадииновых (диацетиленовых) соединений.

Методы получения бутадииновых соединений включают такие реакции, как реакция Гляйзера, Кадио-Ходкевича, Соногаширы и другие. Их синтез был обусловлен тем, что бутадииновые соединения не доступны коммерчески.

Анализ структуры исходных соединений и продуктов их термолиза, а также выявление физико-химических особенностей процесса термолиза бутадииновых и ароматических соединений особенно важен для разработки способов получения новых кристаллических углеродных материалов.

Цель работы – синтез, установление структуры и определение особенностей термолиза бутадииновых и полициклических ароматических соединений как перспективных прекурсоров получения новых углеродных материалов.

Задачи работы:

1) получить монокристаллы и установить структуру некоторых полициклических ароматических соединений – четырёх-, шести- и восьмикольчатых хинонов;

2) синтезировать новые ацетиленовые и бутадиеновые производные ароматических соединений, получить их монокристаллы и установить их структуры;

3) исследовать особенности термического поведения полициклических ароматических и бутадиеновых соединений и провести физико-химическую характеристику продуктов их термолита;

4) определить факторы, влияющие на температуры и теплоты плавления и полимеризации полициклических ароматических и бутадиеновых соединений;

5) оценить возможности получения кристаллических аллотропных форм углерода из полициклических ароматических соединений.

Научная новизна:

1) Впервые установлены структуры трёх новых бутадиеновых и пяти полициклических ароматических соединений.

2) Впервые установлены закономерности термолита 21 соединения и уточнены особенности термического поведения 13 соединений. Определены особенности строения изученных соединений, влияющие на их температуры и теплоты плавления и полимеризации.

3) Впервые построена диаграмма состояния «2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинон – пирен».

Практическая значимость. Впервые установлены пять структур для трех промышленно важных полициклических ароматических соединений, применяющихся в качестве кубовых красителей. Получены сведения о процессах термолита 15 полициклических ароматических соединений, применяющихся как индикаторы и/или красители.

Методология и методы диссертационного исследования. Для получения монокристаллов исследуемых материалов применялись два метода: 1) сольвотермальный метод с различными растворителями в автоклаве или запаянной стеклянной ампуле; 2) метод сублимации в вакууме с применением запаянных стеклянных ампул.

В качестве объектов исследования выступали кристаллические полициклические ароматические соединения, а также синтезированные бутадиеновые и этинильные производные органических соединений.

Для большинства полученных соединений исследования выполнены с применением следующих методов анализа: энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, порошкового рентгенофазового анализа,

синхронного термического анализа, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ультрафиолетового и видимого диапазона, фотолюминесцентной спектроскопии, рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния), низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей и просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии, а также оптической микроскопии. Для соединений, размер и качество монокристаллов которых были достаточны, были проведены исследования с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции.

Положения выносимые на защиту:

- 1) синтез и установление структур ацетиленовых, бутадиеновых и полициклических соединений;
- 2) предложенные механизмы термического разложения полициклических и бутадиеновых ароматических соединений;
- 3) влияние скорости нагрева на термическое разложение ароматических соединений с высокой температурой плавления;
- 4) образование с высоким выходом аморфных углеродных материалов в результате термического разложения 34 этинильных, бутадиеновых и полициклических ароматических соединений;
- 5) пути получения кристаллических форм углерода из бутадиеновых производных полициклических ароматических соединений.

Достоверность полученных результатов и выводов, представленных в диссертационной работе, обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью полученных результатов. Полученные данные соответствуют имеющимся литературными и экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на двух конференциях: XII международная конференция по химии «Менделеев 2021», Санкт-Петербург, 2021 г.; X всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2021 г. Соискатель имеет 11 опубликованных работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, опубликовано 9 работ.

Личный вклад соискателя состоял в выполнении работ по синтезу и подбору оптимальных его условий, в проведении анализов и измерений,

обработке и интерпретации полученных результатов исследований различных характеристик образцов, подготовке докладов конференций и написании научных публикаций под руководством научного руководителя.

Финансирование. Диссертационное исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ №20-33-90094.

Структура и объём работы. Диссертационная работа содержит введение, 3 главы, заключение, список литературы и приложения. Общий объём текста диссертации составляет 159 страниц, включая 93 рисунка, 2 таблицы и библиографический список содержащий 132 наименования, а также 10 приложений.

Основное содержание работы

Во Введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы. Дана общая характеристика работы, включая теоретическую и практическую значимость, а также приведены основные положения, выносимые на защиту, указаны сведения об апробации и о финансировании работы.

Во первой главе приведён обзор литературы, посвящённый различным аллотропным формам углерода, в котором отражены как уже известные углеродные материалы, так и гипотетические формы углерода, рассчитанные методами квантовой химии. Также показаны возможные пути их экспериментального получения. Описаны различные методы получения этинильных и бутадиновых соединений и рассмотрены полимерные материалы на их основе. В заключении главы на основании анализа литературных данных сделаны выводы об актуальности дальнейших исследований в выбранной области.

Во второй главе описаны методы исследования и подходы, применяемые в работе, указаны использованные материалы, а также описаны методы синтеза этинильных и бутадиновых производных ароматических соединений. Эта глава состоит из трёх разделов.

В первом разделе описаны методы анализа исследованных соединений. Так, для большинства соединений методы анализа включали: синхронный термический анализ, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, порошковый рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию видимого диапазона света, фотолюминесцентную спектроскопию, рамановскую спектроскопию (спектроскопию

комбинационного рассеяния), низкотемпературную адсорбцию азота, просвечивающую электронную микроскопию. Для соединений, размер и качество монокристаллов которых были достаточны, были дополнительно проведены исследования с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции.

Во втором разделе описаны методы синтеза монокристаллов, полученные структуры и охарактеризованы свойства полициклических ароматических соединений.

В качестве полициклических ароматических соединений были использованы кубовые красители (хиноны). Их использование обосновано высоким отношением углерода к водороду в их составе, что в свою очередь обеспечивает при термолизе высокий выход углеродного материала. Также в полициклических хинонах благодаря наличию карбонильных групп образуются межмолекулярные водородные связи. Эти связи обеспечивают образование прочной кристаллической решетки. Из-за чего полициклические хиноны имеют низкую растворимость в большинстве растворителей, высокие теплоты и температуры плавления (выше 300 °C). При столь высоких температурах внутримолекулярные связи C–H (и в меньшей мере C=O) в заметной степени начинают разрушаться, при сохранении твердого состояния вещества в целом. Также в большинстве исследованных соединений содержатся атомы галогенов (в основном хлора или брома), которые при их отрыве от молекулы могут способствовать образованию новых связей между молекулами. Всё это может стать решающими факторами при превращении органического кристалла в углеродный материал.

