

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО–УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Наиферт Сергей Александрович

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

Специальность 1.4.4. – «Физическая химия»

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Жеребцов Дмитрий Анатольевич

Челябинск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Кристаллические аллотропные формы углерода	7
1.2 Рентгеноаморфные формы углерода	14
1.3 Термолиз как метод получения углеродных материалов	20
1.4 Гипотетические формы углерода	22
1.5 Возможные пути получения новых аллотропных форм углерода	24
1.6 Бутадиеновые соединения, их производные и потенциальные области применения	30
1.7 Методы синтеза этинильных и бутадиеновых производных	38
ГЛАВА 2. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ТЕРМОЛИЗА	51
2.1 Методы исследования ароматических соединений	52
2.2 Структура и свойства полициклических ароматических хинонов	54
2.3 Синтез, структура и свойства этинильных и бутадиеновых соединений	68
ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ..	87
3.1 Полициклические и триарилметановые ароматические соединения	87
3.2 Бутадиеновые производные ароматических соединений	99
3.3 Этинильные производные полициклических ароматических соединений .	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	123
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	136

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия изучение и разработка углеродных материалов характеризуются огромной научной активностью. В основном это связано с получением новых аллотропных форм углерода, таких как карбины, фуллериты, графен, нанотрубки. Также огромное внимание привлекает получение и изучение некристаллических форм углерода (стеклоуглерод, углеродное волокно, пироуглерод). Практическое значение углеродных материалов заключается в применении их в качестве конструкционных материалов (стеклоуглеродные тигли и медицинские протезы, углепластиковые корпуса самолетов), а также функциональных материалов (электроды конденсаторов, топливных элементов, аккумуляторных батарей). Одновременно с этим появлялись и новые подходы к исследованию строения и реакционной способности углеродных материалов [1].

Методами квантовой химии были рассчитаны сотни новых кристаллических аллотропных форм углерода, но до сих пор ни одна из них не была получена экспериментально. Нагревание кристаллических ароматических соединений обычно приводит вначале к их плавлению и далее к термолизу с образованием рентгеноаморфного углеродного остатка. Следует ожидать, что увеличение температуры плавления кристаллических ароматических соединений до 400–500 °С (происходящем, например, при увеличении числа циклов в молекуле) приведет к началу разложения такого соединения еще в твердом состоянии. Это могло бы привести к образованию новых форм углерода, сохраняющих в своей структуре основные черты структуры молекулярного кристалла исходного соединения. Перспективными прекурсорами могут быть также бутадиеновые (диацетиленовые) соединения, известные своей способностью к образованию кристаллических полимеров. **Актуальность** данной работы заключается в исследовании новых подходов и прекурсоров для получения кристаллических углеродных материалов.

Цель работы – синтез, установление структуры и определение особенностей термолиза бутадиеновых 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 термолиза;

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 термолиза 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 термолиза 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 термолиза полициклических и бутадиеновых ароматических соединений;
- 3) влияние скорости нагревания на термолиз 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. По теме диссертации опубликовано 11 работ, среди которых 9 статей в журналах, включенных в рекомендованный список ВАК РФ и 8 – включенных в международные научные базы данных Web of Science и Scopus.

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 объем текста диссертации составляет 159 страниц, включая 93 рисунка, 2 таблиц и библиографический список содержащий 132 наименования, а также 10 приложений.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Кристаллические аллотропные формы углерода

Углеродные материалы – это класс материалов, преимущественно состоящих из атомов углерода [2–5]. Однако несмотря на близость химического состава, свойства и структура материалов существенно отличаются. Так, например, алмаз имеет структуру, ковалентные связи в которой образуют трехмерную сетку, а графит – двумерную, фуллерен C_{60} образует нульмерную упаковку молекул, тогда как углеродные нанотрубки (рисунок 1.3з) — одномерные объекты. Графит является хорошим проводником электричества, тогда как алмаз и фуллерен являются изоляторами. Алмаз – самый твердый материал, а графит настолько мягок, что его можно использовать в качестве смазки [6–8]. При температурах ниже $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ углерод химически инертен, при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше – взаимодействует со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства.

В углеродных материалах углерод четырёхвалентен и находится в одном из трёх основных электронных состояний, соответствующих sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации электронов (Рисунок 1.1) [1]. Материалы представлены в координатах атомных долей sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизованных атомов углерода. Рассматриваемые в представленной работе материалы, полученные при термолизе различных углеродных прекурсоров, в большинстве случаев могут быть отнесены к стеклоуглероду (аморфный углерод) (рисунок 1.3ж). Имеет важное прикладное значение рассмотрение реальных углеродных материалов, обычно содержащих некоторое количество водорода. Такую диаграмму можно привести в координатах атомных долей sp^3 -, sp^2 -гибридизованных атомов углерода и атомной доли водорода (Рисунок 1.2). Рассматриваемые в представленной работе материалы в таких координатах находятся вблизи чистого графита.

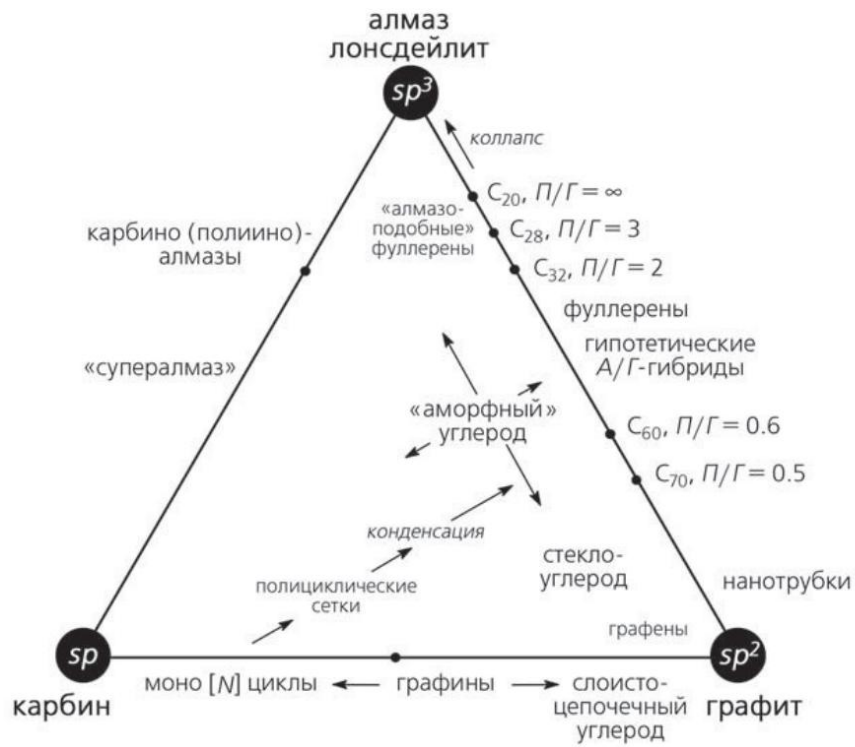


Рисунок 1.1. – Основные формы углеродных материалов, отличающихся по типу гибридизации [9]

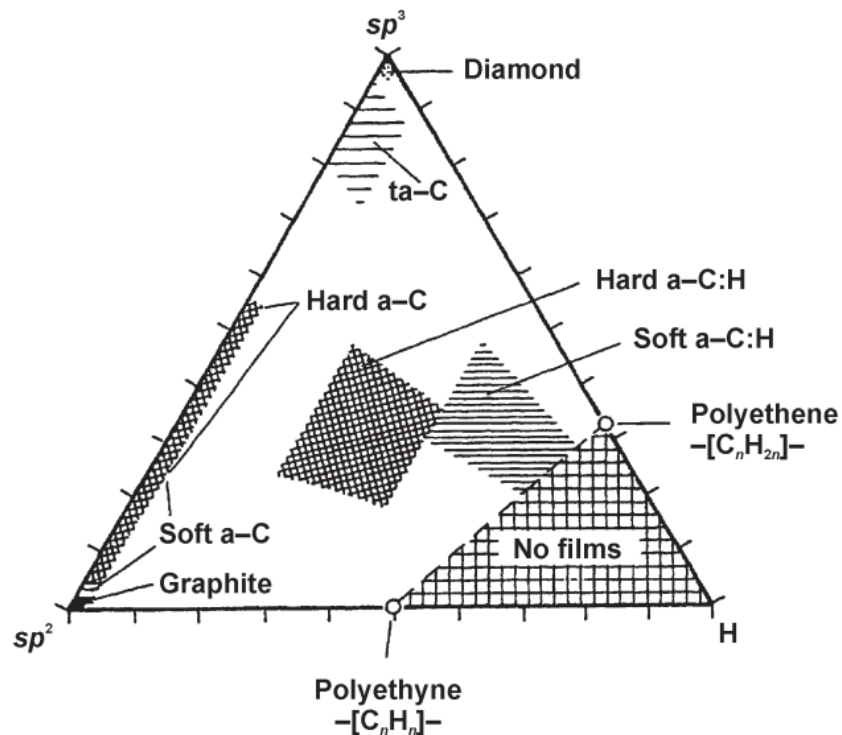


Рисунок 1.2 – Основные формы углеродных материалов, отличающихся по типу гибридизации и содержанию водорода [10]

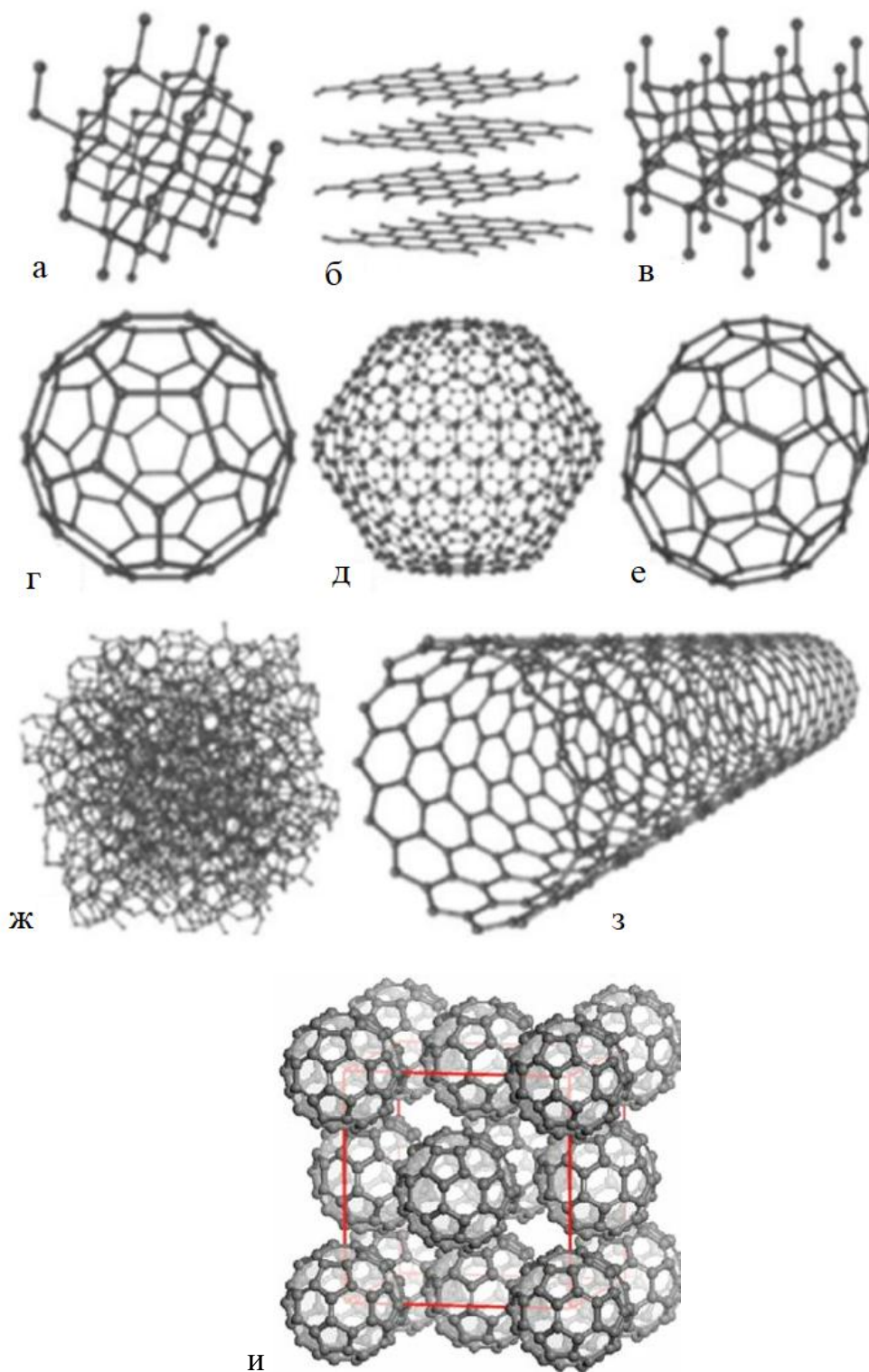


Рисунок 1.3 – Структура аллотропных форм углерода: (а) алмаз, (б) графит, (в) лонсдейлит, (г) фуллерен C₆₀, (д) фуллерен C₅₄₀, (е) фуллерен C₇₀, (ж) аморфный углерод, (з) углеродная нанотрубка (и) фуллерит C₆₀ [11]

Фазовая диаграмма углерода исследовалась многократно в течение последних 100 лет (Рисунок. 1.4) [5, 12, 13,]. Из нее следует, что термодинамически устойчивыми формами являются только две: графит и алмаз.

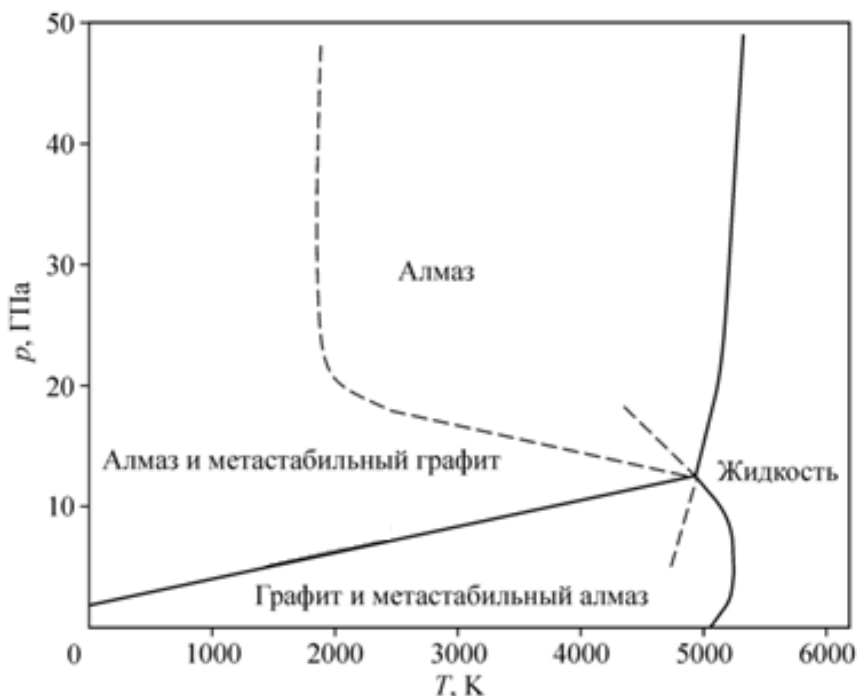


Рисунок 1.4 –Фазовая диаграмма углерода [12]

Структура *алмаза* (рисунок 1.3а) представляет собой трёхмерно сшитый полимер, соответствующий плотнейшей упаковке атомов углерода в sp^3 -гибридизации. Каждый атом углерода имеет по четыре ковалентных связи, направленных тетраэдрически к четырём другим атомам углерода. Алмаз является изолятором, так как все валентные электроны образуют локализованные ковалентные связи и не могут свободно перемещаться по кристаллу. В тоже время алмаз обладает высокой теплопроводностью.

Алмазу, как и другим аллотропным формам углерода, свойственен полиморфизм. Он существует в кубической и гексагональной (лонсдейлит) формах (рисунок 1.3в).

Плотность алмаза ($3,52 \text{ г/см}^3$) обусловлена межатомным расстоянием, которое в решетке алмаза совпадает с длиной связи углерод–углерод в алифатических соединениях и составляет $1,54 \text{ \AA}$ [5].

В последние десятилетия возникло и успешно развивается научное направление, связанное с термической графитизацией различных алмазных материалов, с целью получения ценных алмаз – углеродных композитов, таких как углерод луковичной структуры или нанотрубки [1].

Структура *графита* представляет собой слоистую структуру из графеновых слоёв (рисунок 1.3б и рисунок 1.5). В графите атомы углерода sp^2 -гибридизованы. Каждый атом углерода имеет три ковалентные связи с тремя другими атомами углерода в той же графеновой плоскости. Внутри графенового слоя расстояние между атомами короче, чем в алмазе и равно $1,42 \text{ \AA}$, а все углы между связями равны 120° .

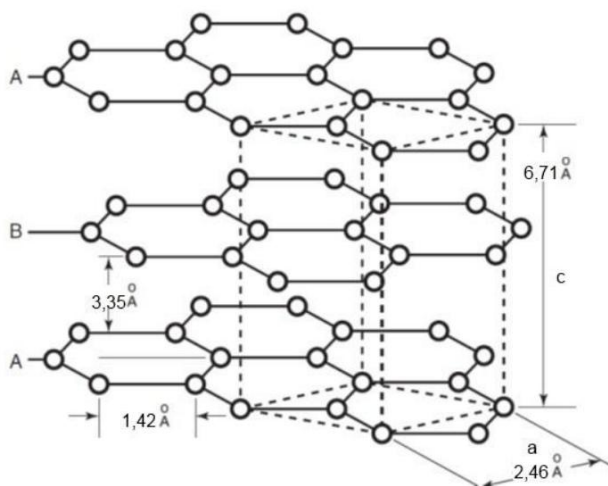


Рисунок 1.5 – Структура графита [11]

В графите между слоями наблюдаются большие расстояния ($3,35 \text{ \AA}$), а углеродные сетки связаны между собой слабыми Ван–дерваальсовыми силами, что позволяет легко расщеплять кристаллы графита по плоскостям. Благодаря этому свойству, графит можно применять в качестве смазки. Отдельно взятый лист графита может быть отделен от кристалла или синтезирован и рассмотрен как самостоятельный двумерный объект – графен, имеющий перспективы

применения в электронике [1]. Энергия связи между слоями в графите составляет 16 кДж/моль при 15 °С, что в десять раз меньше энергии связи внутри слоя (167 кДж/моль при 15 °С). Большое расстояние между слоями и небольшая энергия их связи между собой позволяет как отделять слои, так и внедрять в межслоевое пространство различные молекулы [14, 15].

Превращения полукокса в кокс и далее в высокоупорядоченный искусственный графит удобно показать как ряд перетекающих друг в друга структур (рисунок 1.6). При температуре выше 1600 – 1700 К структура углеродного материала начинает перестраиваться: базисные плоскости упорядочиваются, а межплоскостное расстояние несколько уменьшается. Выше ~2000 К укрупнение областей когерентного рассеяния происходит особенно быстро [16].