Для всех кубовых красителей проводилась предварительная очистка. Она осуществлялась путём перевода их в водорастворимую фенолятную форму водным щелочным раствором дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Затем полученный раствор медленно окислялся на воздухе. Очищенные кубовые красители использовались для выращивания их монокристаллов двумя основными методами:

- 1) сольвотермальный метод – в автоклавах объёмом 40 мл. Температурный режим проведения экспериментов состоял в нагреве до 200 °C и охлаждении до 30 °C в течение 100 часов. Полученные кристаллы механически отделяли от нерастворившегося осадка красителя, промывали этанолом и просушивали на воздухе;

2) сублимация в вакууме в стеклянной ампуле. Температурный режим проведения эксперимента состоял из медленного нагрева до температуры начала сублимации образца и выдержки при данной температуре 4 суток.

Данными методами было получены монокристаллы и установлены структуры для 2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хинона, бисбензимидазо[2,1-b:2',1'-i]бензо[1mn][3,8]фенантролин-8,17-диона, 4,4'-диметил-6,6'-дихлортиоиндиго (рисунок 1). Такое взаимное расположение молекул в кристалле при термоллизе не приведет к образованию графита, даже если термоллиз будет проходить без плавления образца.

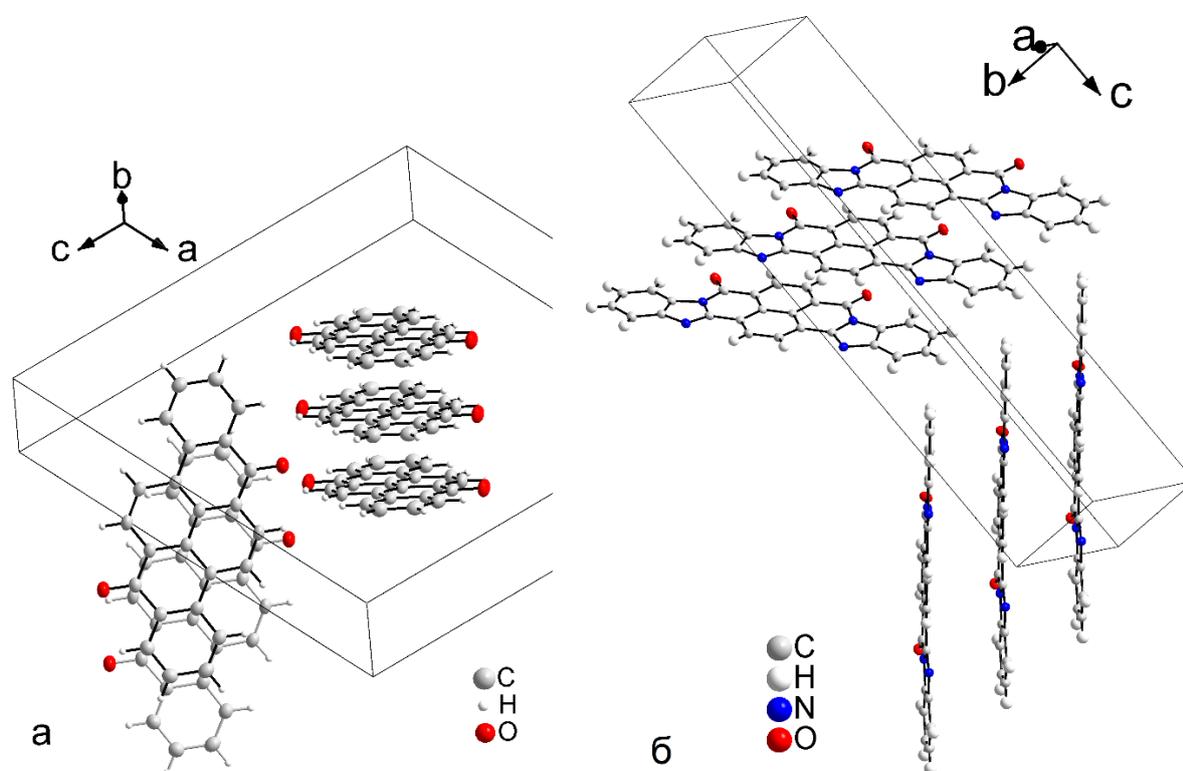


Рисунок 1 – Структуры 2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хинона (а) и бисбензимидазо[2,1-b:2',1'-i]бензо[1mn][3,8]фенантролин-8,17-диона (б).

Часть молекул опущены для ясности.

В третьем разделе описаны методы синтеза этинильных и бутадиеновых производных ароматических соединений, а также описаны структуры полученных монокристаллов как важных промежуточных соединений так и конечных продуктов реакции, неизвестных ранее.

Было исследовано получение этинильных производных с использованием в качестве исходных реагентов полициклические хиноны и бромпроизводные полициклических ароматических соединений, а в качестве синтона этинильной группы использовали (триметилсилил)ацетилен и (триизопропилсилил)ацетилен. Основными реакциями при синтезе бутадииновых производных в данной работе являлись реакции Соногаширы и Глязера. На Рисунке 2 представлены примеры схем синтеза этинильных и бутадииновых производных ароматических соединений. Аналогичные подходы были применены и к другим соединениям. На рисунке 3 представлены несколько примеров синтезированных в данной работе соединений.

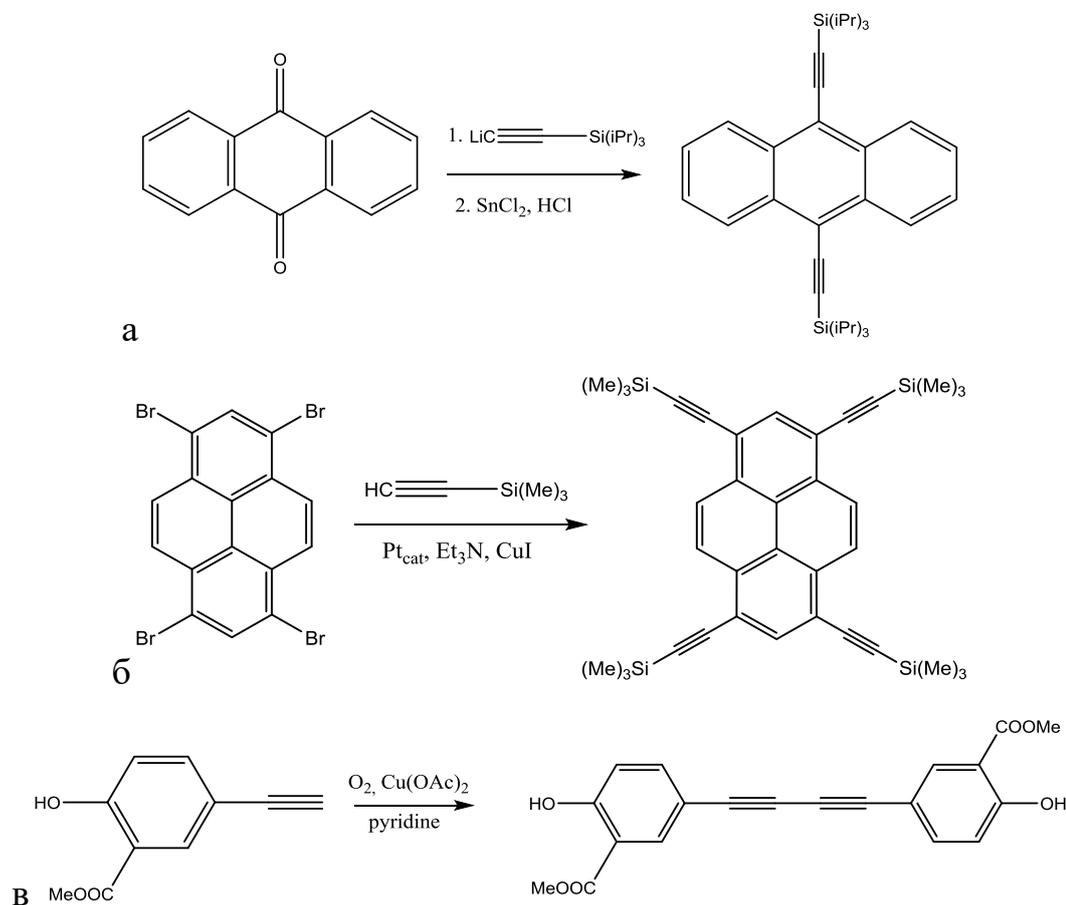


Рисунок 2 – Схема синтеза

9,10-бис((триизопропилсилил)этинил)антрацена (а), 1,3,6,8-тетракис((триметилсилил)этинил)пирена (б) и 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты) (в)

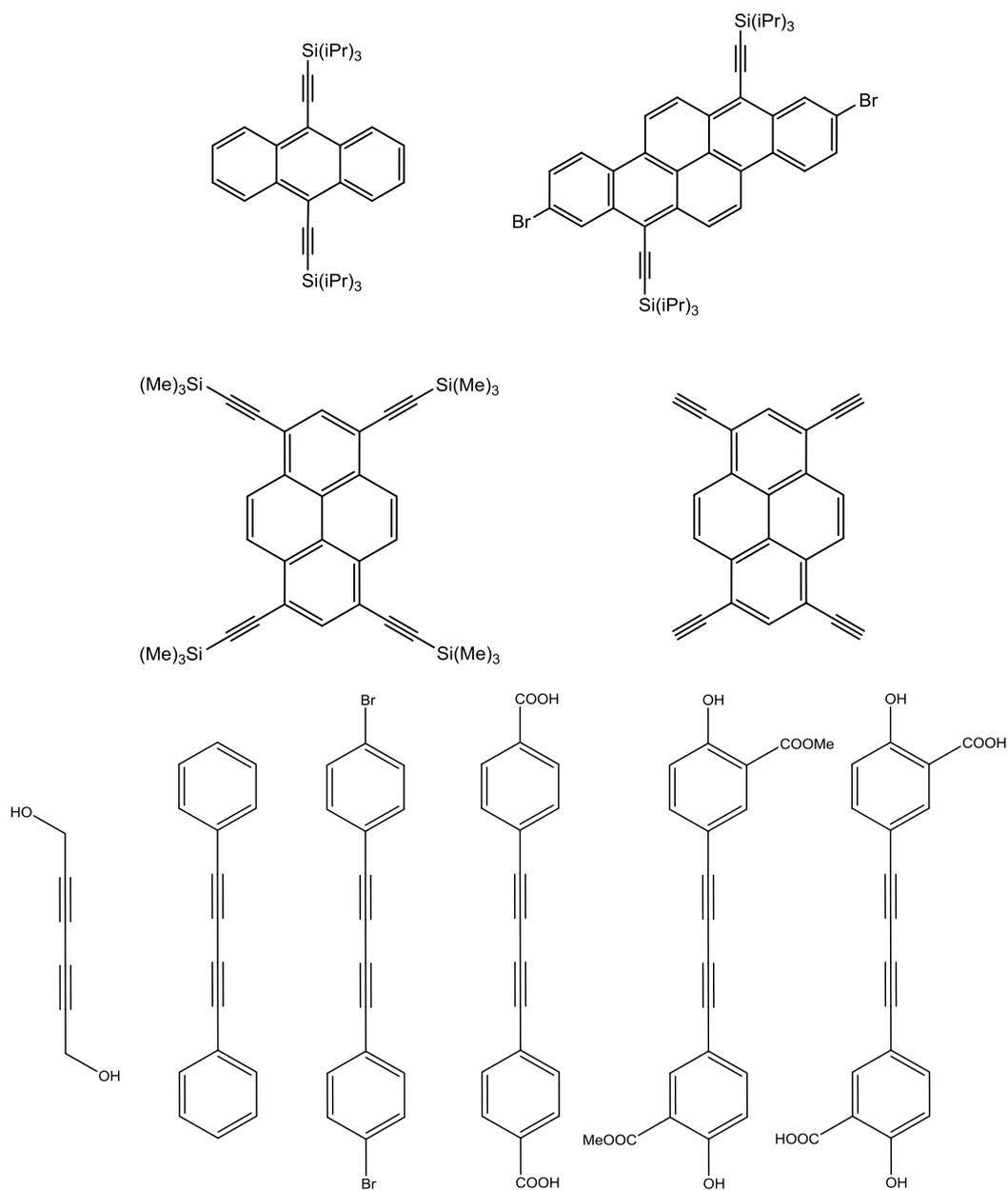


Рисунок 3 – Примеры синтезированных соединений, содержащих этильные и бутадиеновые группы.