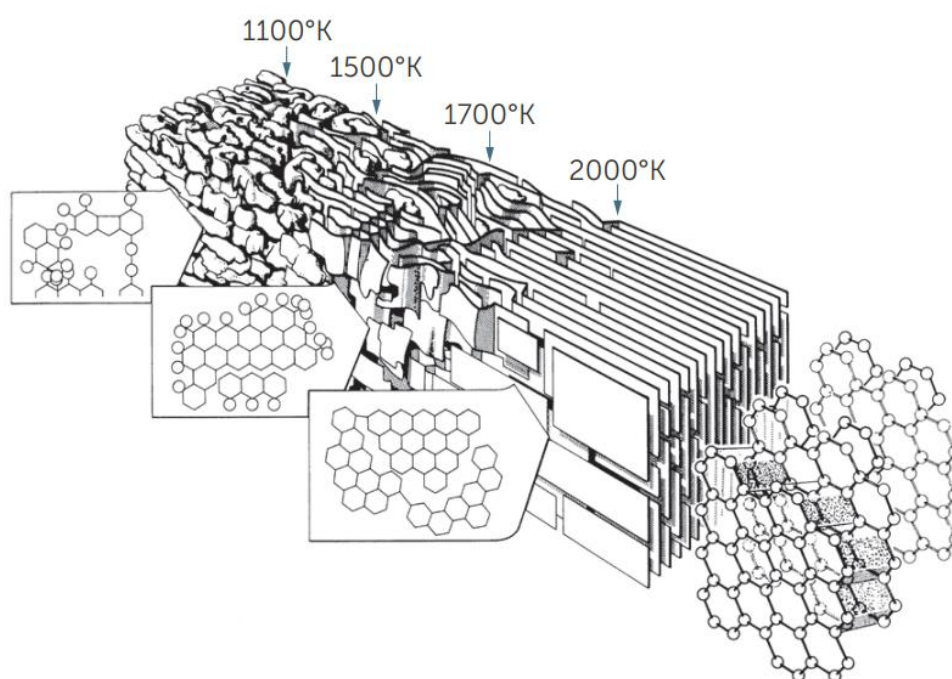


Рисунок 1.6 – Схема изменений структуры кокса в процессе термической обработки [17]

Карбины – полимерные полииновые $(-C\equiv C-)_m$ или кумуленовые $(=C=C=)$ цепочки, состоящие из sp-гибридизованных атомов углерода. Открытие карбина,

как новой формы углерода, связано с исследованиями реакций окислительной дегидрополиконденсации. В данных реакциях как бифункциональный мономер рассматривался ацетилен. Также карбин был найден среди продуктов воздействия лазерного излучения на графит, а также продуктов, образующихся в низкотемпературной плазме из углеводородов или тетрахлорметана [18,19].

Длина связи C–C и C≡C в линейных полииновых молекулах может изменяться в широких пределах в зависимости от длины цепи и заместителей (рисунок 1.7). Квантовохимические расчёты оптимальной геометрии линейных молекул C_nH₂, C_nH₄ (n < 16) выявили эффект чередования длины связи и зависимость его от концов цепи [20, 21]. Подтверждение этих расчётов было осуществлено для линейных углеродных цепей при n < 8 [22, 23].

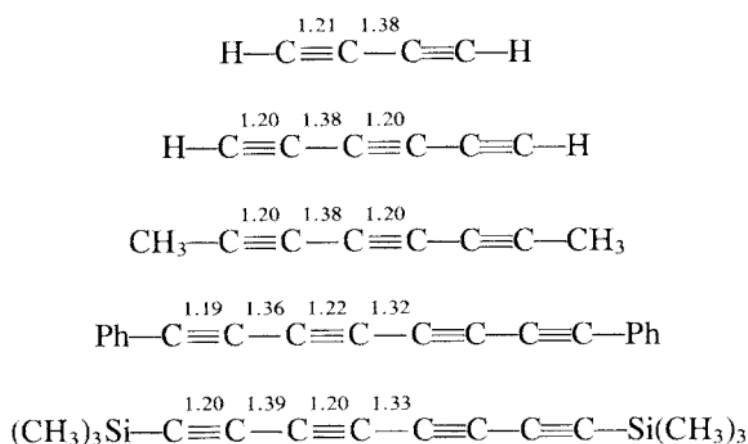


Рисунок 1.7 – Длины связей в полиинах

Рейтмейер пересмотрел экспериментальные данные дифракции карбинов и пришел к выводу, что синтезированные карбины могут быть слоистыми или среднеслойными материалами с переменным содержанием гетероэлементов (H, O, N), а не чистым аллотропом углерода [24].

Графит имеет ширину запрещенной зоны 0,1 эВ и электрофизическим свойствам близок к металлам [25]. Карбин является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1–2 эВ [26] и по этой характеристике ближе к фуллеренам, для которых эта величина равна 1,4–2,4 эВ [27]. В отличие от них алмаз – изолятор (ширина запрещенной зоны 5–6 эВ) [28, 29].

Фуллерены (рисунок 1.3 г, д, е) представляют замкнутые сферические или, в общем случае, выпуклые сетки, состоящие из комбинации 6- и 5-членных углеродных колец. Состав и структура фуллеренов могут быть рассчитаны по следующим правилам: общий состав молекул фуллеренов описывается формулой C_{20+2n} , при этом сферическая сетка молекулы состоит из 12 не касающихся друг друга пентагонов и n гексагонов. Следовательно, минимально возможная молекулярная масса фуллерена соответствует 60. Длина связи С–С между 5- и 6-членными циклами равна 145 пм, а для атомов, входящих в состав гексагонов – 140 пм [5].

Были получены фуллерены с количеством атомов углерода равному 24, 28, 32, 36 и 50, но они не являются стабильными [30]. Более детально изучены фуллерены с количеством атомов углерода 70, 76, 84, 240 и 540.

Известно, что когда шестиатомное кольцо заменяется пятиатомным кольцом в плоском слое графена, плоский слой изгибается. Пятиугольник, встроенный в плоскость графена, вызывает его искривление на 30 градусов. Каждый фуллерен состоит из 12 пятиугольных колец и $[(n/2)-10]$ шестиугольных колец. Таким образом, фуллерен С-60 содержит 12 пятиугольных и 20 гексагональных колец. Диаметр молекулы фуллерена С-60 составляет 0,72–0,75 нм [30].

Характерной особенностью фуллерена является то, что он является отличным электронным акцептором. Любые фуллериты (рисунок 1.3 и) являются полупроводниками n -типа, которые подходят для органических электронных устройств. Фуллериты, легированные рубидием и цезием, могут быть сверхпроводниками с переходом при температуре более 30 К [31, 32].

1.2 Рентгеноаморфные формы углерода

Существует много кристаллографически неупорядоченных форм углерода со структурами, которые являются промежуточными между структурами графита и алмаза. Большинство из них, как правило, представляют собой не имеющий

дальнего порядка графит, турбостратные и случайно ориентированные структуры. Картины дифракции рентгеновских лучей для стеклоуглерода представлены широкими и размытыми гало из-за малого размера кристаллитов, дефектов и турбостратной структуры (рисунок 1.8).

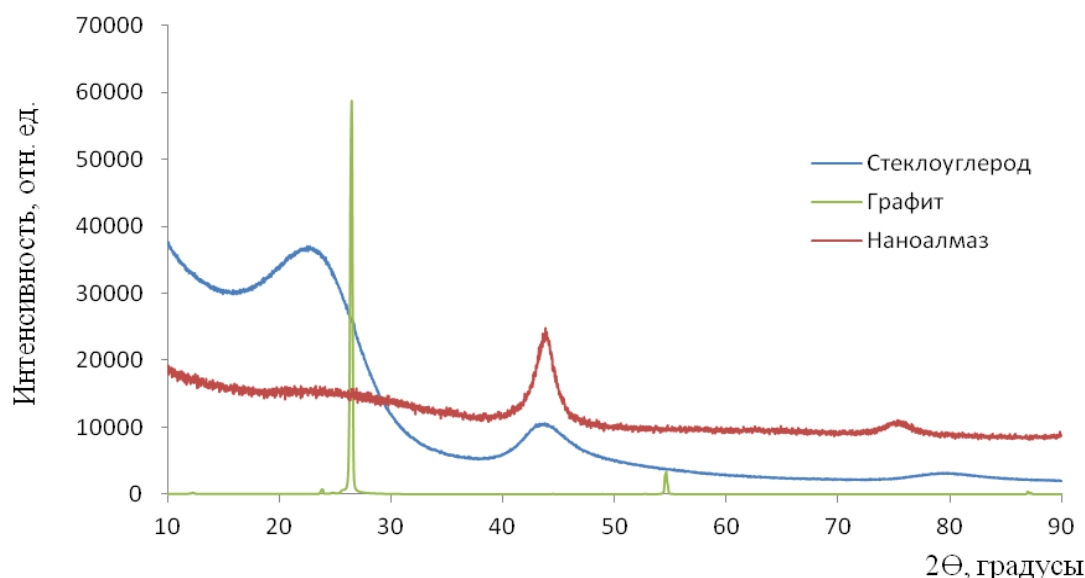


Рисунок 1.8 – Дифрактограммы стеклоуглерода (синяя линия), наноалмаза (красная линия) и графита (зеленая линия)

Стеклоуглерод относится к классу гибридных углеродных материалов. Получение этого материала основано на карбонизации различных полимерных материалов.

Стеклоуглерод интересен тем, что его структура локально неоднородна, отсутствует трансляционная симметрия, атомы находятся в состояниях с различной гибридизацией (sp^2 и sp^3), а макроскопические свойства изотропны. Большая часть атомов находится все же в состоянии с sp^2 -гибридизацией, и такие локальные области хорошо описываются моделями и подтверждаются экспериментальными методами. Плотность стеклоуглерода примерно в полтора раза меньше плотности графита и составляет $\rho \sim 1.5 \text{ г/см}^3$. Стеклоуглерод отличается от графита малой газопроницаемостью и высокой химической стойкостью [33].

Обсуждение моделей строения и структуры стеклоуглерода удобно начать с представлений о структуре графитируемых и неграфитируемых коксов. В турбостратных структурах (рисунок 1.9а) в значительной степени нарушен порядок внутри графеновых плоскостей, а также между плоскостями. Кристаллографические дефекты, такие как вакансии в слое, изогнутые или деформированные плоскости слоев и возможные алифатические связи (содержащие sp^3 -гибридизованные атомы углерода), имеют тенденцию увеличивать расстояние между турбостратными слоями по сравнению с бездефектным графитом и снижают способность плоскостей слоев легко скользить друг относительно друга, как это происходит в графите [29, 34].

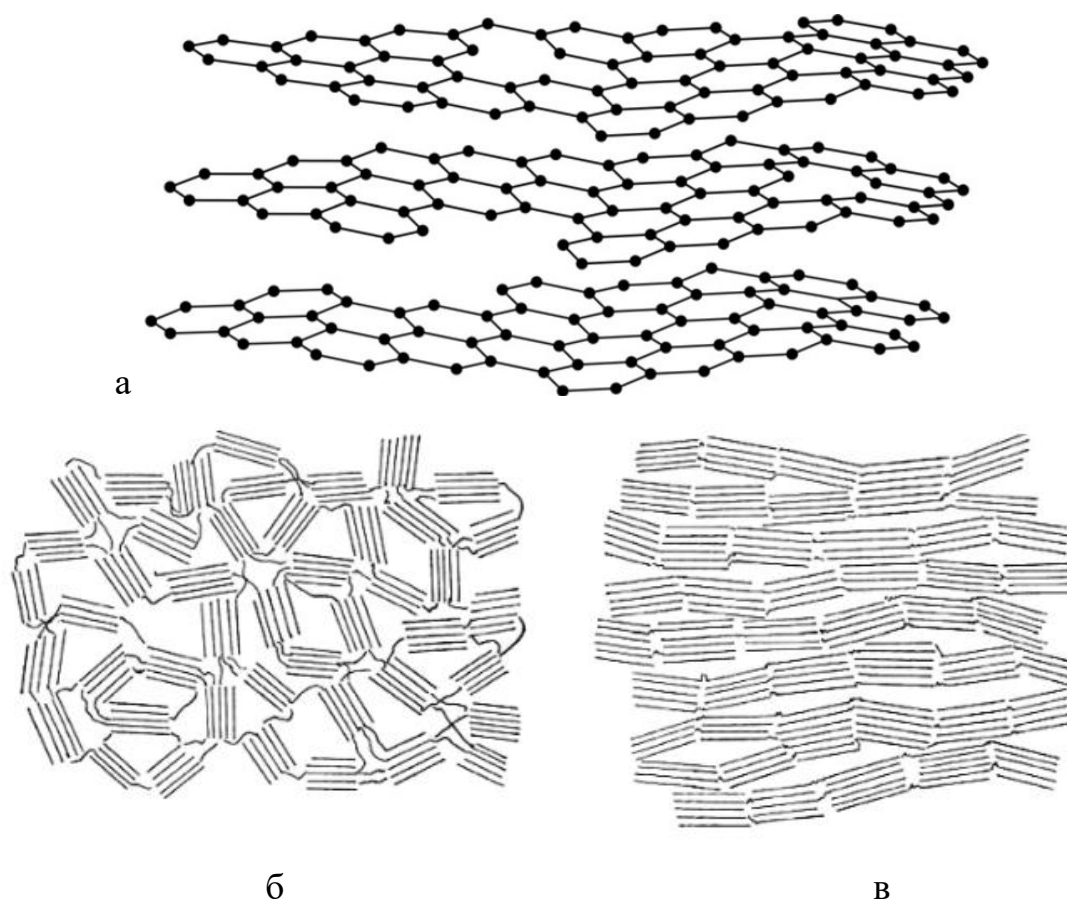
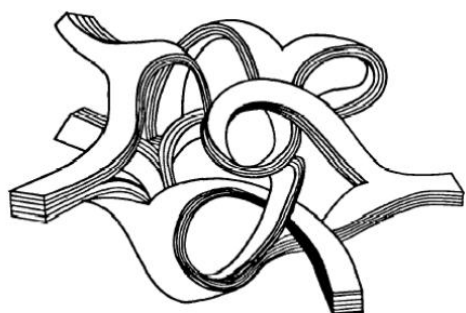


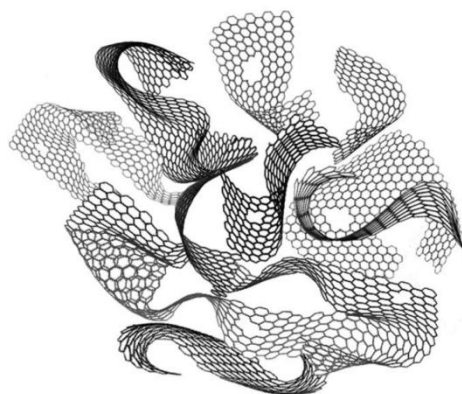
Рисунок 1.9 – Схема строения одного кристаллита с турбостратной структурой (а) и ансамбля кристаллитов неграфитируемого (б) и графитируемого (в) кокса [36, 37]

Турбостратный углерод – это модель углерода, образованная нанометровыми по размеру участками фаз аморфного углерода и кристаллического графита. Аморфная углеродная фаза обычно содержит различное количество sp^3 -гибридизированных атомов углерода, тогда как графитовая фаза содержит только sp^2 -гибридизированные атомы углерода с высокой делокализованной π -электронной плотностью [38, 39].

Со времени открытия стеклоуглерода были предложены различные его модели. К моделям стеклоуглерода можно отнести турбостратную модель неграфитируемого кокса (рисунок 1.9б). Также известна и другая модель, описывающая стеклоуглерод как фрагменты узких лент со структурой графита, которые упорядочены в стопки по несколько слоев (рисунок 1.10а). Согласно третьей модели, стеклоуглерод представляется в виде листов скомканной бумаги, в которой бумагой служит графен (рисунок 1.10б) [36]



а



б

Рисунок 1.10 – Модель стеклоуглерода как перепутанных лент (графитоподобные фрагменты) (а) [39] и модель скомканных листов бумаги (фуллереноподобные фрагменты) (б) [40]

Наиболее поздняя и близкая к экспериментально наблюдаемым морфологии и свойствам стеклоуглерода является модель неупорядоченных незамкнутых глобул (с атомами в sp^2 -гибридизации) нанометровых размеров, образованных графеноподобными листами. Такая модель называется онионной (луковичной). За

счет наличия пятичленных колец (пентагонов), графеноподобные листы искривляются в структуры, подобные фуллеренам. Эти листы могут быть весьма протяженными во всех трех направлениях пространства, что обеспечивает высокую механическую прочность стеклоуглерода. Судя по изображениям, полученным на просвечивающем микроскопе, изогнутые листы имеют толщину в несколько слоев, что приближает их к луковичным (онионным) структурам (рисунок 1.11) [41,42].

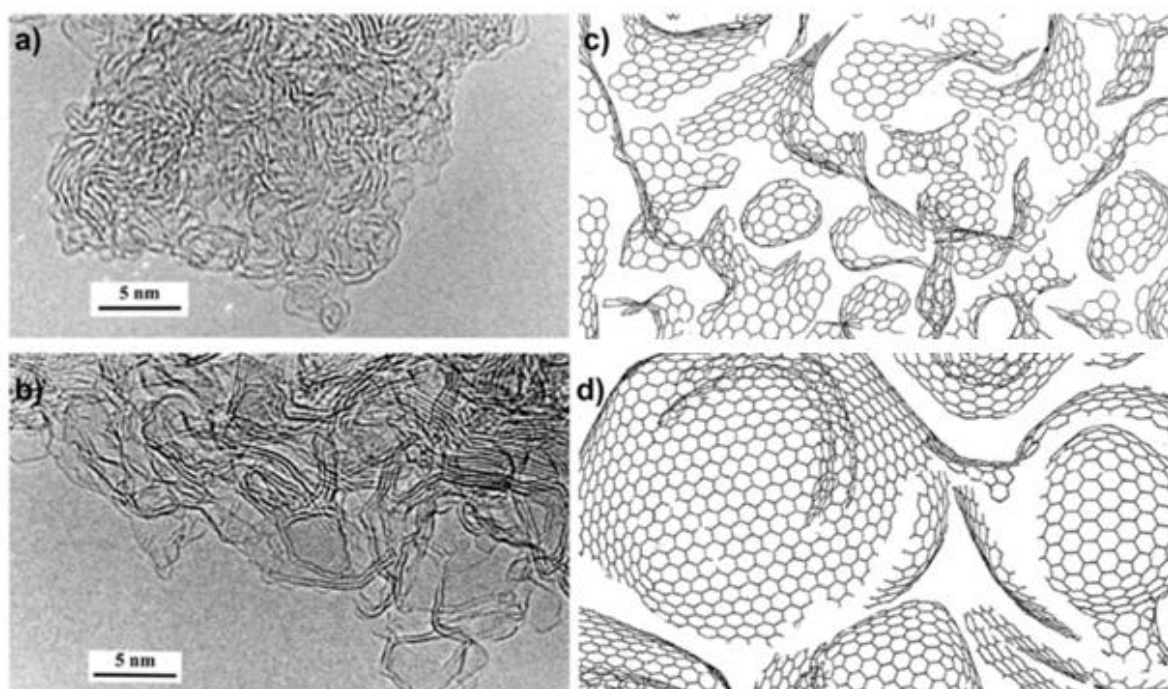


Рисунок 1.11 – Наблюдаемые картины структуры стеклоуглерода (a, b) и предложенные модели онионного строения стеклоуглерода (c, d) [43]

Большинство полимеров при термоллизе образуют рентгеноаморфный углерод (стеклоуглерод). Уникальным примером полимера, термоллизом которого можно получить углеродные волокна со структурой графита, является полиакрилонитрил (ПАН). Углеродная структура волокон представляет собой графитовую структуру с разделенными графеновыми слоями. Ориентация слоев осуществляется вдоль радиально-симметричной оси волокна. Образование кристаллической упорядоченной структуры таких волокон начинается еще на

стадии вытягивания волокна из раствора. Из-за нерастворимости ПАН в собственном мономере полимеризацию акрилонитрила (АН) проводят в растворе, суспензии или эмульсии в присутствии радикальных инициаторов [44, 45]. ПАН растворим только в полярных органических растворителях, таких как ДМФА, ДМСО, диметилацетамид, этиленкарбонат, ионные жидкости или концентрированные водные растворы неорганических солей, например тиоцианат натрия, хлорид цинка или бромид цинка [46, 47]. Благодаря полярным CN-группам и цепочечной структуре молекул, они упорядочиваются при вытягивании в двумерные слои. На следующей стадии при выдержке в окислительной атмосфере при 250–300 °С протекает окислительная ароматизация полимера (рисунок 1.12). Структура графита окончательно формируется после прокаливания такого волокна при температуре 2000–2500 °С [44, 48, 49]

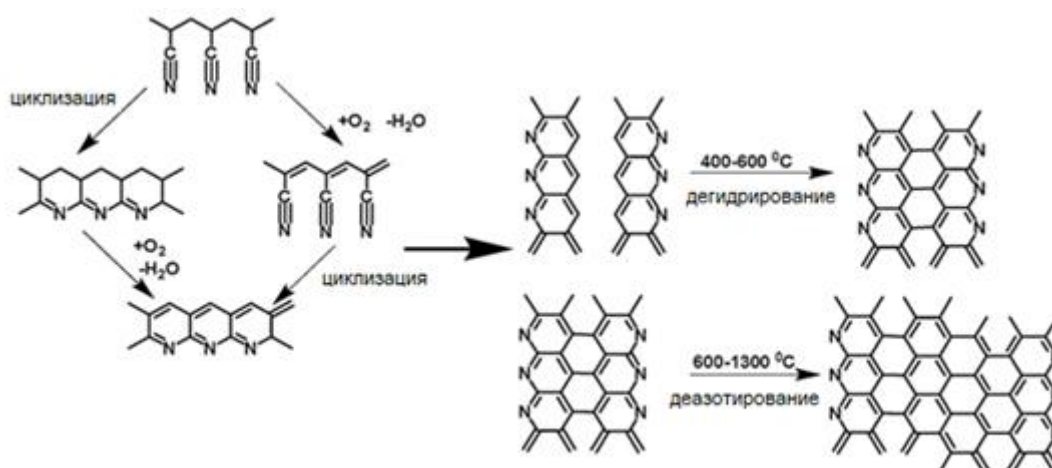


Рисунок 1.12 – стадии превращения кристаллического полиакрилонитрила в графит [44]

Стеклоуглерод и схожие с ним углеродные материалы можно превратить в более упорядоченные, графитоподобные материалы. Образцы нанодисперсного углерода можно получить путем механического измельчения графита в течение длительного времени, что является очень энергоемким процессом. Отжиг более упорядоченных турбостратных углеродных продуктов (рисунок 1.8в) при

температуре выше 2500 °С приводит к образованию графита, поскольку это термодинамически наиболее стабильная форма углерода [50, 51]. Для более хаотичной турбостратной структуры (рисунок 1.8б) превращение в графит не происходит даже при 3000 °С.