В третьей главе рассматриваются и обсуждаются процессы термолита органических соединений. Глава содержит три раздела, в которых рассмотрен термолит и его особенности для полициклических ароматических соединений, этильных и бутадиеновых производных ароматических соединений.

В первом разделе рассмотрен термолиз 22 органических ароматических соединений с применением двух методов термолиза: нагревание в муфельной печи и в печи синхронного термоанализатора. По результатам термолиза в муфельной печи были выбраны наиболее перспективные соединения, которые далее более подробно изучались методом синхронного термического анализа. Для всех исследованных веществ наблюдалось формирование углеродного остатка, масса которого достигала 80% от массы исходного соединения.

Рентгенофазовый анализ продуктов термолиза почти во всех случаях подтвердил формирование только рентгеноаморфного углеродного остатка (рисунок 4). Тем не менее, для 4,10-дибромантантрона, нагретом в печи термоанализатора, можно различить слабый, но узкий рефлекс около $26,5^\circ 2\theta$, который можно отнести к графиту. Столь же слабый, но более широкий пик графита заметен и в образце дихлоризовиолантрона. В обоих случаях количество графита находится на грани обнаружения.

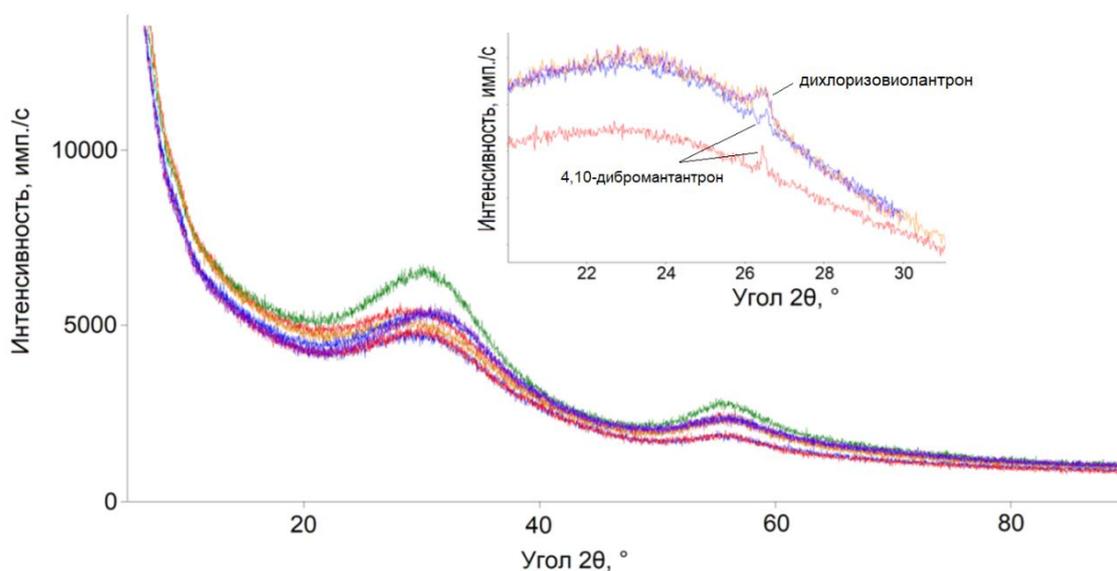


Рисунок 4 – Типичный вид дифрактограмм продуктов термолиза полициклических соединений. На врезке дифрактограммы 4,10-дибромантантрона и дихлоризовиолантрона

Исследования морфологии продуктов термолиза показали, что в ряде образцов сохраняется исходные размер, форма и упаковка кристаллов. На рисунке 5 представлены полые микрокристаллические сферы дихлоризовиолантрона (рисунок 5а) и игольчатые кристаллы фенилфлуорона (рисунок 5б). Для этих образцов сохранилась их исходная морфология, следовательно, термолиз проходил без плавления.

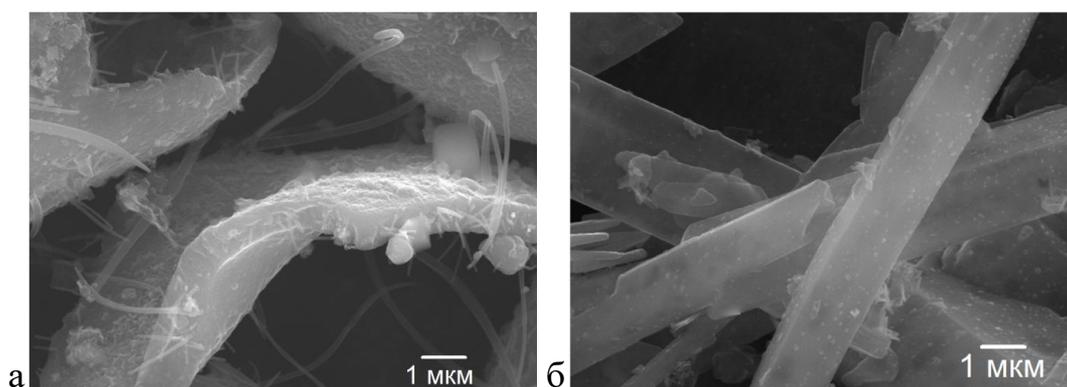


Рисунок 5 – Микрофотографии со СЭМ продуктов термолиза дихлоризовиолантрона (а) и фенилфлуорона (б)

При исследовании влияния скорости нагревания на механизм термолиза было выявлено, что снижение скорости с $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ существенно влияет как на механизм, так и на получаемый углеродный материал. Для метиленового голубого при таком снижении скорости нагревания механизм термолиза изменился от наличия плавления до его отсутствия.

Исследование морфологии также это подтвердило (рисунок б). На рисунке ба видно образование открытой пористости в виде овальных пор. Это возможно при вспенивании образца. На рисунке бб материал сохранил исходную морфологию в виде мелких игольчатых кристаллов. Такое поведение материала можно объяснить тем, что термолиз начинается на поверхности и медленно продвигается вглубь образца.