В результате микросекундного воздействия динамических давлений с амплитудами до 80 ГПа и температурами до 1700 К стеклоуглерод уплотняется до значений $\rho > 1.83$ г/см³, превращаясь в смесь графитоподобных («графитного» и «турбостратного») компонентов, имеющих слоистую нанокристаллическую структуру [52].

1.3 Термолиз как метод получения углеродных материалов

Методы получения углеродных материалов можно разделить на газофазные, жидкофазные и твердофазные. Пироуглерод представляет собой плотную аморфную форму углеродных материалов, а пирографит - плотную кристаллическую форму углеродных материалов со структурой графита, при этом оба получают из газовой фазы, содержащей углеводороды, на горячей подложке, при 1000–2500 °С. К жидкофазным методам получения углеродных материалов можно отнести применение в качестве прекурсора каменноугольного пека, жидкого при 100–400 °С и превращающегося в твердый углеродный остаток (полукокс) при 400–600 °С. К твердофазным методам можно отнести термолиз неплавких полимеров или тяжелых полициклических углеводородов. Термолиз расплавов многих ароматических соединений приводит к образованию рентгеноаморфного углеродного остатка (стеклоуглерода).

Твердофазные методы имеют наибольшую перспективу для получения новых форм углерода по сравнению с другими методами. Они ближе всего к теме данной работы и рассматриваются подробнее.

Термолиз ряда полимеров (фенолформальдегидных и фурановых смол, поливинилхлорида, поливинилиденфторида, поливинилового спирта, целлюлозы и пр.) способен приводить к образованию аморфного углерода.

Из перечисленных полимеров фенолформальдегидные смолы благодаря их способности образовывать жесткие сетки, хорошо сохраняющие форму при термолизе, и разлагаться с высоким выходом углерода (60–65 %) и сравнительно малой усадкой (19–22 %), широко применяются при изготовлении стеклоглеродных изделий (тиглей, чашек, электродов, труб и пр.). Термолиз некоторых пеков (каменноугольный, нефтяной), являющихся многокомпонентной смесью тяжелых полициклических ароматических соединений, приводит к образованию графита. Во всех случаях интенсивное протекание поликонденсационных реакций, приводящих к образованию стеклоглерода (СУ) или графита, приходится на интервал 400–500 °С.

Следует ожидать, что увеличение температуры плавления кристаллических полициклических ароматических соединений до 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.

Исследования термолиза коронена и дикорониленна показали, что первый плавится при 427 °С, а второй разлагается, не переходя в расплавленное состояние, однако оба при температурах выше 550 °С образуют аморфный углерод [53]. Ранее для дикорониленна сообщалось о карбонизации в твердом состоянии (без плавления) при медленном нагревании (1 °С/мин до 1000 °С) или с плавлением около 600–700 °С при быстром нагревании (1 мин до 1000 °С), с образованием в обоих случаях кокса, имеющего определенную упорядоченность по данным оптической поляризационной микроскопии [54], однако авторы не приводят дифрактограмм продуктов в поддержку своего предположения об их графитоподобной структуре.

Напротив, исследования продуктов термолиза изовиолантрона и гексаиодбензола [55], а также современные исследования продуктов термолиза различных металлоорганических каркасов [56] или карбоксилатов металлов

[57, 58] показывают образование лишь рентгеноаморфного углерода. Авторы, получившие при 600 °С графеновые наноленты, также не сообщают о том, образуется ли из них графит при более высоких температурах [59].

1.4 Гипотетические формы углерода

Методами квантовой химии еще в первой половине 20-го века были предложены гипотетические структуры новых углеродных материалов [50]. Позднее нобелевский лауреат в области квантовой химии Роальд Хофман предложил структуры тетрагональных форм углерода, в которых упорядоченно расположены атомы углерода, имеющие только sp^2 или попеременно sp^2 и sp^3 гибридизацию орбиталей [60] (рисунок 1.11). Подобные структуры стали излюбленным объектом расчетов квантовых химиков [61], однако ни одна из таких структур (рисунок 1.12) до сих пор не получена экспериментально.

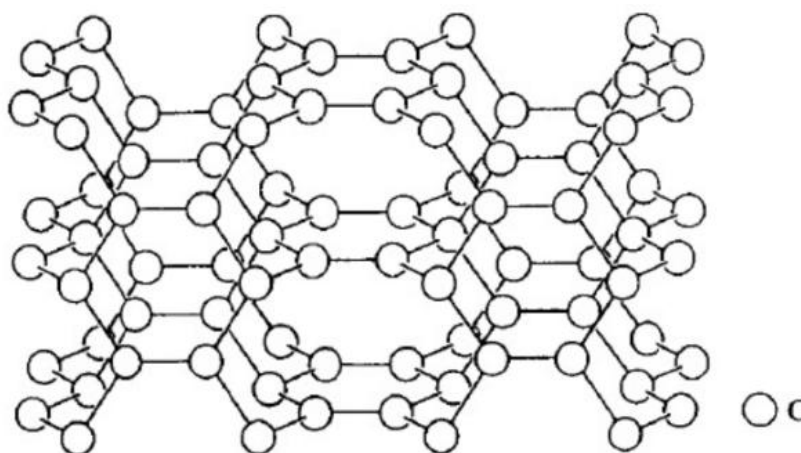


Рисунок 1.11 – Структура гипотетических форм углерода с sp^2 -гибридизованными атомами [60]

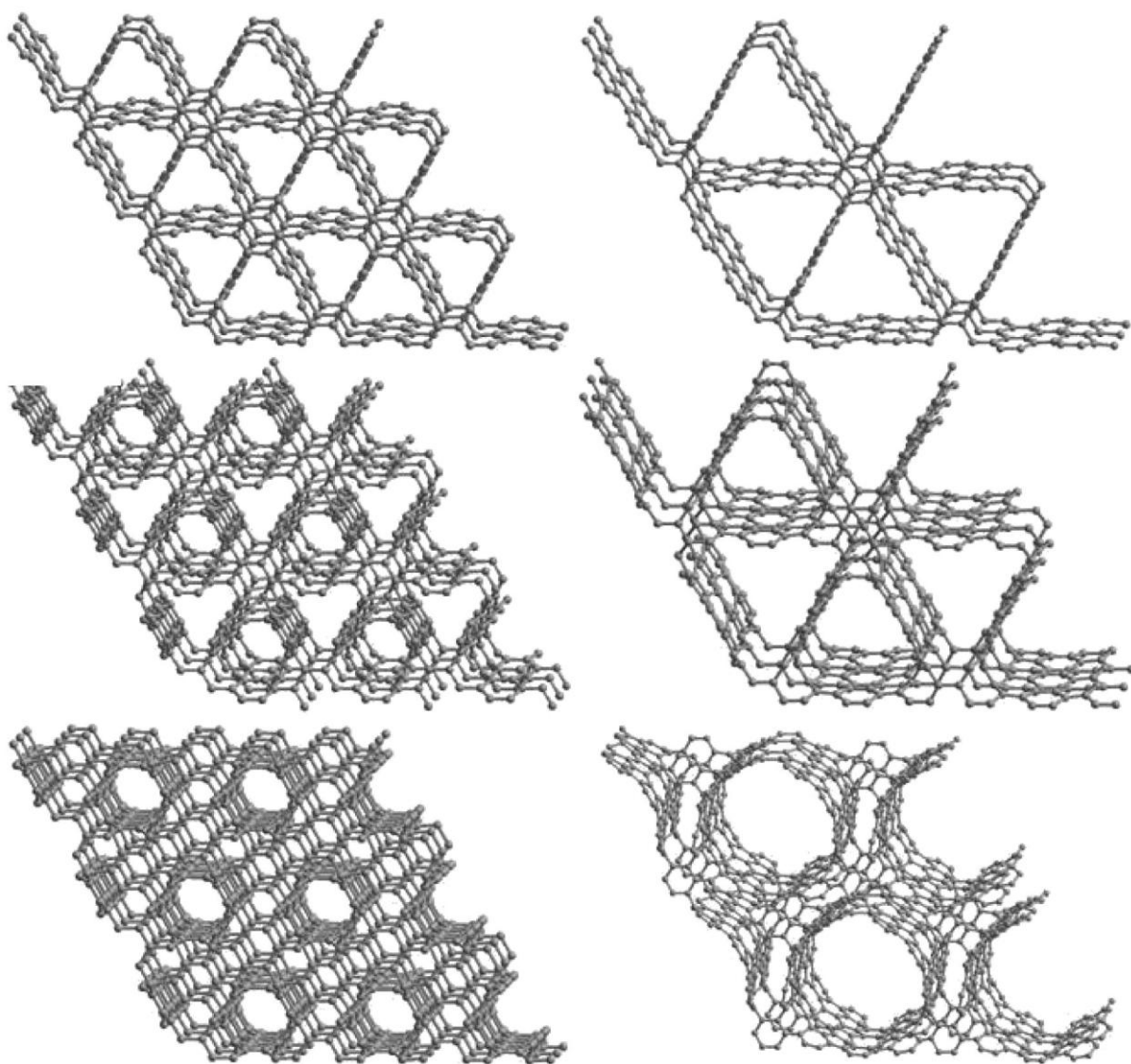


Рисунок 1.12 – Изображения фрагментов кристаллических решеток 3D графитовых фаз [62]

Структура рассчитанных фаз 3D графитов является геометрически оптимизированной, трехмерно связанной, со слоевым мотивом. Все атомы углерода в рассчитанных структурах sp^2 -гибридизованные. Из характерных особенностей можно выделить сшитые трубчатыми структурами графитоподобные слои. При этом размер сечения трубчатых структур может варьироваться [62].

Также были проведены расчеты углеродных алмазоподобных фаз, структура которых сформирована из sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Структура и свойства таких фаз существенно отличаются от структуры и свойств кубического

алмаза. На рисунке 1.13 приведены структуры алмазоподобных фаз, полученных из однослойных углеродных нанотрубок и трехмерных графитов [63].

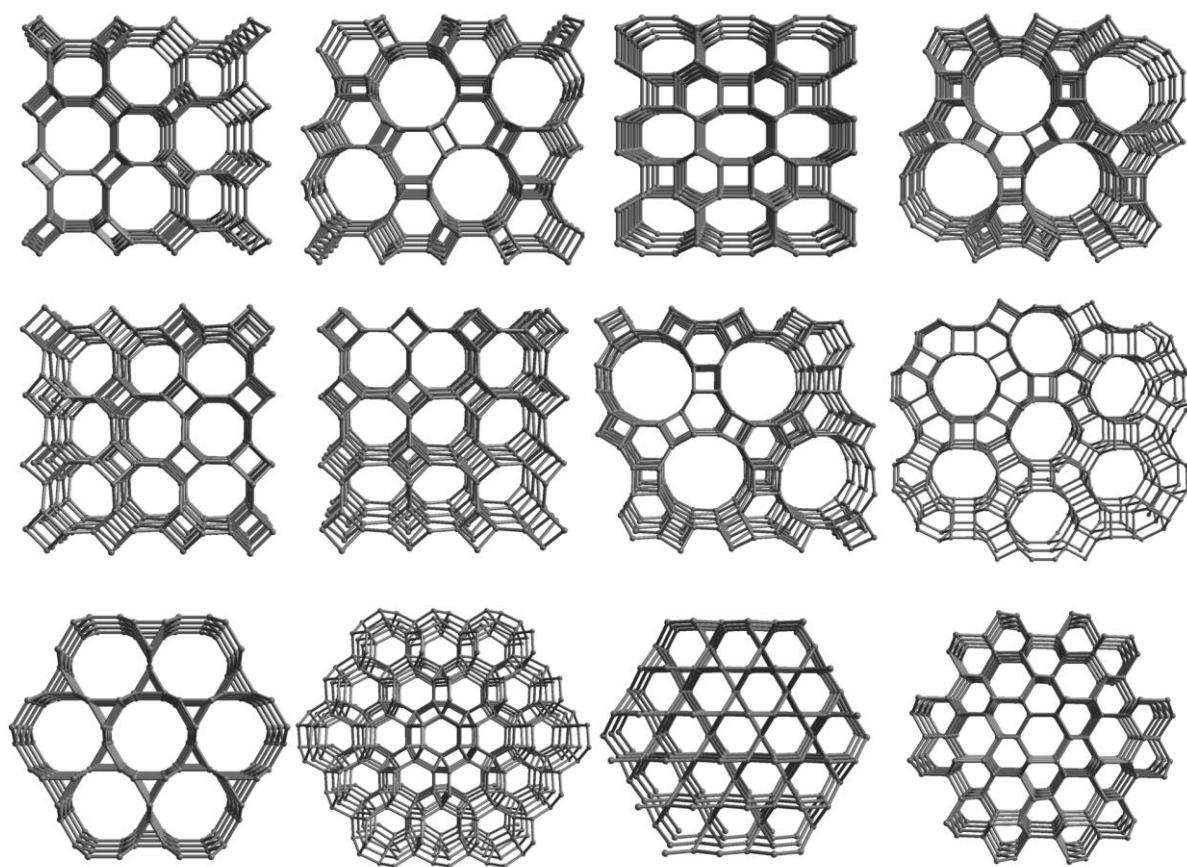


Рисунок 1.13 – Структуры алмазоподобных фаз [63]

1.5 Возможные пути получения новых аллотропных форм углерода

Перспективным способом получения описанных выше гипотетических форм углерода может стать термолиз кристаллических полициклических хинонов. Сами по себе полициклические ароматические соединения, в том числе ароматические хиноны и их производные представляют интерес в области органической электроники, в том числе в солнечных элементах, тонкопленочных транзисторах и светоизлучающих диодах [64–69].

Все эти области применения основаны на превосходных свойствах переноса заряда в недорогих органических соединениях, имеющих жесткие углеродные π -

сопряженные структуры. Данные материалы рассматривают как полупроводники нового поколения [64]. В настоящее время солнечные элементы [66] и тонкоплёночные транзисторы [69] на основе транс–перинона в качестве акцептора электронов продемонстрировали улучшенные характеристики. Аналогичный тип материалов использовался в фотоприемниках, где они продемонстрировали превосходную циклическую стабильность с низким затуханием в темноте и высокой фоточувствительностью к естественному свету [64].

Наряду с полициклическими углеводородными ароматическими соединениями большой вклад в развитие современных областей науки принадлежит гетероароматическим полициклическим материалам. Наиболее обширно в настоящее время синтезируются и исследуются азотсодержащие ковалентные органические каркасы (рисунок 1.14).

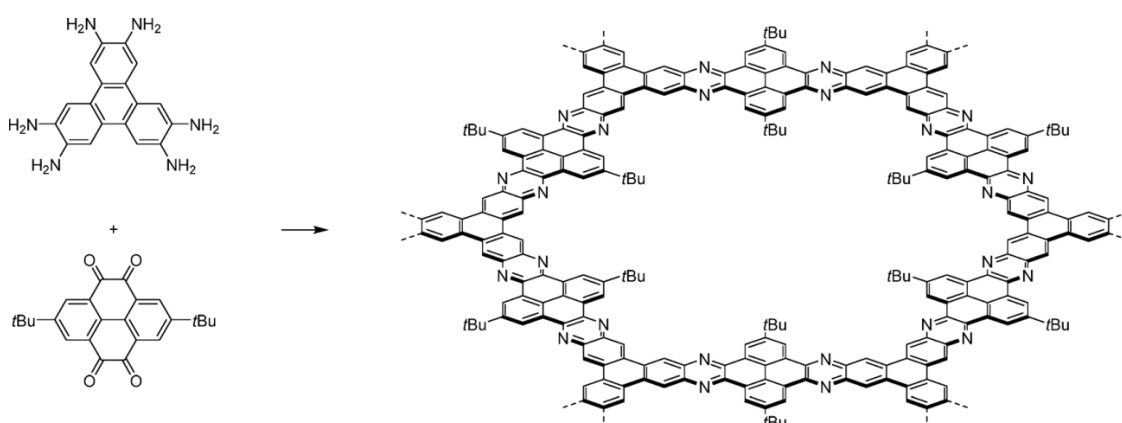


Рисунок 1.14 – Схема синтеза ковалентного органического каркаса, содержащего гетероатомы азота [70]

Ориентированные на промышленное применение разработки новых материалов с использованием тяжелых полициклических ароматических требуют как компьютерного моделирования их физических свойств, так и экспериментального решения кристаллических структур.

К сожалению, их экспериментальные исследования обычно ограничены трудностями выращивания монокристаллов. Как правило, кубовые красители разлагаются при плавлении ($T_{пл} > 300^\circ\text{C}$). Они также обладают плохой

растворимостью в большинстве доступных органических растворителей, что, в свою очередь, затрудняет процесс роста кристаллов. Лишь несколько кубовых красителей имеют решенные структуры, их кристаллы были выращены из растворов при высокой температуре, либо сублимацией в вакууме. Для понимания механизма термоллиза полициклических ароматических соединений необходимо знать не только структурную формулу молекулы и физико-химические свойства, но и знать – как молекулы расположены в кристалле.

Другим перспективным прекурсором для получения новых форм углерода методом термоллиза могут стать кристаллические диацетиленовые соединения. Современные тенденции химии, нацеленные на органическую электронику, привели к интенсивному исследованию планарных и линейных ароматических органических материалов, а также кристаллических полимеров, получаемых твердофазной полимеризацией кристаллических диацетиленовых мономеров [71], в том числе – графеновых нанолент, получаемых при термоллизе в диапазоне 400–600 °С кристаллов диацетиленовых соединений (рисунок 1.15) [14, 72]. Поскольку диацетиленовые соединения являются значительной частью данной работы, их синтез, свойства и превращения рассматриваются в следующем разделе главы.

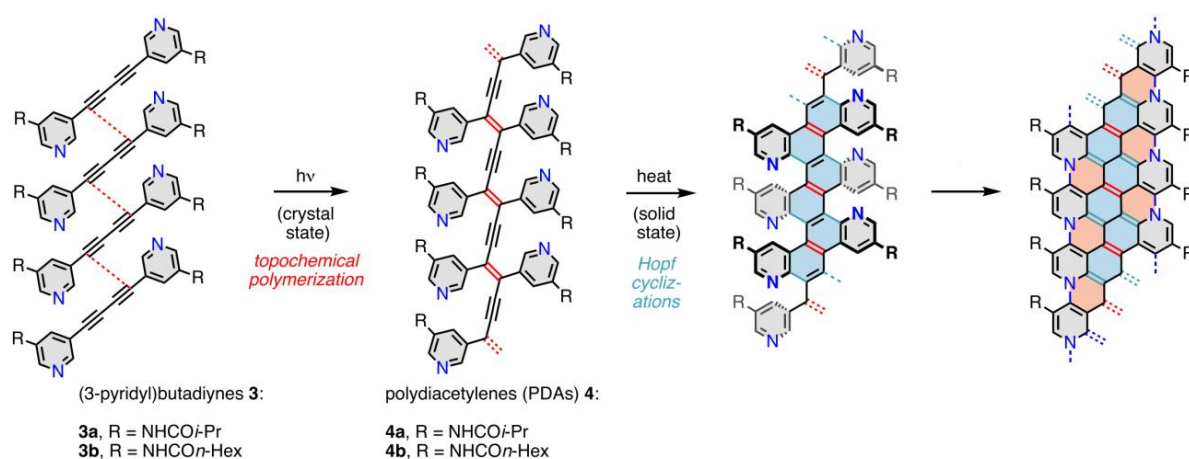


Рисунок 1.15 – Синтез графеновых нанолент, легированных азотом [73]

Ретроспективный анализ и планирование синтеза

Удачным примером планирования синтеза крупной полициклической молекулы можно назвать синтез глухого конца одностенной углеродной нанотрубки, содержащий половину от фуллерена C_{60} (рисунок 1.16) [74].

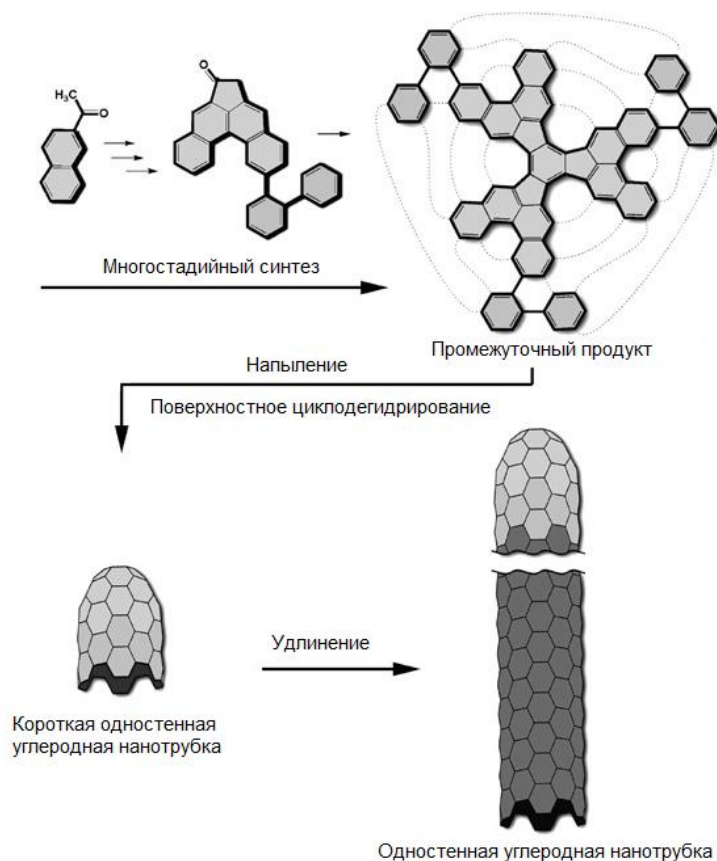


Рисунок 1.16 – Схема синтеза одностенной углеродной нанотрубки [74]

Аналогичным подходом был синтезирован фуллерен C_{60} с тремя атомами углерода ^{13}C (рисунок 1.17), в качестве меченых атомов [75]. Для исключения возможных альтернативных механизмов образования C_{60} и подтверждения полученных промежуточных продуктов проводилась Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, (МАЛДИ). Поскольку полученный предшественник имеет три изотопа ^{13}C , его конденсация должна дать меченый C_{60} , содержащий три атома изотопа ^{13}C . И по разнице спектров между C_{60} без изотопов и с изотопами был подтверждён синтез $^{13}C_3C_{57}$. Любые другие процессы, включающие фрагментацию и последующую конденсацию в фуллерен C_{60} ,

привели бы к специфическому распределению изотопов со значительным количеством C_{60} , содержащим более или менее трех атомов ^{13}C .

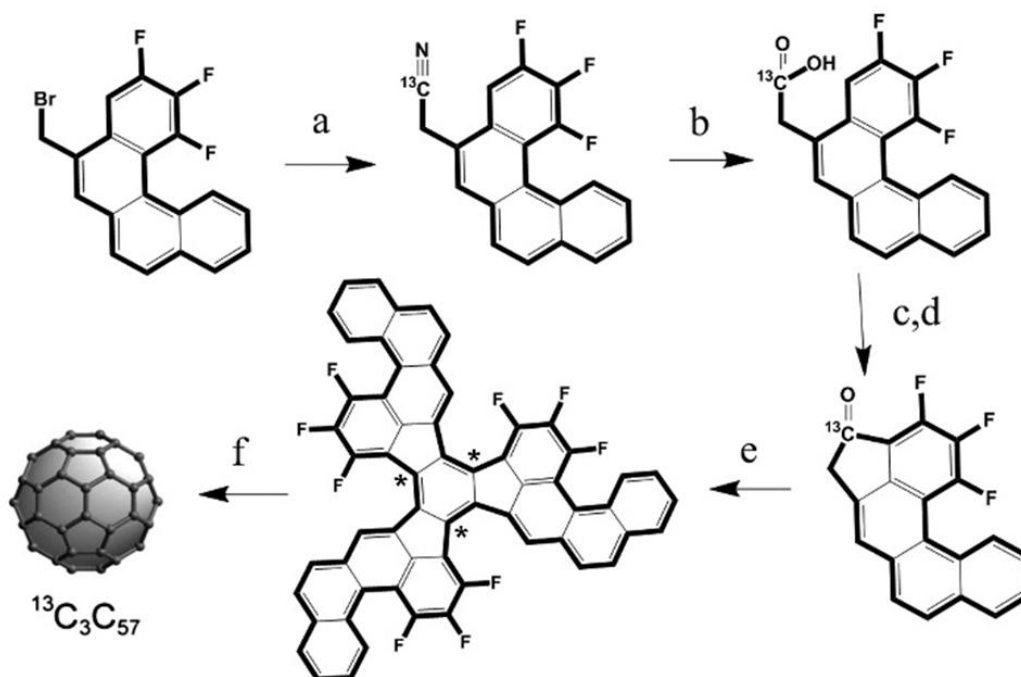


Рисунок 1.17 – Метод синтеза фуллерена C_{60} с ^{13}C [75]

Для получения гипотетических кристаллических форм углерода было бы очень важно провести аналогичный ретроспективный анализ. Однако сложность по сравнению с приведенным выше примером заключается в том, что структур предложено очень много и определить наиболее перспективную с точки зрения простоты синтеза сложно. Вариантов разрезания трехмерной структуры может быть множество, а также множество вариантов уходящих молекул (например, аминов и эфиров в случае Рубина) и перестроек в молекулах–прекурсорах (например, дегидроароматизации в случае Рубина).

Наиболее перспективными прекурсорами представляются соединения содержащие диацетиленовые звенья, уже показавшие возможность получения формально бесконечных графеновых нанолент, уложенных в трехмерно упорядоченные кристаллы. Недостатками описанных Рубиным нанолент являются:

1) перспектива образования графита как продукта последующего термолиза до более высоких температур (2000–2500 °С). Эта форма углерода хорошо известна.

2) При дальнейшем нагревании нанолент будет проходить потеря атомов водорода с образованием углеродных радикалов, которые с высокой вероятностью будут хаотично соединяться с соседними радикалами (расположенными как выше, так и ниже, так и в той же плоскости, что и рассматриваемая нанолента). Это может привести к потере дальнего порядка в расположении атомов и получению рентгеноаморфного углерода.

Поэтому из всего многообразия гипотетических форм углерода следует отдать предпочтение тем, которые содержат в своей структуре подобные ленты, но не копланарно расположенные друг по отношению к другу. Важной частью планирования должна стать возможность связывания краев нанолент (состоящих у Рубина из C–H связей) в регулярном режиме, с сохранением дальнего порядка в кристалле. Для этого можно использовать гетероатомы, например, фтора в пара- или мета- положении к диацетиленовой группе.

Другим интересным вариантом планирования синтеза может быть применение диацетиленовых прекурсоров с значительным содержанием атомов N, O, S в их ароматических радикалах, например, пиридины, тиофены, пираны и т.п. До температур 300–400 °С они будут сравнительно устойчивы, позволяя протекать реакциям полимеризации диацетиленов и дегидроароматизации. А при температурах 500–1000 °С покинут структуру в форме азота, дициана и т.п., оставив поры. Но необходимо проанализировать возможность не хаотичного соединения образующихся при этом углеродных радикалов.

Можно полагать, что наиболее перспективными с точки зрения простоты синтеза будут гипотетические формы углерода, сложенные только из sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Во-первых, это обусловлено тем, что атомы прекурсоров также находятся в этой гибридизации в составе ароматических ядер или преобразуются при ароматизации диацетиленовых групп. Во-вторых, sp -гибридизованные атомы углерода в структуре гипотетических

форм представляются неустойчивыми при нагревании, тогда как синтез, подобный описанному Рубиным, для полного удаления атомов водорода потребует нагревания выше 1000 °С.

Из приведенных в подглаве 1.4 примеров гипотетических форм более перспективными для синтеза через диацетилены представляются те, которые содержат элементы структуры, подобные графеновым нанолентам (рисунок 1.12).

1.6 Бутадиеновые соединения, их производные и потенциальные области применения

Графен как отдельный самостоятельный материал появился сравнительно недавно. Это материал толщиной в один атом, состоящий из sp^2 -гибридизованных атомов углерода с ячеистой структурой. Он напоминает большую полиароматическую молекулу бесконечного размера [15]. Его механические свойства превосходят любые металлы, а электропроводность и подвижность носителей заряда перспективны в электронике. Диацетиленовые соединения могут быть использованы для синтеза графеновых нанолент.

Для идентификации графена чаще используют КР-спектроскопию. Этот метод является наиболее быстрым и не деструктивным. Для КР спектров графита и графена (рисунок 1.18) характерно наличие двух главных пиков: G-линия ($1570\text{--}1590\text{ см}^{-1}$) и 2D-линия ($2690\text{--}2710\text{ см}^{-1}$). Для графена характерен симметричный острый пик 2D-линии, в то время как для графита этот пик не симметричный и немного смещён в высокочастотную область [15, 76].

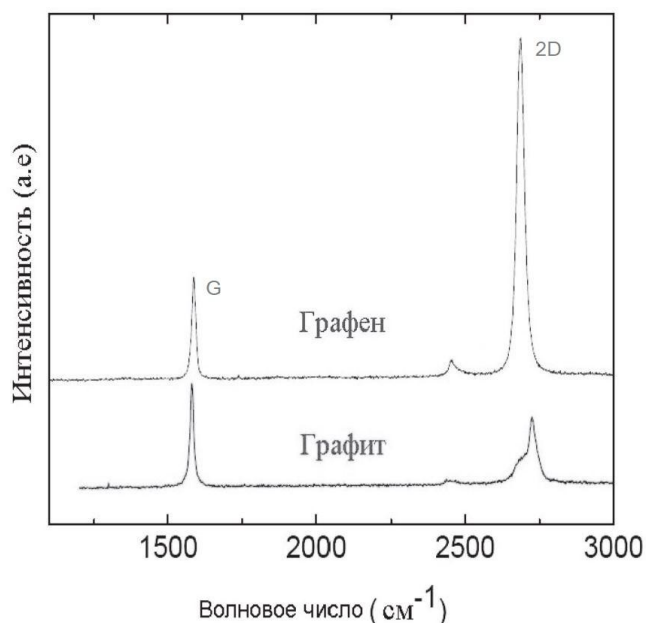


Рисунок 1.18 – КР спектр графита и графена [15]

Для синтеза графеновых нанолент используют два подхода. Первый подход включает в себя методы синтеза основанные на получении графеновых нанолент путём уменьшения размеров более крупных молекул (стратегия сверху–вниз), второй подход включает использование синтетических подходов основанных на укрупнения исходных элементов структуры до нужного размера (стратегия снизу–вверх).

К основным методам получения графена стратегией сверху–вниз относятся:

- механическое отделение слоёв графита (метод Гейма–Новоселова);
- ультразвуковое послойное расщепление графита в жидкостях (в большинстве случаев получается смесь однослойного графена с двух-, трех- и многослойными графенами);
- «разрезание» нанотрубок.

К методам получения графена стратегией снизу–вверх относятся такие синтетические подходы:

- циклодегидрирование дигалоген полициклических аренов на поверхности монокристаллов металлов (Au);
- полимеризация полициклических ароматических соединений, включая алкиниларены, с образованием полиариленовых полимеров подвергающихся в

последующем окислительной ароматизации на поверхности монокристаллов металлов (Au);

- осаждение из газовой фазы на поверхности металлов (Cu, Ni);
- графитизация поверхности карбида кремния (SiC) при высокотемпературном испарении (или при окислении хлором) кремния;
- восстановление окисленного графена;
- дуговой разряд.

Стратегии синтеза снизу–вверх, например, осаждение из газовой фазы на поверхности металлов, наиболее перспективны, так как могут быть преобразованы в roll-to-roll технологии. Примеры успешных синтезов снизу–вверх представлены на рисунках 1.19 и 1.20. Все соединения в этих реакциях преимущественно проходят через стадию полимеризации с последующей графитизацией промежуточного полимерного продукта.

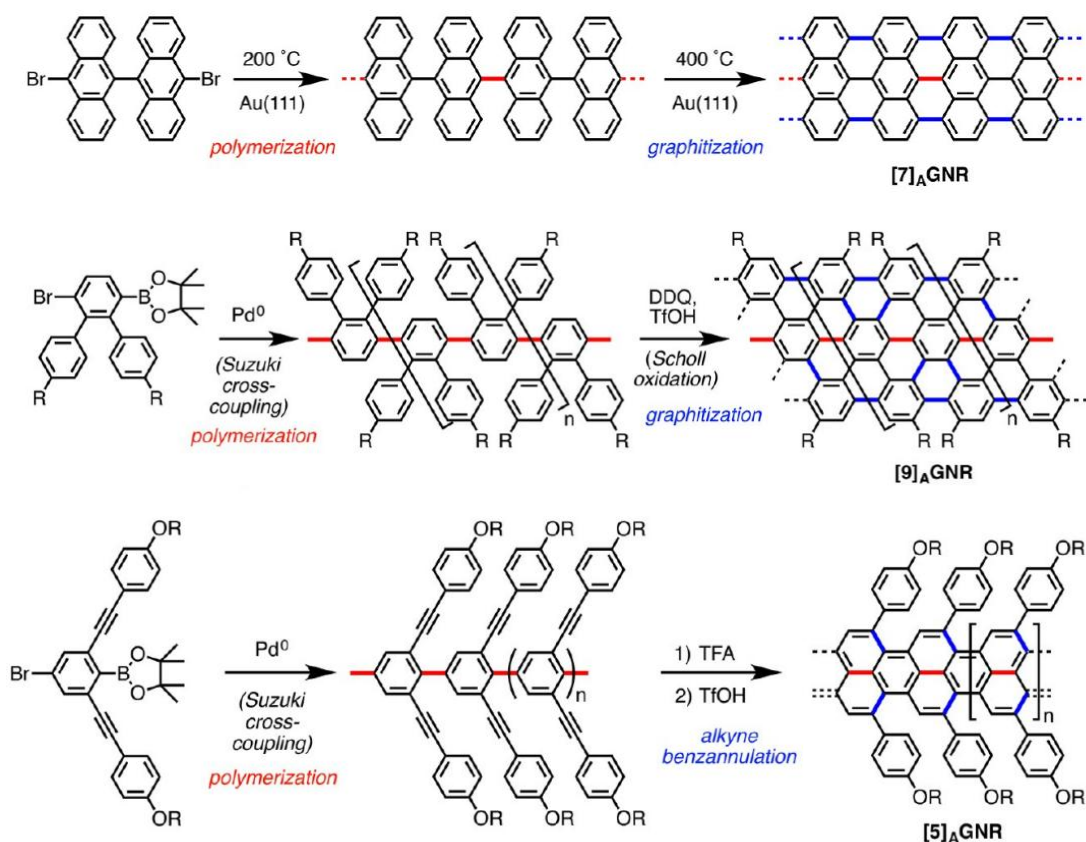


Рисунок 1.19 – Примеры синтеза графеновых нанолент [77–79]

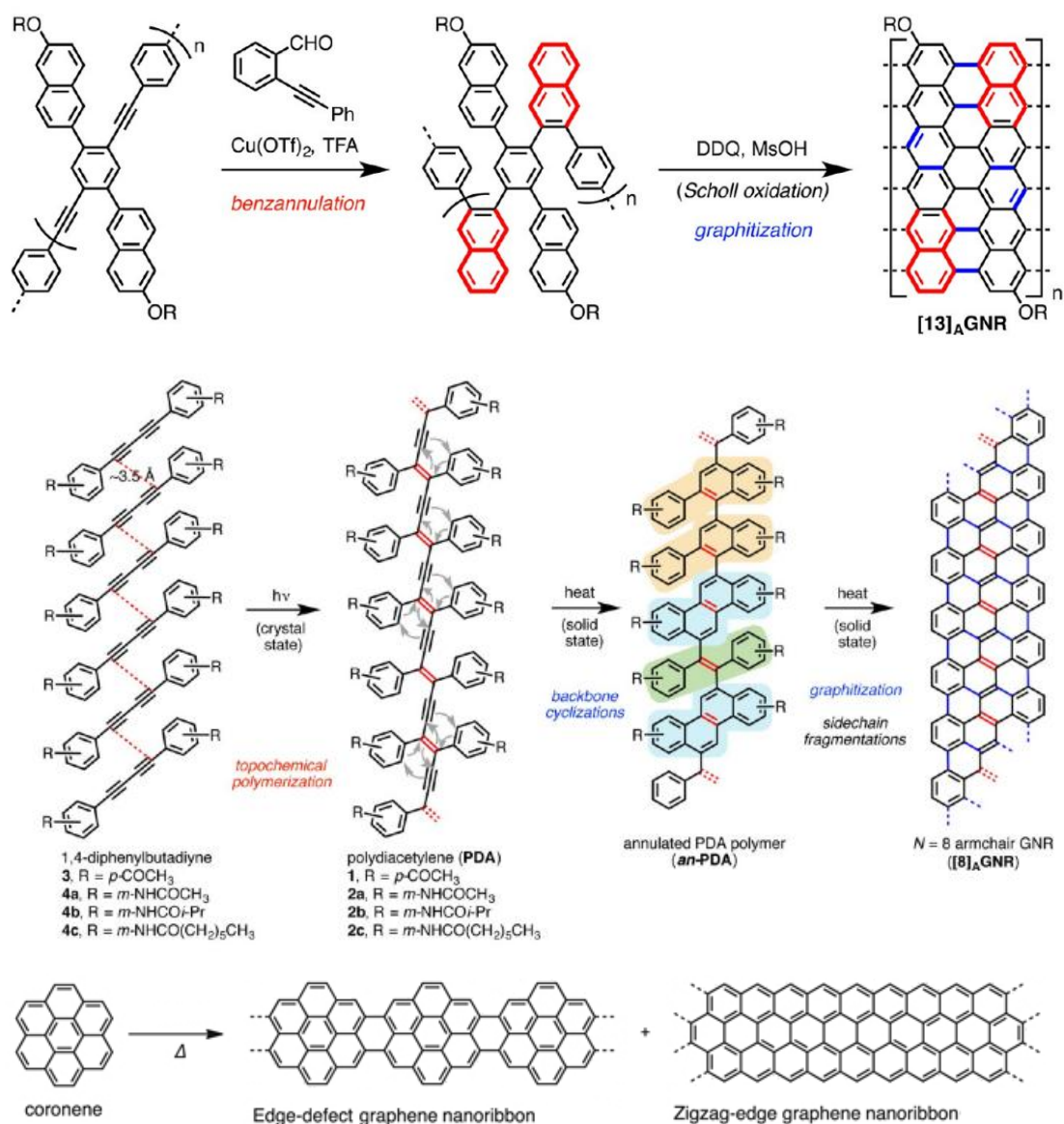


Рисунок 1.20 – Примеры синтеза графеновых нанолент [59, 80, 81]

Перечисленные выше методы получения графена могут быть использованы в первую очередь к способам получения 2D углеродных материалов. Наиболее перспективным подходом к синтезу объемных углеродных материалов (рисунок 1.11–12), на наш взгляд, является синтетический подход группы Рубина, где за основу берутся диацетиленовые (диэтинильные, бутадииновые) производные ароматических соединений и используется метод твердофазной топохимической полимеризации.