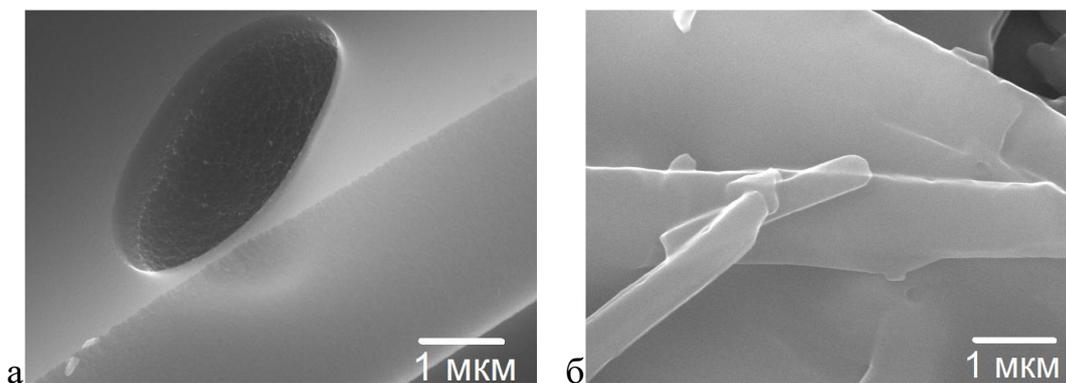


Рисунок 6 – Микрофотографии со СЭМ продуктов термоллиза метиленового голубого при скорости нагревания 10°С/мин (а) и 1°С/мин (б)

Также возможно и влияние на характер термоллиза скорости удаления образующихся молекул при термоллизе (воды, бензола и других молекул-осколков). Предположительно, если скорость удаления из образца таких молекул больше скорости их образования, то жидкая фаза не образуется и термоллиз проходит без плавления.

Для образцов, имеющих по данным электронной микроскопии развитую пористость после термоллиза, была исследована низкотемпературная адсорбция азотом. Рассчитанная методом ВЕТ удельная площадь поверхности составила: 35,5 м²/г для 4,10-дибромантантрона, 48,4 м²/г для фенилфлуорона и 28,3 м²/г для метиленового голубого.

Исследование термоллиза полициклических ароматических соединений удобнее рассмотреть на примере 4,10-дибромантантрона (рисунок 7). Термоллиз данного соединения включает несколько стадий потери массы, которые можно отнести к различным физико-химическим процессам.

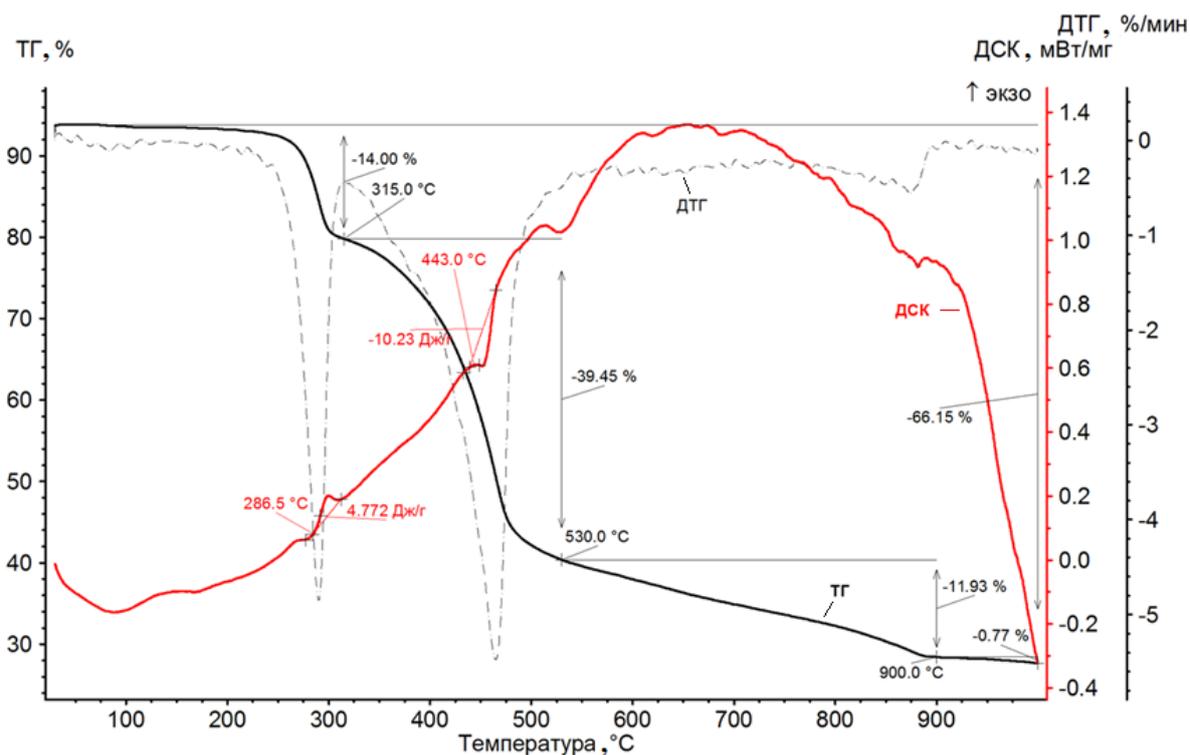


Рисунок 7 – Термоаналитические кривые 4,10-дибромантронна

На первом этапе, который находится в интервале температур от комнатной до 315 °С потеря массы образца составила 14% и связана она с сублимацией, что подтверждается рентгенофазовым анализом продукта термолитза после нагревания до 315 °С (рисунок 8). Как видно из рисунка 8, положения пиков образцов до термолитза (красная линия) и после (синяя линия) совпадают, что подтверждает неизменность фазового состава.