Процесс топологической полимеризации – это особый вид полимеризации, не типичный для промышленности [82]. Для кристаллов некоторых

диацетиленовых соединений возможность их топологической химической полимеризации в условиях нагрева, облучения видимым, УФ, рентгеновским или гамма-излучением или применения высокого давления, в основном зависит от того, как молекулы в кристалле расположены друг по отношению к другу (рисунок 1.21) [83, 84]. Большое количество исследований показывает, что параметры структуры диацетиленовых мономеров, которые могут подвергаться топологической химической полимеризации, обычно должны соответствовать следующим эмпирическим характеристикам:

- стопочная упаковка мономеров в кристалле с параллельным расположением диацетиленовых групп;
- расстояние d между молекулами вдоль направления стопки должно быть не более 5 \AA ;
- расстояние в упаковке между первым атомом углерода одной молекулы и четвертым атом другой молекулы углерода в бутадииновых звеньях не более 4 \AA ;
- угол между мономерами должен быть равен примерно 45° .

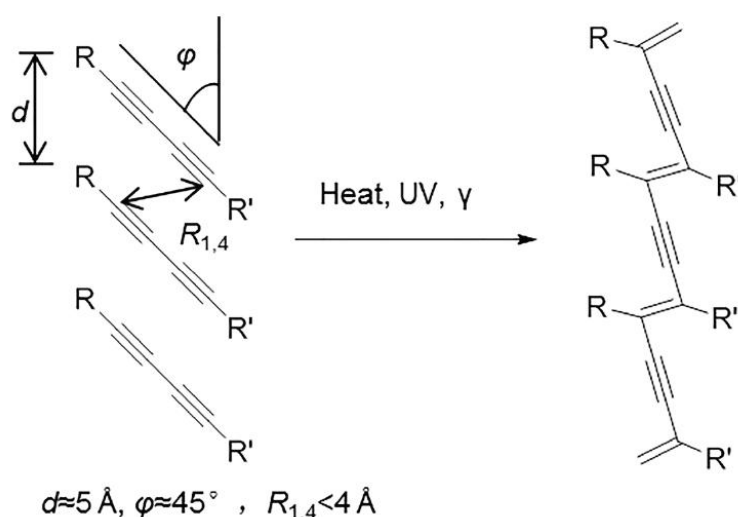


Рисунок 1.21 – Топохимическая полимеризация 1,4-присоединения бутадииновых соединений в твердом состоянии [72]

При увеличении длины полиалкинильных групп изменяются параметры, при которых возможна их полимеризация. Так, для гексатриена (триацетилена)

параметрами, при которых возможно 1,6–присоединение, являются: 1) расстояние d между соседними молекулами должно быть 7.4 Å; 2) угол между мономерами должен быть равен примерно 28° ; 3) расстояние между первым атомом углерода одной молекулы и шестым атом другой молекулы углерода в гексатрииновых (триацетиленовых) звеньях должно быть не более 4 Å (рисунок 1.22).

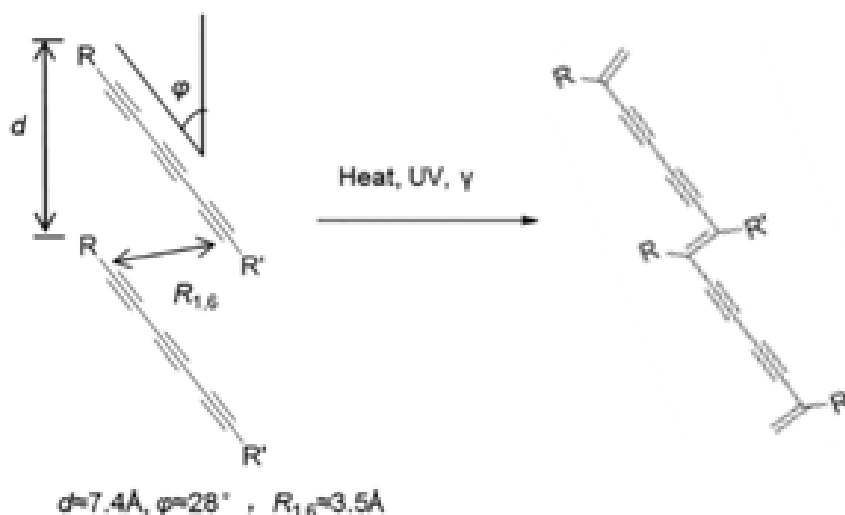


Рисунок 1.22 – Топохимическая полимеризация 1,6–присоединения гексадириновых соединений в твердом состоянии [72]

При увеличении длины алкинильных групп расширяются и пути возможной симметричной полимеризации. Например, для октатрииновых производных возможно несколько вариантов топахимической полимеризации. Особенностью 1,4–присоединения октатетраинов можно считать образование полимера лестничного типа. Такой полимер образуется путём двух последовательных 1,4–присоединений.

Как правило, топологической полимеризации могут подвергаться только производные диацетилена, заместители которых могут образовывать водородные связи или заместители которых имеют высокий дипольный момент [85]. Такими заместителями являются уретановые группы. Эти группы могут образовывать водородные связи друг с другом в соседних молекулах. Хотя производные диацетилена, содержащие уретановые группы в заместителях, почти не

полимеризуются при нагревании, они могут проявлять полимеризационную активность при облучении ультрафиолетовым светом, рентгеновскими лучами или рентгеновскими лучами [86]. Эта особенность может быть связана с высокой энергией активации, необходимой для термической полимеризации, в то время как энергия активации света и рентгеновских лучей относительно низкая. Иногда при полимеризации возникает проблема, заключающаяся в том, что возбужденное состояние мономера гасится полимерной цепью [87–89].

Ещё одним способом обеспечения необходимых параметров полимеризации является стратегия совместной супрамолекулярной сборки. Эта стратегия основана на выборе молекул–хозяев для управления укладкой диацетиленовых мономеров (молекул–гостей), чтобы обеспечить твердофазную топологическую полимеризацию последних [90]. Этот метод называется сополимеризацией в супрамолекулярной сборке хозяин–гость (рисунок 1.23). Молекула–хозяин контролирует расположение молекулы–гостя посредством водородных связей и ориентирует молекулы таким образом, чтобы диацетиленовые звенья могли подвергаться топологической полимеризации [72, 91].

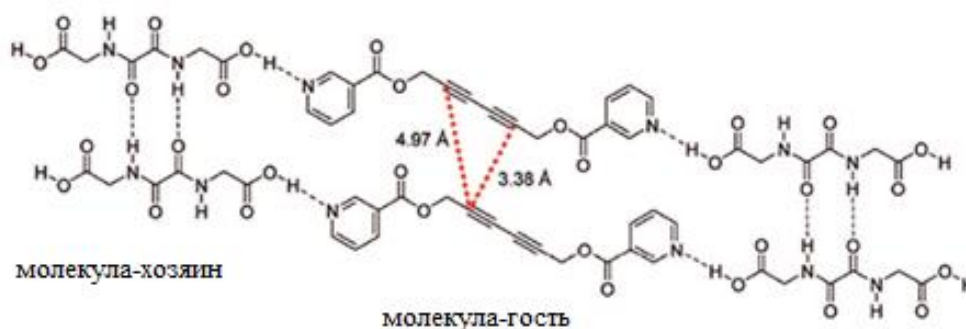


Рисунок 1.23 – Пример топохимической сополимеризации в сборке хозяин–гость [72]

Области применения диацетиленовых полимерных материалов

Полидиацетиленовые материалы обладают электрическими и оптическими свойствами благодаря сильно делокализованным электронам вдоль направления полимерной цепи, поэтому они привлекли к себе широкое внимание в области

оптоэлектроники [92]. Монокристаллы полидиацетилена с регулярным расположением атомов получают методом твердофазной топологической полимеризации, которая может образовывать протяженную сопряженную систему во всей полимерной цепи, которая считается модельной системой для изучения одномерного переноса заряда. Теоретические расчеты и измерения длины свободного перемещения электронов показывают, что монокристаллы полидиацетилена должны обладать высокой подвижностью электронов [93, 94]. Однако текущая подвижность электронов в тонкопленочных полевых транзисторах на основе полидиацетиленовых материалов составляет всего $3,8 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [95]. Полидиацетиленовые материалы также имеют высокие нелинейно-оптические коэффициенты третьего порядка и считаются идеальными материалами для волноводных полностью оптических коммутационных устройств [96, 97]. В настоящее время некоторые исследовательские группы также используют полимеризацию диацетиленовых компонентов с основаниями Льюиса для удаления атомов йода и получения углеродных наноматериалов в мягких условиях [98, 99]. Нанотрубки [100–102], наностержни [103], наноленты [59,73] получают путем нагревания полимера, содержащего две диацетиленовые группы.

Однако наиболее широко используют диацетиленовые материалы как сенсоры: температуры [104, 105], света [106], pH [107], электрического поля [108] и магнитного поля [109]. Известно также применение диацетиленовых материалов в солнечных ячейках для фотокаталитического разложения воды (рисунок 1.24) [110]. Квантовая эффективность таких материалов достигает 10% при излучении 420–700 нм.

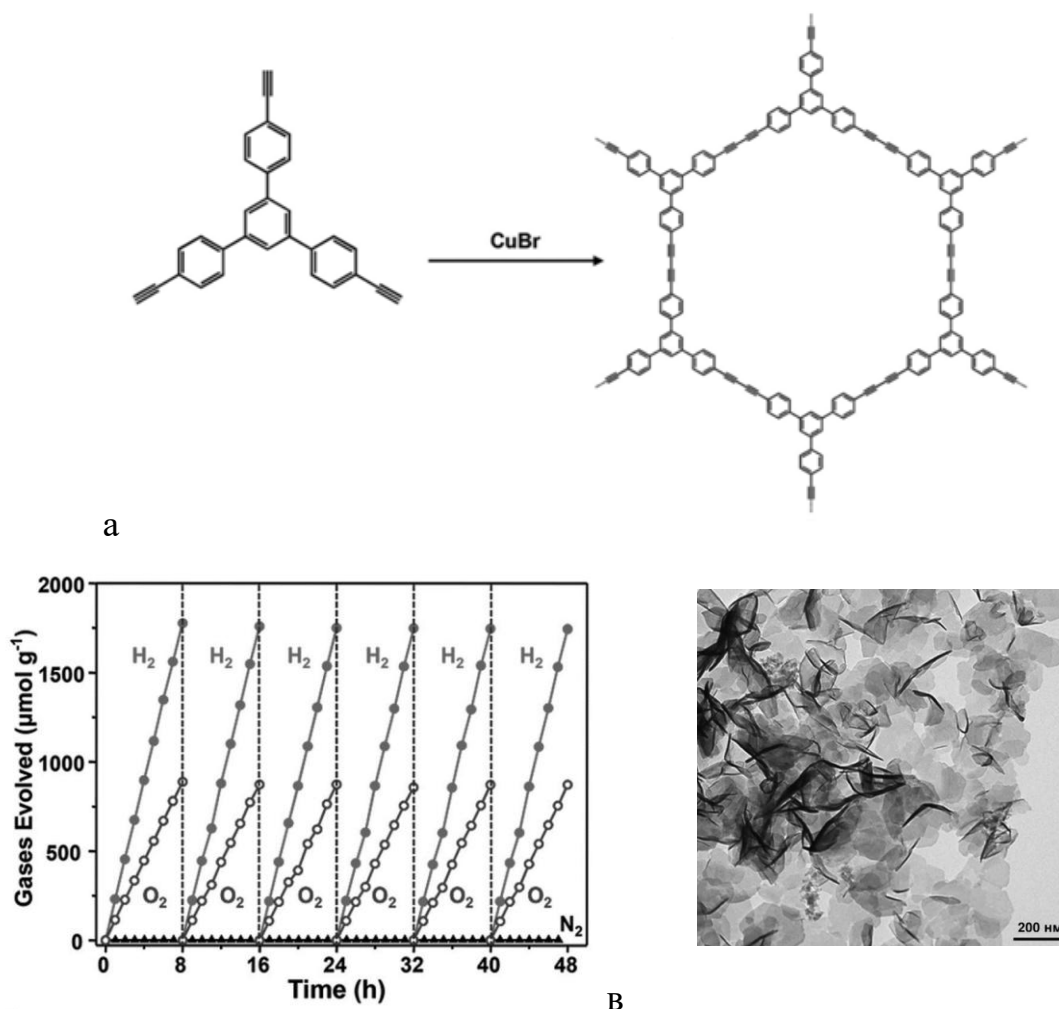


Рисунок 1.24 – Химическая структура фотокатализатора и реакция его получения из 1,3,5–трис–(4–этинилфенил)–бензола (а), фотокаталитическое разложение воды (б), микрофотография с ПЭМ (в) [110].

1.7 Методы синтеза этинильных и бутадиеновых производных

Развитие области химии ацетилена и его производных связано с выдающимися химиками: А.Е. Фаворским, С.В. Лебедевым, М.Г. Кучеровым, И.Н. Назаровым, М.Ф. Шостаковским и другими. Работы, выполненные этими учеными и их учениками, широко применяются как во многих промышленных, так и лабораторных синтезах. Проведенные за сто лет исследования в области химии моно-, ди- и полиацетиленов разнообразны и получили обширное развитие. В основном это связано с открытием новых направлений в синтетической химии, методов и каталитических реакций [111–113].

Синтез соединений, содержащих бутадиеновые группы, может быть осуществлен различными методами. Одним из наиболее простых приемов является удаление галогенов от бутадиеновых соединений, например, от тетрабромбутадиена. Данный синтез был осуществлён химиками Робертом Лесли и Шарлем Прево ещё в 1925 году (рисунок 1.25). Этим методом ими впервые был получен чистый диацетилен [112].

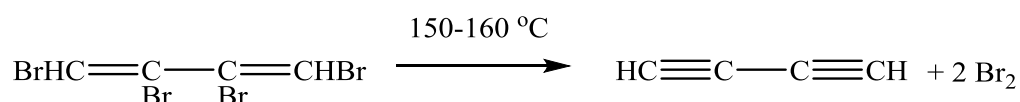


Рисунок 1.25 – Схема синтеза диацетилена из тетрабромбутадиена

Условиями осуществления данного типа реакций в основном является нагрев до 150 – 160 °С в спиртовом растворе щёлочи. Также получение диацетилена возможно с применением вместо спиртового раствора щёлочи – цинковой пылью в кипящем спирте в инертной атмосфере. Реакция осуществляется преимущественно для хлорпроизводных бутана.

Аналогичным способом могут быть получены диацетилен и его гомологи из тетрабромбутанов (рисунок 1.26). Реакция проходит в спиртовом растворе щёлочи при 120 °С с отщеплением молекул HBr [112].

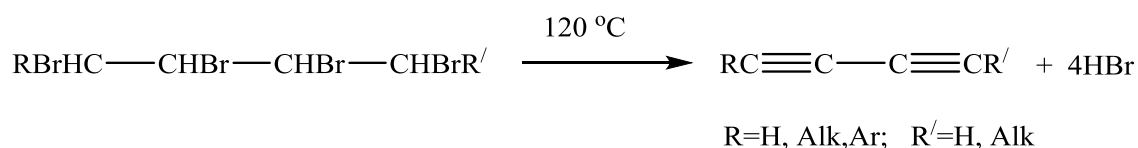


Рисунок 1.26 – Схема синтеза диацетилена и его гомологов

Ещё одним из достаточно надёжных и широко распространённых способов синтеза терминальных этинильных, а также симметричных и несимметричных бутадиеновых производных, является реакция разложения ацетиленовых и диацетиленовых спиртов. Фаворский впервые провёл реакцию распада ацетиленового спирта с водным раствором гидроксида калия при нагревании.

Затем аналогичный подход был применён и для диацетиленовых спиртов. Общая схема получения таким способом соединений, содержащих одну или несколько сопряжённых тройных связей представлена на рисунке 1.27.

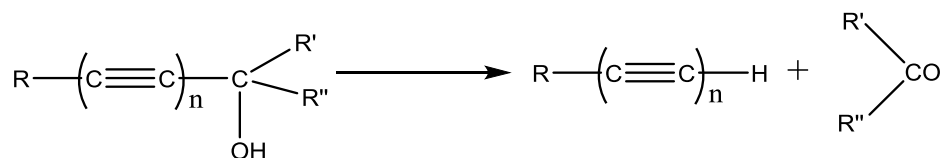


Рисунок 1.27 – Схема расщепления третичных ацетиленовых и диацетиленовых спиртов [112]

Явление изомеризации α -ацетиленовых углеводородов было открыто Фаворским при изучении дегидрохлорирования предельных дихлоридов. Такая изомеризация осуществима в присутствии спиртовой щёлочи при нагревании. При таких условиях в молекулах α -ацетиленовых углеводородов происходит перемещение тройной связи из α - в β -положение, а также происходит перескок β -водородных атомов в α -положение. На рисунке 1.28 представлен механизм такой перегруппировки.

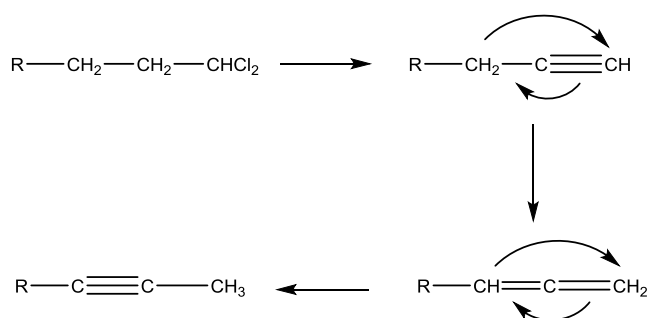


Рисунок 1.28 – Механизм ацетилен–алленовой перегруппировки

Эта перегруппировка применима и для гомологов диацетилена. Так, например, можно получить гексадин–2,4 из 1,2,5,6–тетрабромгексана (рисунок 1.29). Условия осуществления реакции аналогичны ацетиленовым углеводородам.