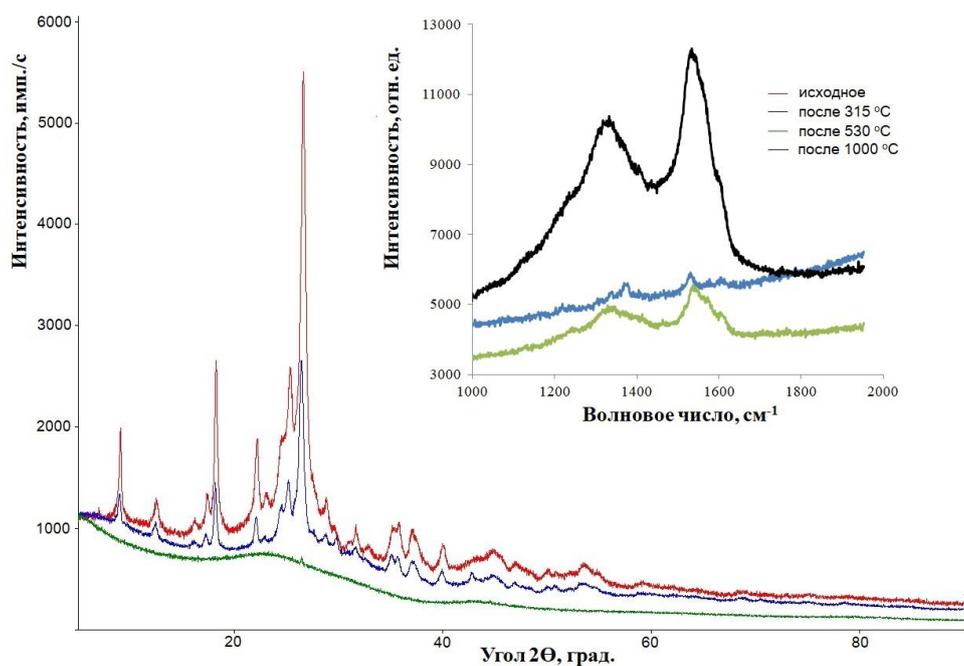


Рисунок 8 – Дифрактограммы 4,10-дибромантантрона до термолиза (красная линия), продукта после нагревания до 315 °С (синяя линия) и продукта после нагревания до 530 °С (зелёная линия). На врезке – КР спектры продуктов после нагревания

Второй этап находится в интервале температур 315...530 °С. Потеря массы на данном этапе составляет 39,5 масс.%. Такая большая потеря массы может быть связана с отщеплением бромоводорода. После введения поправки на сублимацию, эта величина составит $39,45 / (100 - 14,00) * 100\% = 45,87\%$. Теоретически для реакции (1) отщепление HBr приводит к потере 34,9 %.



Разница в 11%, скорее всего, связана с параллельным процессом сублимации исходного соединения, который ещё продолжался в начале этого этапа, а также с началом отщепления молекул H₂O, CO и CO₂. Рентгенофазовый анализ продукта термолиза показал, что именно на этом этапе разрушается кристаллическая структура и образец становится

аморфным. После этого этапа скорость потери массы уменьшается, а на четвертом этапе она практически становится нулевой.

На третьем этапе в интервале температур 530...900 °С потеря массы составила 11,9 масс.% или с поправкой на сублимацию $11,93\%/0,86=13,87\%$. Скорость потери массы замедляется на порядок. Теоретическая величина остатка углерода для реакции (2) с отщеплением CO, HBr и H₂ составляет 51,7 %.



На четвертом этапе потеря массы практически прекращается и составляет 0,8 масс.% в интервале температур 900...1000 °С. Суммарно общая потеря массы составляет 66,2 масс.%. А с учетом сублимации образца на первом этапе общая потеря массы, относящаяся к процессам образования углеродного материала, составляет $(66,15-14,00)/0,86=60,64$ масс.%. Разница между теоретической величиной и экспериментальной составила 8,9 масс.%, что говорит о более глубоком разрушении молекулы и отщеплении более крупных углеводородных радикалов.

Общей особенностью, которую можно выделить для большинства исследованных образцов, является наличие сублимации. Это явление наблюдалось как для образцов, претерпевающих термолиз без плавления, так и с плавлением. Для образцов, которые плавятся, сублимация происходит на 20...100 °С ниже точки плавления. Это можно заметить по потере массы на кривой ТГ. Потеря массы образцов постепенно ускоряется по мере приближения к точке начала плавления. Выше точки плавления процесс испарения массы ускоряется, что можно наблюдать на кривой ТГ и ДТГ в виде снижения массы и увеличения скорости убыли массы. Процессы разложения также вносят свой вклад в изменение массы, но это

обычно выглядит как отдельная ступень, которая идет следующей за пиком плавления или сублимации.

Во втором разделе рассмотрены особенности термолиза шести бутадиеновых ароматических соединений.

Особенностью термолиза всех бутадиеновых соединений является их полимеризация. Она может проходить как в расплаве, так и в твердом кристалле, но 1,4-полимеризация проходит только при определенных условиях взаимного расположения молекул.

Термический анализ 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты) показал наличие только одного термического эффекта, при этом полимеризация образца проходит без плавления (рисунок 9). На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии отчетливо виден экзотермический пик, начинающийся при 319,9 °С и имеющий максимум при 326,9 °С. С помощью кривой дифференциальной термогравиметрии можно выделить два этапа потери массы. Первому этапу соответствует интервал температур 25...365 °С. На этом этапе потеря массы в 18,13% связана с частичной сублимацией образца.

В интервале температур 275...365 °С параллельно с сублимацией проходит процесс полимеризации, с которым связано выделение тепла. Потеря массы обусловлена испарением мономера, а также, возможно, частичным отщеплением карбоксильных групп.

Затем, в интервале температур 365...1000 °С происходит основная потеря массы. Скорость потери массы, описываемая кривой ДТГ, максимальна около 500 °С и монотонно убывает до 1000 °С. Исправленная потеря массы с учетом испарения 18,13 масс. % образца на первом этапе составляет 41,02 масс. %. Ожидаемая потеря массы для реакции (3) составляет 40,4 масс. %, в хорошем согласии с экспериментом.



Это означает, что все атомы углерода, входящие в ароматическое кольцо и диацетиленовую группу, полностью переходят в твердый углеродный продукт.