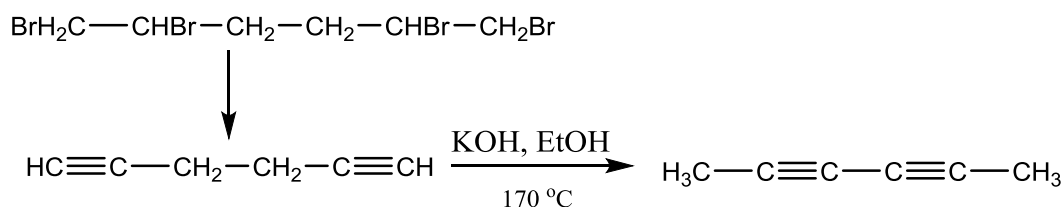


Рисунок 1.29 – Схема синтеза гекса-2,4-диина

Однако изомерные превращения могут быть и обратными (рисунок 1.30), что также было показано Фаворским. Им было выявлено, что при нагревании алкинов с металлическим натрием происходит перемещение тройной связи из β -положения (иногда и из γ -положения) в α -положение. Кроме металлического натрия возможно применение амида натрия, который оказывает аналогичное изомеризирующее действие.

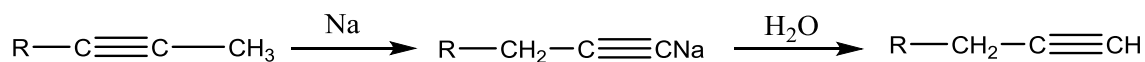


Рисунок 1.30 – Пример перегруппировки тройной связи из β -положения в α -положение

Открытие и изучение Фаворским изомеризации ацетиленов стало удобным инструментом в получении этинильных и бутадиеновых производных [112].

Реакции кросс-сочетания и связанные с ними реакции в настоящее время относятся к числу наиболее универсальных и полезных синтетических методов для проведения как синтезов в органических лабораториях, так и на промышленных предприятиях. Эти реакции представляют собой сравнительно новую технологию, основы которой были заложены работой ученых в 1970-х годах. Их разработка и широкое применение стали бурными после полной реализации их синтетической пользы и открытия в 1990-х годах значительного усиления активности, проявляемого комплексами металлов с объемными, сильно σ -донорными лигандами. В конечном счете, важность, успех и популярность этой области исследований были высоко оценены и привели к присуждению

Нобелевской премии по химии в 2010 году Р. Хеку, Э. Негиши и А. Сузуки в 2010 [114, 115].

Как правило, все эти реакции нуждаются в катализаторе на основе из переходных металлов (Co, Rh, Pd и др.), чтобы протекать с синтетически полезной скоростью. Разные катионы способны катализировать различные стадии этих реакций. Катализаторы на основе палладия доминируют в реакциях кросс-сочетания, что, помимо их синтетического применения в лабораторных и промышленных масштабах, позволило стать этим реакциям стандартными методами оценки реакционной способности новых потенциальных палладиевых катализаторов [115].

Одной из первых реакция кросс-сочетания с получением новой углерод-углеродной связи является реакция Вюрца-Фиттига (рисунок 1.31). Она заключается во взаимодействии арилгалогенидов или алкилгалогенидов с металлическим натрием. Происходит обмен металла и галогена с образованием связи C-C, возникающей в реакции нуклеофильного замещения с образованием нового соединения [116].

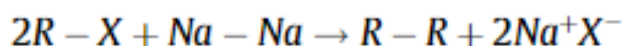


Рисунок 1.31 – Реакция Вюрца-Фиттига [116]

Кросс-сочетание по реакции Кадио-Ходкевича (Cadiot-Chodkiewicz) (рисунок 1.32) в органической химии представляет собой взаимодействие соединений с концевым алкином и галогеналкином. Это катализируемая одновалентными солями меди (в большинстве случаев галогенидами) реакция также нуждается в присутствии аминовых оснований. Продуктом реакции является несимметричный 1,3-диин [117].

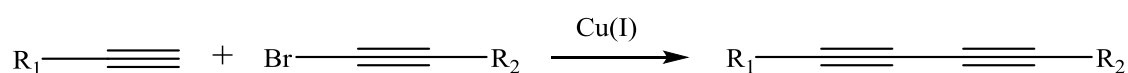


Рисунок 1.32 – Схема реакции Кадио-Ходкевича

Хотя эта реакция была открыта ещё в 1957 году, было проведено мало исследований механизма процесса образования тройной связи С–С. Это связано с высокой реакционной способностью обычно используемых бромацетиленов, что затрудняет кинетические исследования. Как показано на рисунке 1.33, предполагается, что механизм связи по реакции Кадио–Ходкевича включает депротонирование ацетиленового протона аминным основанием с последующим образованием ацетилида меди(I). Предполагается, что окислительное присоединение бромалкина к образующемуся на месте ацетилиду меди происходит в качестве второй стадии, приводящей к короткоживущему комплексу Cu(III), который впоследствии эволюционирует путем восстановительной элиминации с образованием 1,4–дизамещенного–1,3–диина и регенерирует галогенид Cu(I). Тип основания имеет важное значение для реакции; оно необходимо не только для нейтрализации бромистоводородной кислоты, образующейся в результате реакции, но также стабилизирует образующийся ацетилид меди(I) и значительно влияет на окисляемость ионов меди(I). Помимо использования амина, часто добавляют гидрохлорид гидроксилamina, восстановитель, для снижения уровня образующегося Cu(II) и, следовательно, восполнения Cu(I), потерянного в ходе этого процесса. В условиях Кадио–Ходкевича 1–бромалкины могут вступать в реакцию сами с собой с образованием симметричных 1,3–диinov, особенно в случае партнера по реакции в виде менее кислых алкинов, таких как алифатические ацетилены. Однако этот процесс, приводящий к нежелательному симметричному продукту, образующемуся из 1–бромалкина путем обмена галоген–металл может быть подавлен аминами или использованием низких концентраций иона меди(I) и галогенацетилена [117].

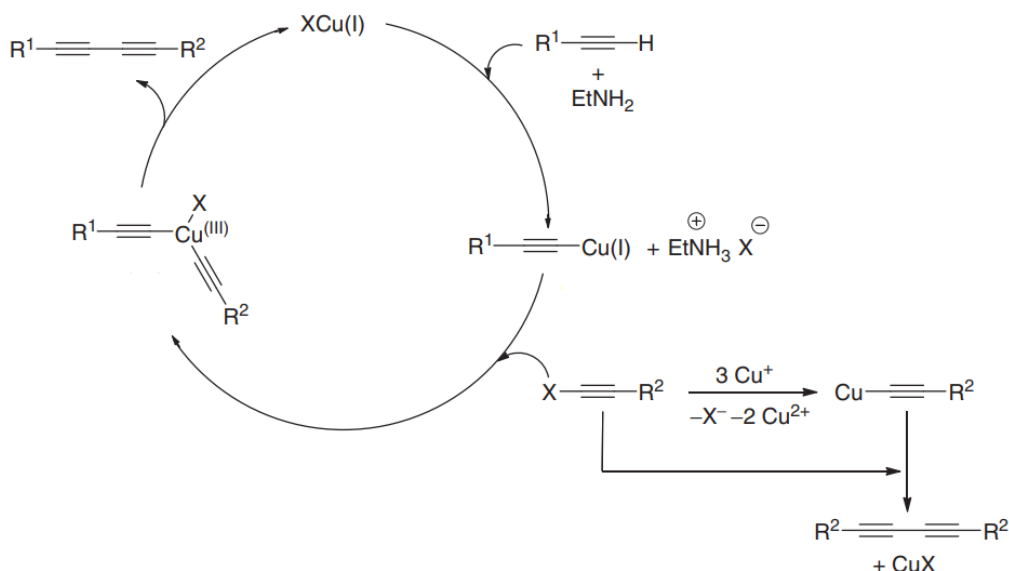


Рисунок 1.33 – Механизм реакции Кадио–Ходкевича [117]

Реакция Кастро–Стефенса (Castro–Stephens Coupling) (рисунок 1.34) включает получение арилацетиленов путем соединения ацетилидов меди с арилгалогенидами в кипящих пиридинах. Реакция открыта в 1963 году. В настоящее время этот подход является одним из наиболее часто используемых методов синтеза арилацетиленов. Более того, при условии соединения по реакции Кастро–Стефенса ацетилены также соединяются с винилгалогенидами или даже аллилгалогенидами и аминами, в результате чего при соединении с аминами образуются индолы [119].

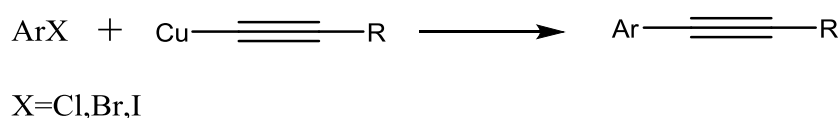


Рисунок 1.34 – Общая схема реакции Кастро–Стефенса

Механизм реакции представлен на рисунке 1.35. Ацетиленид меди с основанием образуют комплексное соединение, которое далее реагирует с арилгалогенидом с образованием нового комплексного соединения меди. Затем происходит отсоединение галогенида меди и образование нового соединения (арилацетилена).

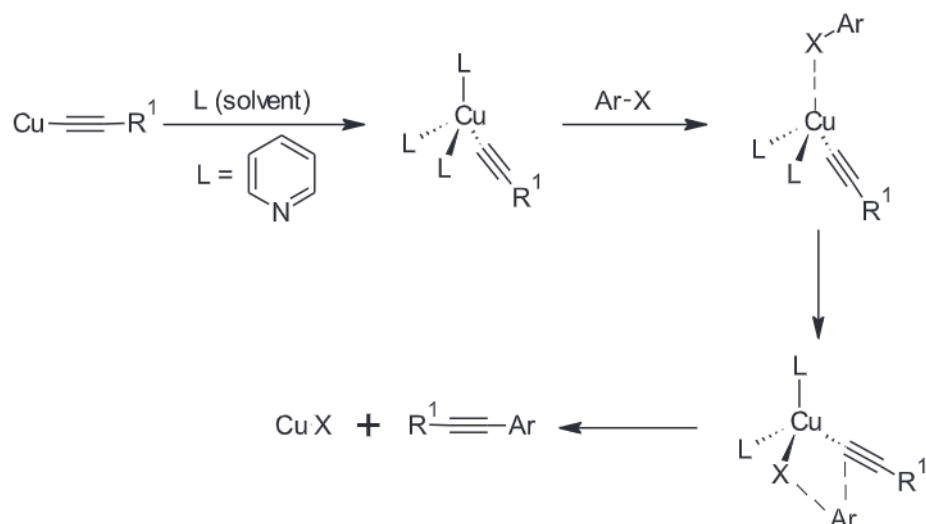


Рисунок 1.35 – Механизм реакции Кастро–Стефенса [115]

Реакция Кумады (Kumada coupling) (рисунок 1.36) образование новой углерод–углеродной связи происходит между реагентом Гриньяра и органическим галогенидом в присутствии катализатора. В качестве катализаторов могут выступать органические соединения содержащие палладий или никель.

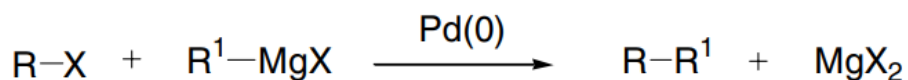


Рисунок 1.36 – Общая схема реакции Кумады [115]

Механизм этой реакции в присутствии палладиевого катализатора отличается от механизма реакции Гриньяра. Механизм с применением в качестве катализатора соединения с палладием в реакции Кумады аналогичен механизму в других реакциях кросс-сочетания. Каталитический цикл включает окисление палладия(0). Первоначально катализатор $\text{Pd}(0)$ вставляется в R-X связь органического галогенида. Это окислительное присоединение образует органический палладиевый (II) комплекс, который далее путём трансметаллирования реагентом Гриньяра образует гетероорганический комплекс. На следующем этапе происходит изомеризация, которая приводит

органические лиганды рядом друг с другом во взаимное цис-положение. И, наконец, осуществляется восстановительное удаление катализатора и образуется углерод–углеродную связь. Для палладиевых катализаторов окислительное присоединение, которое часто определяет скорость реакции, происходит медленнее, чем в системах с никелевыми катализаторами [119].

Современное понимание механизма взаимодействия, катализируемого никелем, ограничено. Можно лишь полагать, что механизм реакции протекает по-разному при различных условиях реакции и при использовании различных лигандов никеля. В целом механизм можно описать как аналогичный схеме палладия. Однако при определенных условиях реакции этот механизм не может объяснить все наблюдения [120].

Реакция Хека (Heck reaction) (рисунок 1.37) представляет собой взаимодействие ненасыщенного галогенида с алкеном в присутствии основания и палладиевого катализатора с образованием замещенного алкена. Эта реакция является одним из способов замещения алкенов.

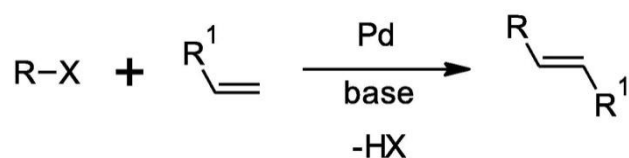


Рисунок 1.37 – Схема реакции Хека [115]

Реакция Хека (Heck reaction) это первый пример катализируемой палладием реакции проходящей с образованием углерод-углеродной связи. Этот же каталитический цикл (рисунок 1.38) наблюдается и в других реакциях кросс-сочетания, катализируемых Pd(0).

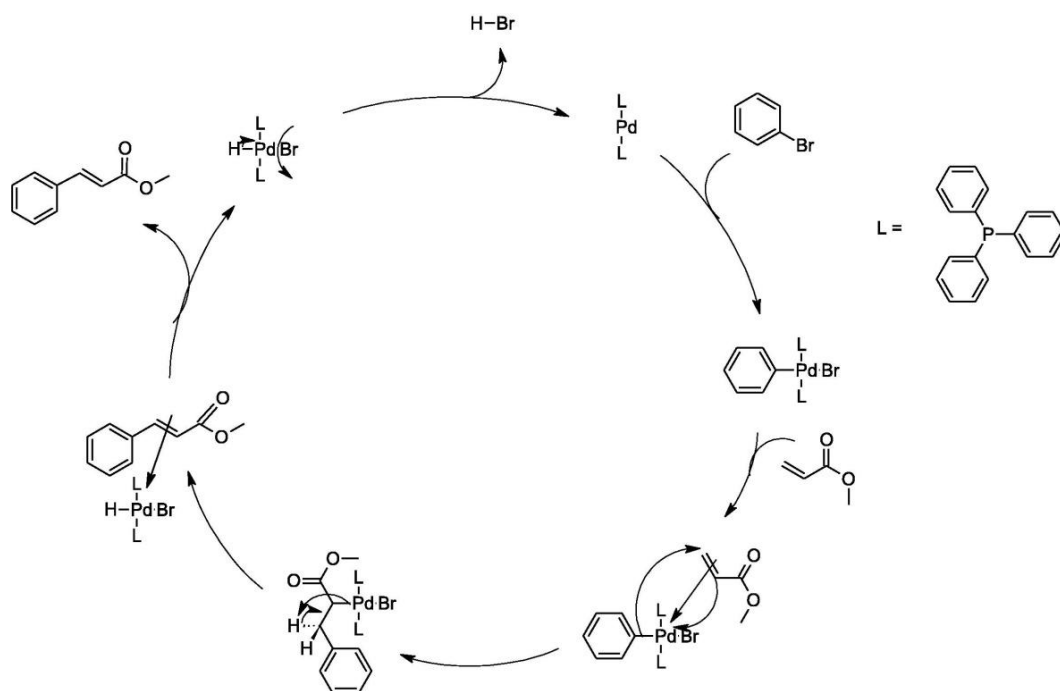


Рисунок 1.38 – Механизм реакции Хека [116]

Реакция Соногаширы (Sonogashira reaction) (рисунок 1.39) применяется для образования углерод–углеродной связи между алкином и арил- или винилгалогенидом. Данная реакция катализируется органическими комплексами с палладием, а также нуждается в сокатализаторе – одновалентном галогениде меди. Реакции Хека и Соногаширы более требовательны к катализатору и условиям осуществления, так как существует вероятность того, что может быть запущен механизм гетерогенной реакции [114].

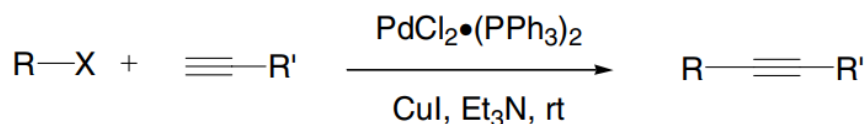


Рисунок 1.39 – Реакция Соногаширы [121]

Несмотря на обширные исследования металлических катализаторов на основе палладия для реакции Соногашира в 21 веке, сравнительно мало исследований было посвящено механизму действия этих катализаторов. Исследования дополнительно осложняются разнообразием условий реакции, при

которых проводился катализ, а именно введением меди (I), органических лигандов для Pd (в том числе фосфинов) и различными основаниями, растворителями и температурами. Механизм гомогенной реакции Соногаширы в присутствии медных катализаторов достаточно хорошо зарекомендовал себя и показан на рисунке 1.40. После получения Cu-алкинилорганического реагента *in situ*, он вступает в основной цикл реакции кросс-сочетания, катализируемым Pd [114].

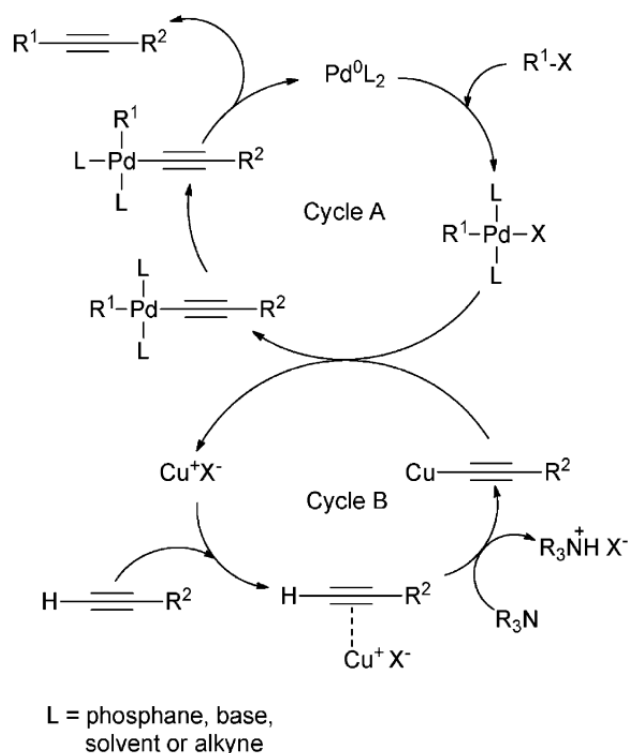


Рисунок 1.40 – Механизм реакции Соногаширы [114]

Помимо упомянутых выше реакции кросс-сочетания известны и другие, например, реакция Хиямы (Hiyama), Сузуки (Suzuki), Стилле (Stille), Негиши (Negishi), Кори-Хауса (Corey-House), Фукуямы (Fukuyama), Либескинда-Срогля (Liebeskind-Srogl) и другие. А также существует огромное множество различных модификаций реакции кросс-сочетания. Рассмотренные выше реакции ближе по тематике, по используемым органическим соединениям и поэтому были описаны подробнее.

Выводы по первой главе

Обзор литературы показал, что кроме хорошо известных аллотропных форм углерода: графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки и стеклоуглерод, гипотетически предсказаны сотни новых его кристаллических форм. Синтетически полученных таких форм на данный момент нет.

Термолиз расплавов многих ароматических соединений приводит к образованию рентгеноаморфного углеродного остатка. При этом увеличение температуры плавления кристаллических полициклических ароматических соединений до 400–500 °С (происходящем, например, при увеличении числа циклов в молекуле) может привести к началу разложения (например, путем дегидроконденсации) такого соединения еще в твердом состоянии. Что может 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 соединений, а также этинильных и бутадииновых производных ароматических соединений. При термолизе последних могут образовываться новые углерод–углеродные связи за счет 1,4–присоединения. Такое связывание между молекулами может обеспечить образование углеродного материала, имеющего кристаллическую структуру.