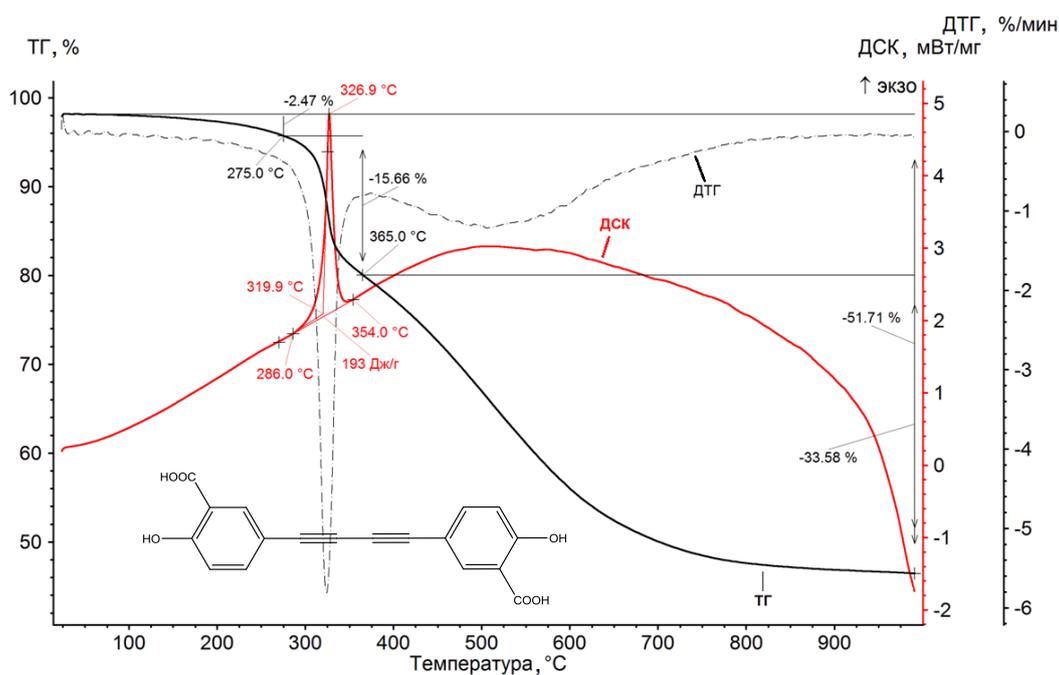


Рисунок 9 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксибензойной кислоты).

Анализ морфологии исходного соединения и продукта его термолитического разложения показал небольшие отличия в форме (рисунок 10 а,б). Кристаллы исходного соединения имеют форму иголок длиной 30-50 мкм и толщиной 2-5 мкм. Частицы после термолитического разложения сохранили форму иголок. Исследования образца методом просвечивающей электронной микроскопии после термолитического разложения показали образование углеродных оболочек на поверхности кристаллов (рисунок 10 в,г).

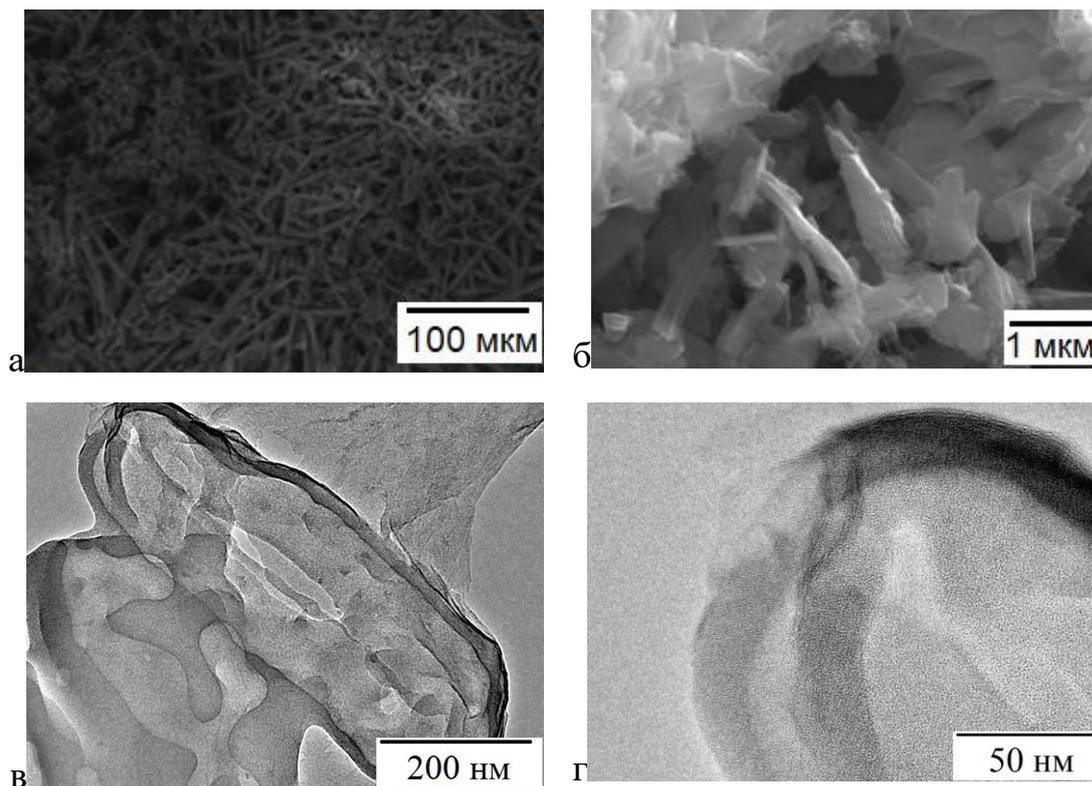


Рисунок 10 – Микрофотография со СЭМ (а,б) и ПЭМ (в,г) 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксибензойной кислоты) до термолиза (а) и после (б,в,г).

От углеродного материала, полученного при термолизе без плавления, можно было ожидать сохранение упорядоченной структуры, родственной с кристаллической структурой исходного соединения. Однако рентгенофазовый анализ подтвердил образование только аморфной фазы как после полимеризации (нагревание до 360 °С), так и после нагревания до 1000 °С. Также образование аморфной фазы согласуется с Рамановскими спектрами продуктов термолиза (рисунок 11). Спектры образцов, нагретых до температур 360 и 1000 °С, похожи между собой.

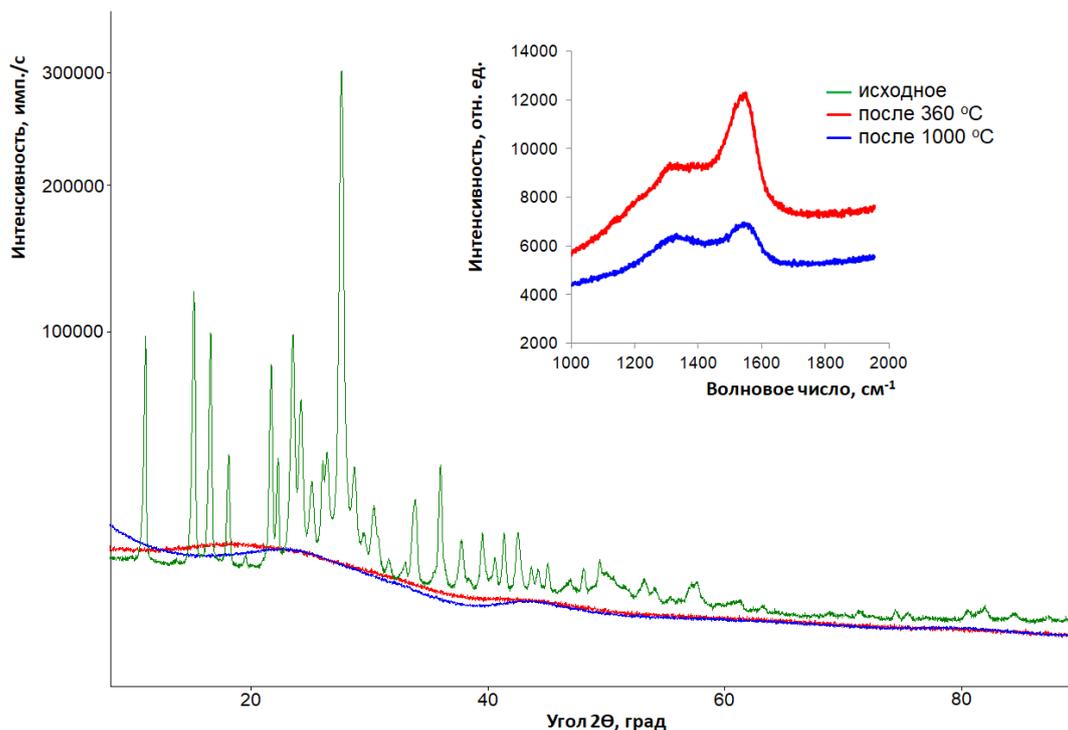


Рисунок 11 – Дифрактограммы 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксибензойной кислоты) и продуктов её термолиза.

На врезке – КР спектр продуктов термолиза.

В третьем разделе рассмотрены особенности термолиза трех этинильных производных полициклических ароматических соединений. Их поведение близко к таковому для бутадииновых соединений. Полученные углеродные материалы также являются рентгеноаморфными.

Таким образом, можно выделить несколько закономерностей механизма термолиза бутадииновых и этинильных соединений.

1) С ростом числа гидроксильных и карбоксильных групп в молекуле растет число водородных связей в кристалле. С другой стороны, с введением атомов брома появляются галогенные связи. В результате, с увеличением молекулярной массы увеличивается их температура плавления.

2) На температуру полимеризации расплавленных соединений влияет прежде всего стерическая заслоненность тройных связей.

3) Теплоты полимеризации близки к таковым для этилена и ацетилена.

4) На снижение массы углеродного остатка существенно влияет сублимация и испарение образца до полимеризации.

ВЫВОДЫ

1) Во всех пяти установленных структурах полициклических хинонов плоская форма молекул предопределяет стопочный структурный мотив их упаковки, а наличие карбонильных групп обеспечивает образование сильных водородных связей между стопками.

2) Установлены структуры этинильных и бутадииновых соединений. Показано, что наличие объёмистых триизопропилсилильных заместителей сильно затрудняет или исключает формирование стопочного структурного мотива упаковки молекул.

3) Выявлено, что увеличение объёма заместителей при этинильной и бутадииновой группе семи полученных соединений приводит к увеличению температур их полимеризации с раскрытием тройной связи. Показано образование с высоким выходом аморфных углеродных материалов в результате термического разложения всех исследованных соединений (34 этинильных, бутадииновых и полициклических ароматических соединений).

4) Показано, что изменение скорости нагревания может изменить измеряемые температуры превращений и механизм термолиза. Температура начала процесса полимеризации тем ниже, чем менее стерически заслоненной является бутадииновая группа.

5) Перспективы получения кристаллических аллотропных форм углерода можно связать с полициклическими ароматическими

соединениями, содержащими три и более бутадиеновые группы, например, с 1,3,6,8- производными пирена.

**Список публикаций, отражающих основные положения
диссертационной работы**

1. Жеребцов, Д.А. Выбор растворителей для сольвотермального синтеза монокристаллов полициклических ароматических соединений / Д.А. Жеребцов, **С.А. Найферт**, М.А. Полозов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, №4. – С. 29–34.

2. Zherebtsov, D.A. The structure and Properties of 2,3–7,8–Dibenzpyrene–1,6–quinone / D.A. Zherebtsov, **S.A. Nayfert**, M.A. Polozov et al. // Crystallography reports. – 2018. – V. 63, №7. – P. 1110–1115.

3. Zherebtsov, D.A. Phase diagram of pyrene with 2,3–7,8–dibenzpyrene–1,6–quinone / D.A. Zherebtsov, E.A. Trofimov, C.P. Sakthidharan, Y. Kalmagambet et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – V. 139. – P. 1925–1929.

4. Zherebtsov, D.A. Two new polymorphs of cis–perinone: crystal structures, physical and electric properties / D.A. Zherebtsov, M. U. Schmidt, C.P. Sakthidharan, **S.A. Nayfert**, M.A. Polozov et al. // Acta Crystallographica B. – 2020. – V. 75. – P. 384–392.

5. Sakthidharan, C.P. Crystal structures and dielectric properties of 4,4'–dimethyl–6,6'–dichlorothioindigo (Pigment Red 181) / C.P. Sakthidharan, R. Niewa, D.A. Zherebtsov, F.V. Podgornov, Y.V. Matveychuk et al. // Acta Crystallographica B. – 2021. – V. 77. – P. 23–30.

6. Жеребцов, Д.А. Структура и свойства 9,10–бис(триизопропилсилилэтинил)антрацена / Д.А. Жеребцов, Н.В. Сомов, **С.А. Найферт**, М.А. Полозов и др. // Кристаллография. – 2022. – Т. 67, № 3. – С. 404–410.

7. Жеребцов, Д.А. Структура и оптические свойства ((2,9-дибромдibenзо[с,рqr]тетрафен-7,14-диил)бис(этин-2,1-диил))бис(триизопропилсилана) / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, **С.А. Найферт**, М.А. Полозов, Ч.П. Сактхи Дхаран, К. Раджакумар // Кристаллография. – 2022. – Т. 67, № 3. – С. 399–403.

8. **Найферт, С.А.** Структура двух ацетиленовых производных салициловой кислоты / С.А. Найферт, Д.А. Жеребцов, К. Раджакумар, Д.А. Южакова, Д.В. Спиридонова и др. // Кристаллография. – 2022. – Т. 67, № 3. – С. 392–398.

9. Жеребцов, Д.А. Особенности термолиза ароматических соединений / Д.А. Жеребцов, **С.А. Найферт**, М.А. Полозов, Р.С. Морозов // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 12. – С. 1882–1893.

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 25.04.2023. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 92/177.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.