Методы получения диацетиленовых соединений включают такие реакции, как реакция Глязера, Кадио–Ходкевича, Соногаширы и другие. Эти реакции кросс–сочетания являются удобным инструментом, обеспечивающим образование новых углерод–углеродных связей. Они были выбраны для получения новых органических прекурсоров в данной работе.

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 термолиза;
- 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.

ГЛАВА 2. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ТЕРМОЛИЗА

Исследование прекурсоров, перспективных для получения углеродных материалов, удобно начать с кубовых красителей, относящихся к классу полициклических хинонов. Данные соединения благодаря высокой молекулярной массе и прочным межмолекулярным связям имеют высокую температуру плавления. В случае, когда температура начала разложения находится ниже температуры плавления, можно ожидать частичного сохранения мотива структуры молекулярного кристалла в продукте термолиза. Из-за исключительно низкой растворимости в органических растворителях кубовых красителей их кристаллы до сих пор в большинстве случаев не были получены, а структура не была решена. Поскольку знание взаимного расположения молекул в кристалле важно для анализа механизма термолиза, нами были поставлены эксперименты по выращиванию монокристаллов. Из выбранных нами полициклических ароматических хинонов с неизвестными ранее структурами были: 2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинона (**1**) (кубовый золотисто–желтый), бисбензимидазо[2,1–b:2',1'–i]бензо[lmn][3,8]фенантролин–8,17–дион (**2**) (кубовый бордо), 4,4'–диметил–6,6'–дихлортиоиндиго (**3**) (кубовый ярко–розовый).

Другое важное направление работ было связано с синтезом органических соединений, содержащих одну или несколько этинильных или диацетиленовых (бута–1,3–дииновых) групп. Как промежуточные соединения при их синтезе бута–1,3–дииновых производных были получены и исследованы ряд ацетиленовых (этинильных) соединений. Для сравнения и обобщения свойств полученных групп соединений, рассматриваемых как прекурсоры углеродных материалов, было проведено исследование процесса термолиза методом совмещенного термогравиметрического и дифференциального калориметрического анализа (Глава 3).

Выбранные объекты исследования требуют применения широкого набора инструментов и методов. Данные методы были применены в большинстве

случаев как в отношении исходных веществ, промежуточных соединений, так и продуктов органического синтеза и продуктов термолиза.

2.1 Методы исследования ароматических соединений

Для большинства полученных соединений методы анализа включали: энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, порошковый рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, синхронный термический анализ, инфракрасную спектроскопию, ультрафиоленово-видимую спектроскопию, фотолюминесцентную спектроскопию, рамановскую спектроскопию (спектроскопию комбинационного рассеяния), низкотемпературную адсорбцию азота, просвечивающую (трансмиссионную) электронную микроскопию. Для соединений, размер и качество монокристаллов которых были достаточны, были дополнительно проведены исследования с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции. Для ряда соединений был применен элементный анализ методом сжигания.

Морфологию прекурсоров и углеродных материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-7001F. Элементный анализ проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре Oxford INCA X-max 80, которым оснащён микроскоп. Просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM-2100F позволил изучить морфологию углеродных материалов при пространственном разрешении 0,2 нм.

Рентгенофазовый анализ проводили при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с медным анодом с использованием излучения CuK_α ($\lambda=0,154$ нм). Дифрактограммы записывались в диапазоне углов от 5° до 90° со скоростью 5 град/мин.

Исследование структур полученных монокристаллов проводили на монокристаллическом дифрактометре «Bruker» D8 Quest (MoK_α -излучение, $\lambda=0,71073$ Å, графитовый монохроматор) и Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором

HyPix-6000HE (CuK α , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Измерения проводились при 293 К и 100К соответственно.

С целью установления параметров фазовых переходов были проведены термоаналитические исследования с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA Jupiter 449F1, оборудованным держателем TG/DSC, и получены данные дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии. Образец навеской 5–7 мг помещался в корундовый тигель, нагрев производился до температуры 1000°C со скоростью 10°/мин.

Для установления наличия определённых химических связей и групп в веществе и их идентификации осуществлена инфракрасная спектроскопия. Анализ осуществлялся на приборе Shimadzu IRAffinity с Фурье преобразователем. Измерения проводились в диапазоне от 400 до 4000 см $^{-1}$ с разрешением 4 см $^{-1}$. Образец в виде порошка фиксировался в «таблетке» из сухого бромида калия.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) применялась для исследования строения углеродных материалов, полученных после термогравиметрических исследований. Измерения проводились на приборе NT-MDT Ntegra Spectra при длине волны лазера 473 нм. в диапазонах от 1000 до 1950 см $^{-1}$ и от 2500 до 3310 см $^{-1}$ с дифракционной решёткой 1800 штх/мм. Время накопления спектров варьировалось от 5 до 60 секунд.

Определение энергии электронных переходов проводились при анализе спектров видимого и УФ диапазонов на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV 2700 в диапазоне 185 – 850 нм. Источниками излучения служат две лампы – вольфрамовая галогенная лампа накаливания и дейтериевая лампа, переключение между ними осуществлялось при 320 нм. Оптический путь для кювет для исследования жидких образцов составляет 10 мм.

Спектры фотолюминесценции были получены с помощью спектрометра RAMaker при возбуждении He–Cd лазером HCl–30UM(I)P с длиной волны 325 нм и мощностью 35 мВт.

XPS-спектроскопия проведена на системе Thermo K-Alpha на монохроматизированном излучении Al K α с размером зонда 400 мкм.

2.2 Структура и свойства полициклических ароматических хинонов

В качестве полициклических ароматических соединений было решено использовать кубовые красители. Во-первых, в них высокое отношение углерода к водороду, что приводит к высокому выходу углерода при термоллизе. Во-вторых, карбонильные группы приводят к образованию сильных водородных связей между атомами кислорода и атомами водорода ароматического ядра. Благодаря многочисленным прочным межмолекулярным связям, энергия образования кристаллической решетки из молекул оказывается высокой, из-за чего полициклические хиноны имеют низкую растворимость в большинстве растворителей, высокую теплоту плавления и высокие температуры плавления (выше 300–350 °C). При столь высоких температурах внутримолекулярные связи C–H (и в меньшей мере C=O) в заметной степени начинают разрушаться, при сохранении кристаллического состояния вещества в целом. Это может стать решающим фактором при превращении органического кристалла в кристаллическую форму углерода.

Все имеющиеся кубовые красители предварительно очищались от примесей путём перевода их в водорастворимую фенолятную форму водным щелочным раствором дитионита натрия (Na₂S₂O₄). Затем полученный раствор медленно окислялся на воздухе. Полученные осадки кубовых красителей отфильтровывались, промывались водой и сушились в сушильном шкафу. Очищенные кубовые красители использовались для выращивания монокристаллов одним из двух методов:

Метод 1: Сольвотермальный метод. Очищенный просушенный порошок кубового красителя массой 2–3 грамма и 30 миллилитров растворителя помещались в автоклав объёмом 40 мл. Для большинства кубовых красителей температурный режим проведения экспериментов состоял в нагреве до 200 °C в

течение 5 часов, выдержке в течение 10 часов и охлаждении до 30 °С в течение 100 часов. Полученные кристаллы механически отделяли от не растворившегося осадка красителя, промывали этанолом и просушивали на воздухе [122].

Метод 2: Сублимация в вакууме. Очищенный просушенный порошок кубового красителя массой 0,5 – 1,0 грамм помещался в стеклянную ампулу. Затем в ампуле делалась перетяжка, далее проводилась вакуумирование и отпайка. Подготовленная таким образом ампула помещалась в трубчатую печь, таким образом чтобы её нижняя часть (содержащая исходное вещество) находилась в зоне нагрева, а верхняя часть находилась вне печи (при более низкой температуре). Температурный режим проведения эксперимента состоял из медленного нагрева до температуры начала сублимации образца и выдержки при данной температуре 2 – 4 суток. Далее ампула с образцом охлаждалась с печью.

2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинон

Монокристаллы 2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинона (**1**) были выращены из раствора в орто-дихлорбензоле и имеют вид иголок жёлтого цвета [123]. Размеры кристаллов в длину достигали 1 мм, а в сечении 0.04 мм.

В элементарной ячейке соединения **1** находятся две кристаллографически независимые молекулы, расположенные в центрах симметрии (рисунке 2.1). В кристалле **1** молекулы образуют укладку, которую можно отнести под определение стопочной упаковки (рисунок 2.2а). Молекулы, занимающие симметрически неэквивалентные позиции, формируют два набора параллельных стопок (рисунок 2.2б). В одной из них межплоскостное расстояние составляет 3.370 Å, в другой – 3.354 Å, что очень близко к межслоевому расстоянию в структуре графита (3.35 Å). Между молекулами в соседних параллельных стопках присутствуют водородные связи C29–H29···O1 и C23–H23···O1, а между молекулами в ортогонально ориентированных стопках C3–H3···O2 и C8–H8···O2.

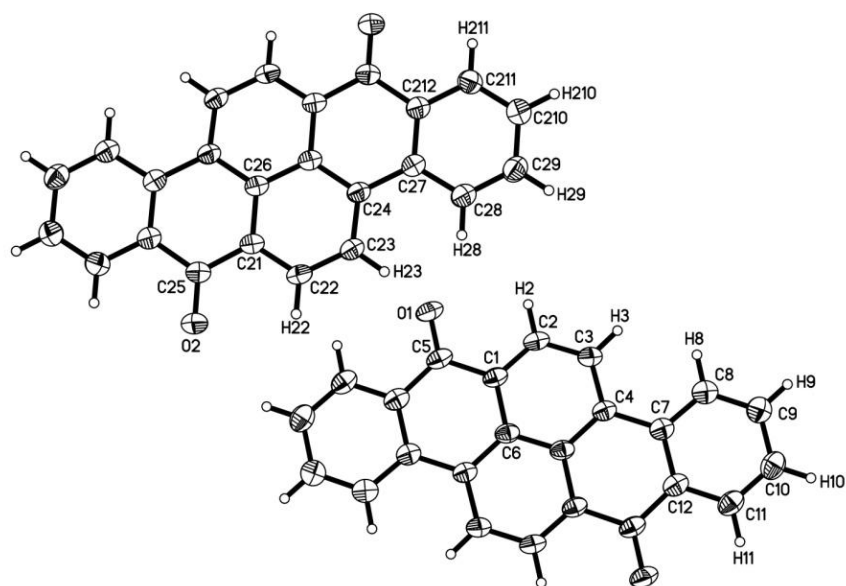


Рисунок 2.1 – Кристаллическая структура соединения **1**: нумерация атомов двух независимых молекул в кристалле

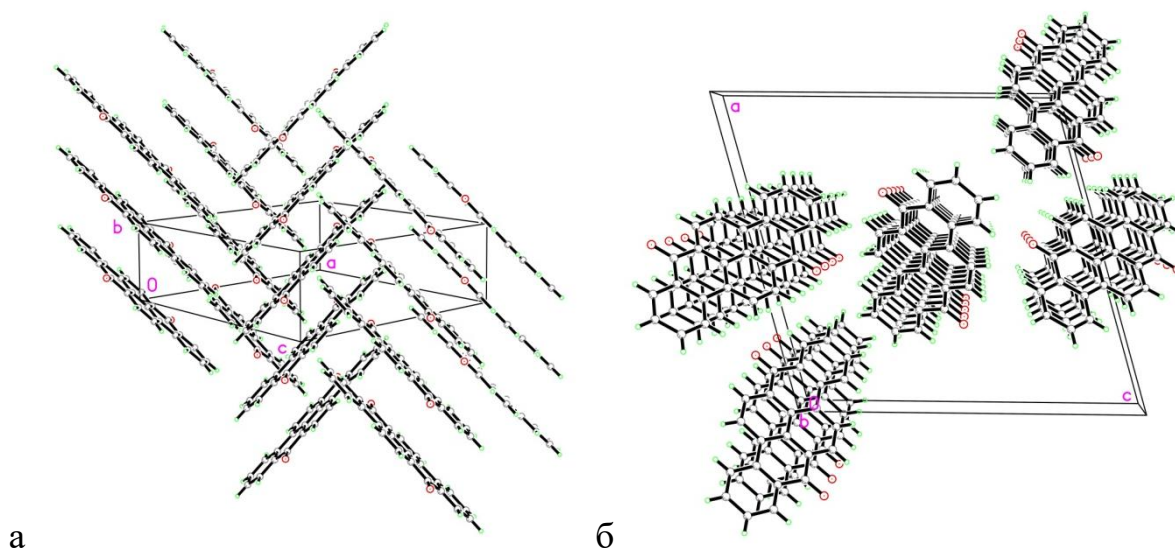


Рисунок 2.2 – Кристаллическая структура **1**: а – взаимная упаковка молекул, б – стопки молекул

Полициклическая ароматическая система в обеих молекулах практически плоская, среднее отклонение атомов углерода от этой плоскости равно 0.016 Å для первой молекулы (атомы C1÷C12) и 0.014 Å для второй (C21÷C212). Атом О отклоняется от этой плоскости на 0.052 и 0.095 Å для первой и второй молекул

соответственно. Исходя из кристаллической структуры (рисунок 2.3а) можно предполагать, что при твердофазном термоллизе соединения **1** нельзя получить графит.

Порошковая дифрактограмма соединения **1** хорошо согласуется с рассчитанной по решенной структуре для монокристалла (рисунок 2.3). Наличие дополнительных рефлексов на экспериментальной порошковой дифрактограмме, возможно, относится к примеси другой кристаллической модификации соединения **1**, а на относительные интенсивности оказывает влияние текстура, обусловленная игольчатой формой кристаллов.

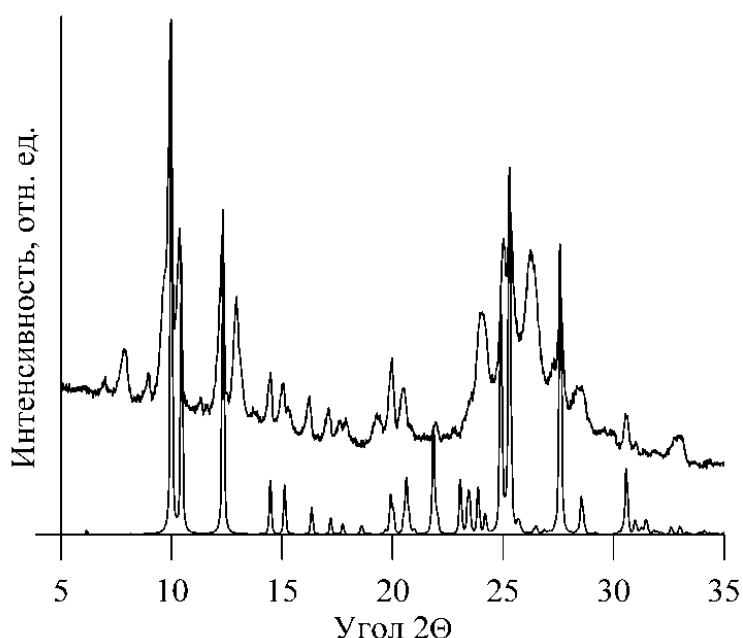


Рисунок 2.3 – Расчетная (внизу) и экспериментальная (вверху) порошковые дифрактограммы соединения **1**

В инфракрасном спектре **1** (рисунок П1) интенсивные полосы около $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям карбонильных групп, $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ – к колебаниям ароматического ядра, а $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ – к слабым сигналам С–Н связей. В видимом спектре **1** (рисунок П2) можно выделить широкие полосы поглощения около 226, 276, 433, 455 и 484 нм. Край поглощения **1** находится около 537 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны кристалла 2.31 эВ.

Измерение спектра фотолюминесценции порошка **1** показало наличие люминесценции в диапазоне 550–800 нм с максимумом около 685 нм. XPS–спектроскопия подтвердила состав **1**, в частности, основными пиками являются пик C1s около 200.4 эВ и O1s около 531.9 эВ (рисунок П.3).

Диаграмма состояния «пирен – 2,3–7,8–дibenзпирен–1,6–хинон»

Выращивание монокристаллов органических веществ с высокой точкой плавления часто осложнено тем, что при температуре плавления вещество разлагается. Проблема решается путем использования в качестве высокотемпературного растворителя родственного по структуре инертного и сравнительно легкоплавкого другого органического вещества.

По отношению к 2,3–7,8–дibenзпирен–1,6–хинону ($C_{24}H_{12}O_2$) таким растворителем может служить пирен ($C_{16}H_{10}$). Поэтому для определения удобства использования пирена для выращивания монокристаллов полициклических хинонов была построена диаграмма состояния «2,3–7,8–дibenзпирен–1,6–хинон – пирен» [124]. Согласно данным порошковой дифракции оба компонента были однофазными материалами. Пирен и 2,3–7,8–дibenзпирен–1,6–хинон имеют резкие пики плавления на кривой ДСК благодаря своей высокой чистоте. В связи с испарением жидкого пирена при температуре выше 200°C происходит изменение состава расплавленного образца. Таким образом, низкотемпературная часть диаграммы (91–100 мас. % пирена, что соответствует мольной доле пирена 0,943–1,00) была исследована до максимальной температуры 160°C. Чтобы разделить перекрывающиеся пики эвтектики и плавления последних кристаллов пирена, эти эксперименты проводились при скорости нагрева 0,1, 0,2, 0,5, 1 и 2°C/мин. Но только при 0,2–0,1 °C/мин эти пики могли быть разделены (рисунок 2.4).

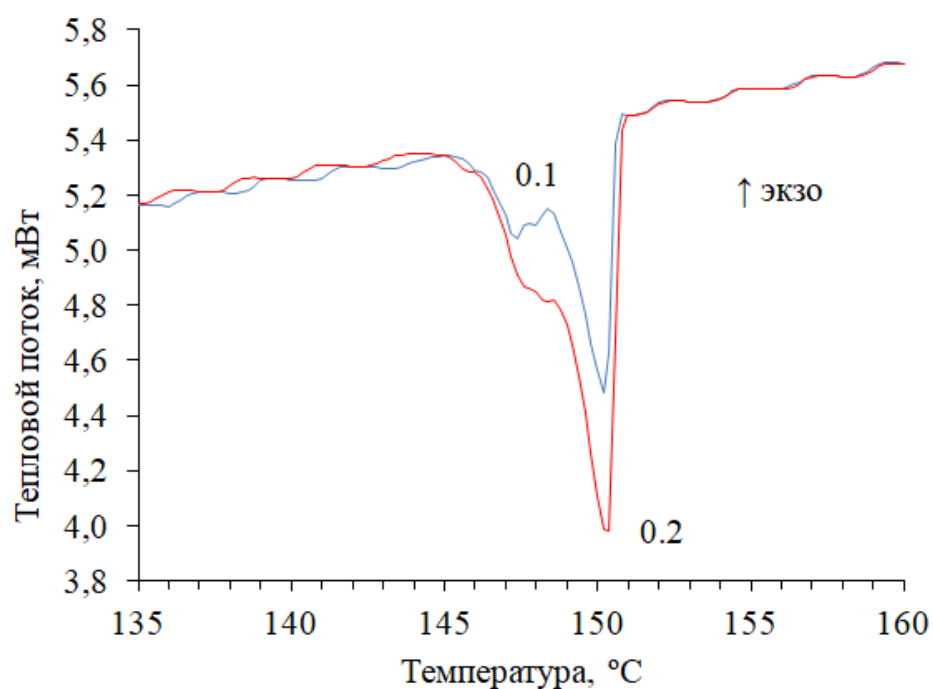
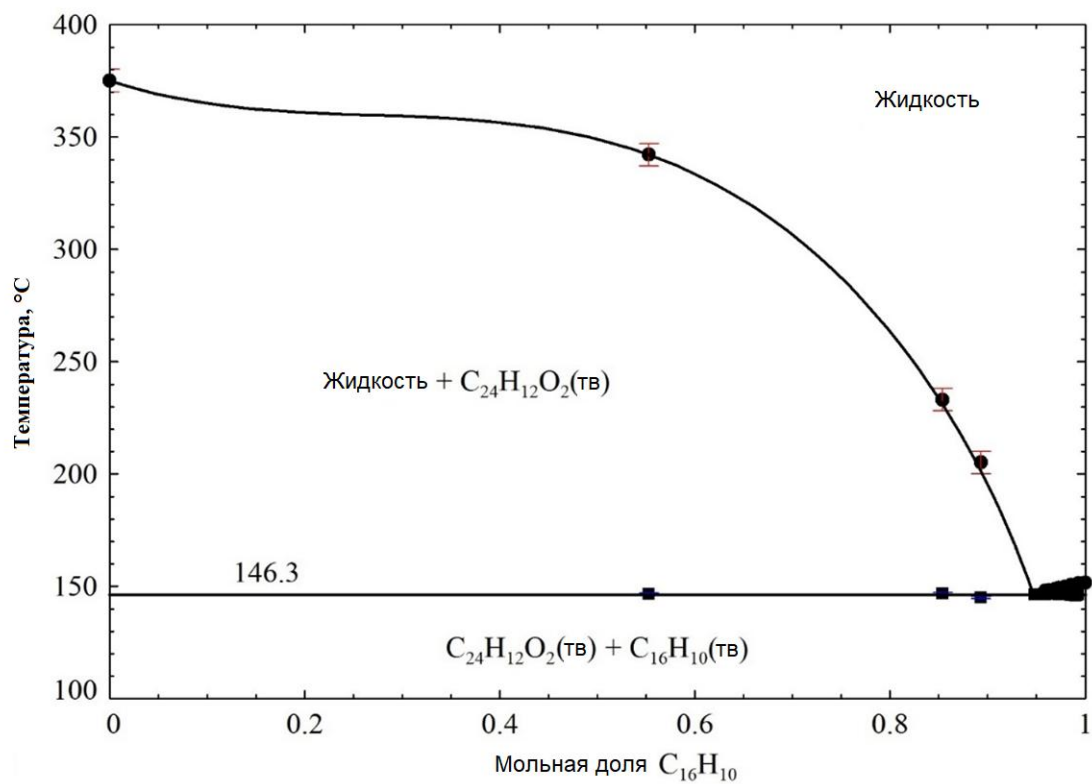
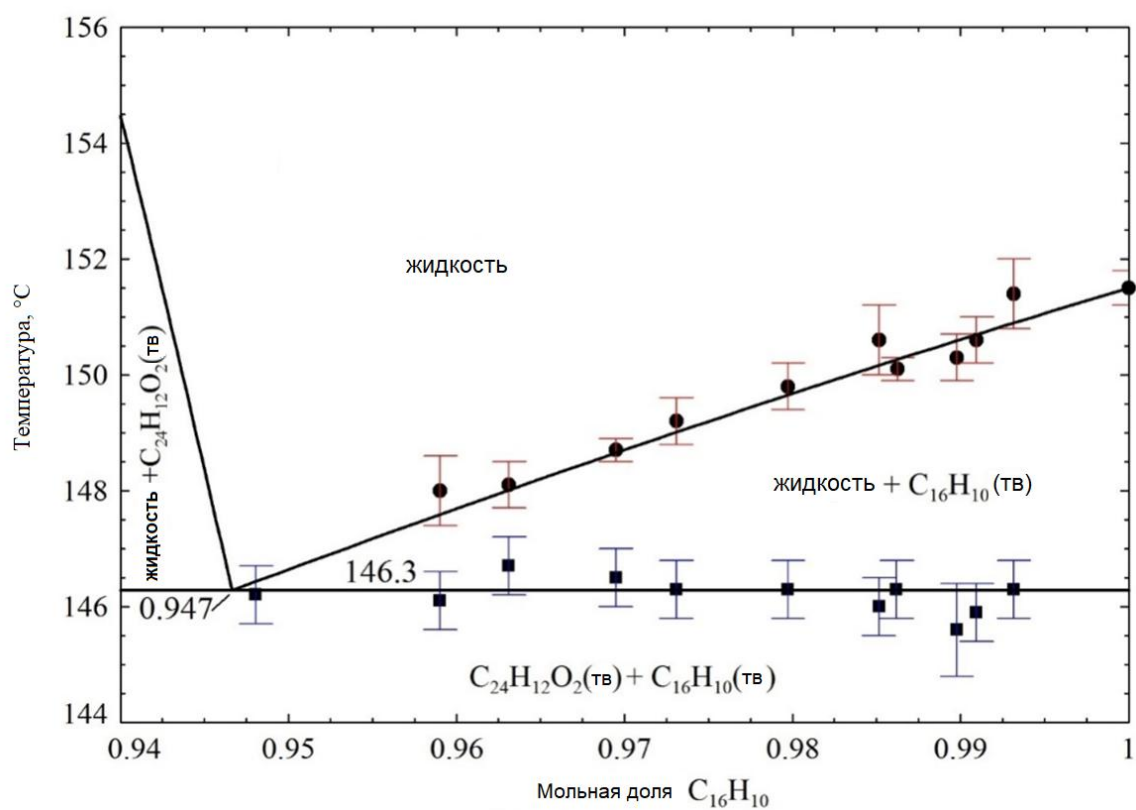


Рисунок 2.4 – Кривые ДСК 2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинона с 97,76 масс. % пирена при скорости нагрева 0,2 и 0,1 °С/мин

При термическом анализе расплавленный 2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинон подвергается разложению и полимеризации, в результате чего образуется аморфный углеродный остаток. Образование такого остатка наблюдалось при нагревании в течение 5 мин при 425 °С в атмосфере аргона. Следовательно, кристаллы **1** не могут быть выращены из его расплава, но могут быть получены из раствора в расплавленном пирене при температуре ниже 300°С. Рассчитанная фазовая диаграмма «2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинон – пирен», содержащая точки экспериментальных данных, представлена на рисунке 2.5. Согласно полученным результатам, компоненты образуют эвтектику, положение точки эвтектики характеризуется следующими значениями: мольная доля пирена составляет 0,947 (91,58 масс. %), а температура равна 146,3°С. Согласно данным ДСК, температура и теплота плавления 2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинона составляют 375±5 °С и 25300±2000 Дж/моль.



а



б

Рисунок 2.5 – Фазовая диаграмма «2,3–7,8–дibenзпирен–1,6–хинон – пирен»: а – полный вид, б – часть диаграммы вблизи пирена

*Бисбензимидазо[2,1-*b*:2',1'-*i*]бензо[*lmn*][3,8]фенантролин-8,17-дион*

Для бисбензимидазо[2,1-*b*:2',1'-*i*]бензо[*lmn*][3,8]фенантролин-8,17-диона были получены два полиморфа [125]. Кристаллы полиморфа **2** также как и для 2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хинона (**1**) был выращен из раствора в орто-дихлорбензоле и имеют вид иголок красного цвета. Кристаллы полиморфа **3** были выращены из раствора *n*-бутаноле. Форма кристаллов этой модификации цис-перинона ближе к призматической, а ее красный цвет имеет более темный оттенок. Монокристалл полиморфа **2** также был получен сублимацией.

Элементарные ячейки обоих полиморфов (**2** и **3**) состоят из единственного типа кристаллографически независимой молекулы (рисунок 2.7). Полициклическая ароматическая система молекул в **2** и **3** в значительной степени плоская, среднее пространственное смещение атомов углерода от плоскости, проведенной через атомы C1–C26, составляет 0,054 Å (полиморф **2**) и 0,028 Å (полиморф **3**). Атомы кислорода смещены на 0,114 Å (полиморф **2**) и 0,018 Å (полиморф **3**) от этой плоскости, тогда как атомы азота смещены на 0,046 Å (полиморф **2**) и 0,027 Å (полиморф **3**). Молекулы слегка скручены: концевые фенильные кольца на обоих концах молекул имеют двугранный угол, равный 6,7° (полиморф **2**) и 4,1° (полиморф **3**).

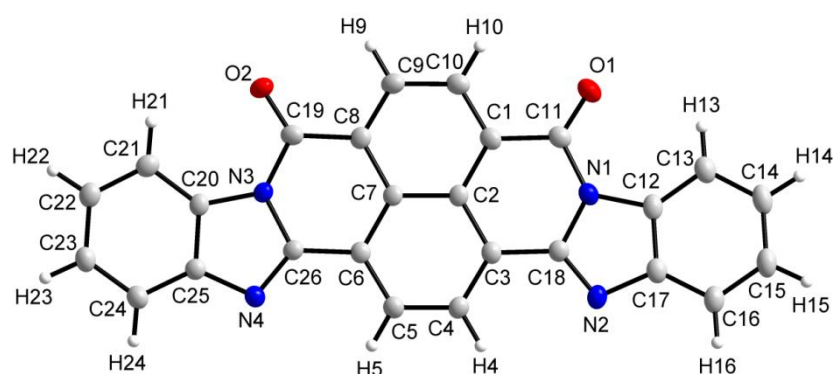


Рисунок 2.7 – Элементарная ячейка для полиморфов **2** и **3**

Благодаря π - π взаимодействию плоские молекулы в кристаллических структурах обоих полиморфов упакованы в стопки, по-разному ориентированные (рисунок 2.8 а, б). Молекулы в стопках имеют несколько разные межплоскостные

расстояния 3,338 Å и 3,424 Å для полиморфов **2** и **3** соответственно. Кратчайшее расстояние между атомами кислорода и водорода в соседних молекулах в полиморфах **2** и **3** составляет 2,50 Å и 2,99 Å, что намного больше, чем кратчайшее расстояние водород–водород (2,14 Å и 2,22 Å). Такие большие расстояния между кислородом и водородом обеспечивают только слабые водородные связи в этих структурах.

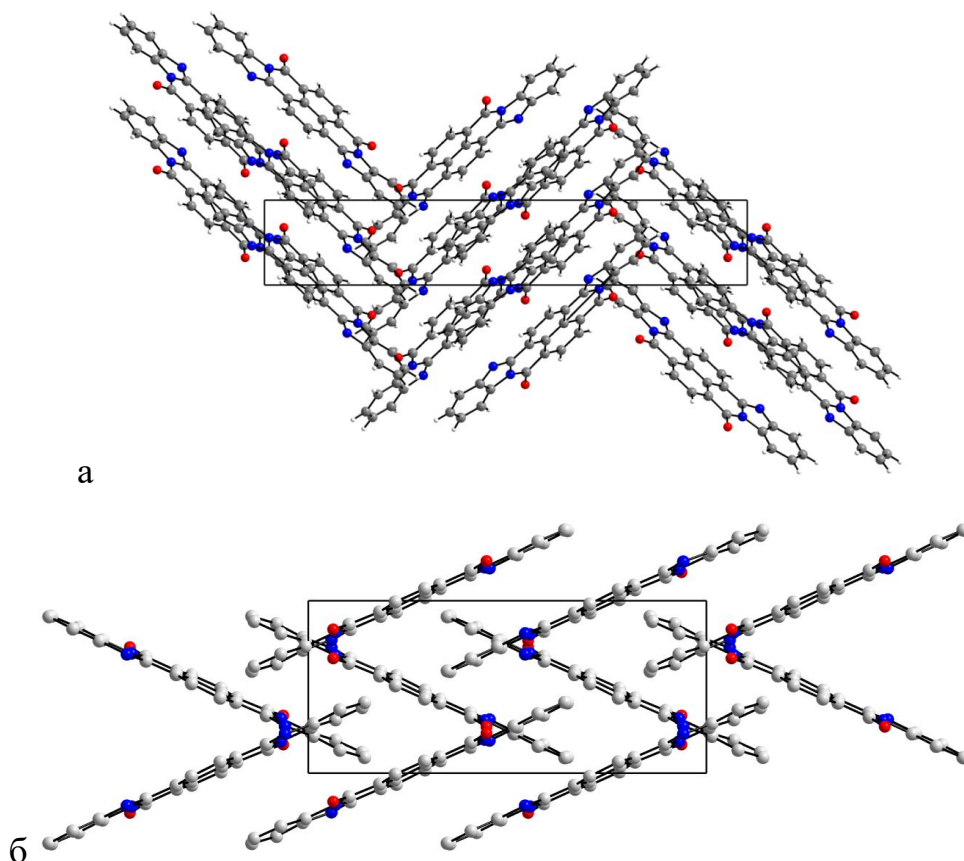
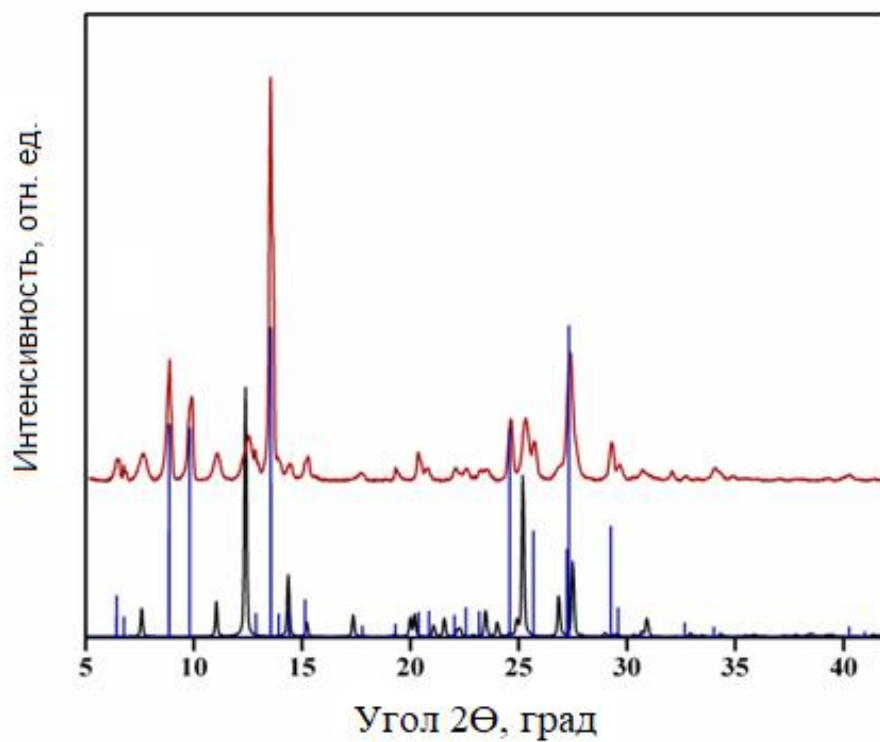


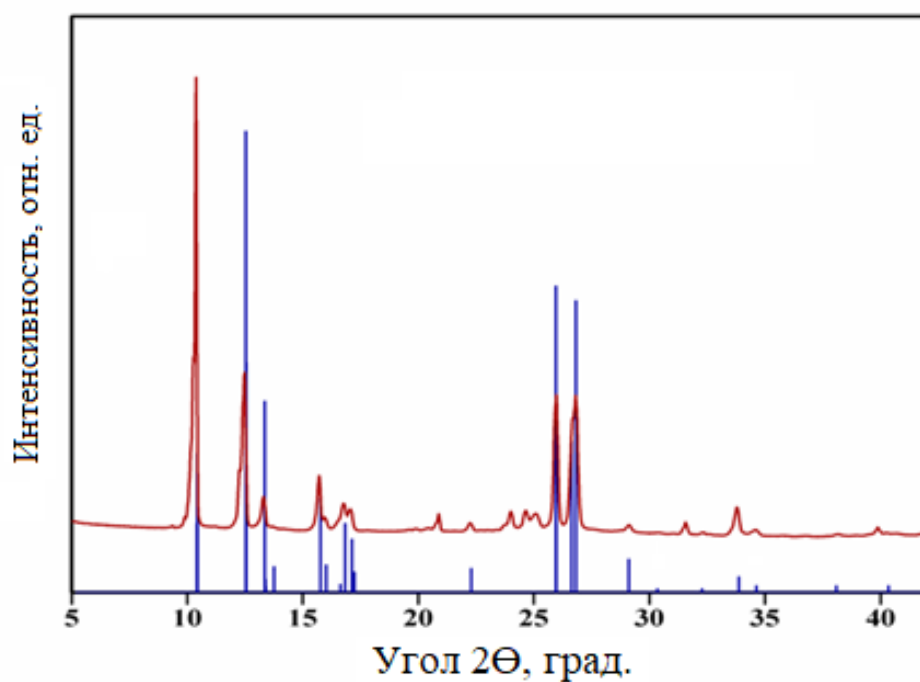
Рисунок 2.8 – кристаллическая структура:

а – для полиморфа **2** и б – для полиморфа

Теоретический вид порошковой рентгеновской дифрактограммы обоих полиморфов был рассчитан по данным, полученным от монокристалла, и он хорошо соответствует экспериментально измеренным при комнатной температуре дифрактограммам (рисунок 2.9). Для полиморфа **2** параметры ячейки составляют $a = 13,136(2)$ Å, $b = 4,806(1)$ Å, $c = 27,651(3)$ Å, $\beta = 95,96(2)^\circ$ и для полиморфа **3** – $a = 16,967(14)$ Å, $b = 7,467(7)$ Å, $c = 14,115(15)$ Å, $\beta = 92,15(13)^\circ$.



а



б

Рисунок 2.9 – Расчетный (синяя штрих–диаграмма и черная линия) и экспериментальный (красная линия) вид порошковой рентгеновской дифрактограммы полиморфов **2** (а) и **3** (б)

ИК спектр полиморфа **2** (рисунок П.4) имеет несколько характерных полос: а) сильная полоса около 1695 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям карбонильных групп; б) полосы при $400\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, отнесенные к колебаниям групп ароматической системы и $3018\text{--}3104\text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям связей С–Н; в) полоса поглощения около 1354 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связи С–N.

В то же время, ИК спектр полиморфа **3** (рисунок П.4) имеет интенсивные полосы при 1711 см^{-1} и 1358 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям карбонильных и С–N групп соответственно. Эти полосы слегка смещены в сторону более высоких частот, чем в **2**, что можно объяснить менее плотной упаковкой полиморфа **3** по сравнению с **2**.

Спектры УФ–видимого порошкового диффузного отражения **2** и **3** имеют сходное спектральное расположение полос внутримолекулярного поглощения: $\lambda=249\text{ нм}$ и $\lambda=325\text{ нм}$ (полиморф **2**), $\lambda=240$ и $\lambda=322\text{ нм}$ (полиморф **3**) (рисунок П.5). Различная упаковка молекул оказывает значительное влияние на границы поглощения **2** и **3**. Независимо от способа получения, граница поглощения полиморфа **2** находится на $\lambda=640\text{ нм}$, что соответствует оптической ширине запрещенной зоны $E_g=1,94\text{ эВ}$. В то же время полиморф **3** имеет край поглощения примерно при $\lambda=727\text{ нм}$ ($E_g=1,71\text{ эВ}$).

4,4'-диметил-6,6'-дихлортиоиндиго

Монокристаллы двух форм 4,4'-диметил-6,6'-дихлортиоиндиго были получены сублимацией при 300°C [126]. Кристаллы имели вид иголок красного и тёмно-красного цвета. Тёмно-красные кристаллы (полиморф **4**) были взяты из области, которая имела температуру около 270°C . Количество синтезированного полиморфа **4** было достаточным только для рентгеноструктурного исследования монокристаллов. Монокристаллы красного цвета (полиморф **5**) были взяты из более холодной области той же ампулы (при $200\text{--}250^\circ\text{C}$). Спектральные свойства были экспериментально исследованы только для полиморфа **5**.

Структуры полиморфов **4** и **5** составлены в виде стопок плоских молекул, направленных вдоль оси *a* (рисунок 2.10 и 2.11 соответственно). Несмотря на то, что оба полиморфа имеют стопочную структуру, они имеют разный способ укладки стопок.

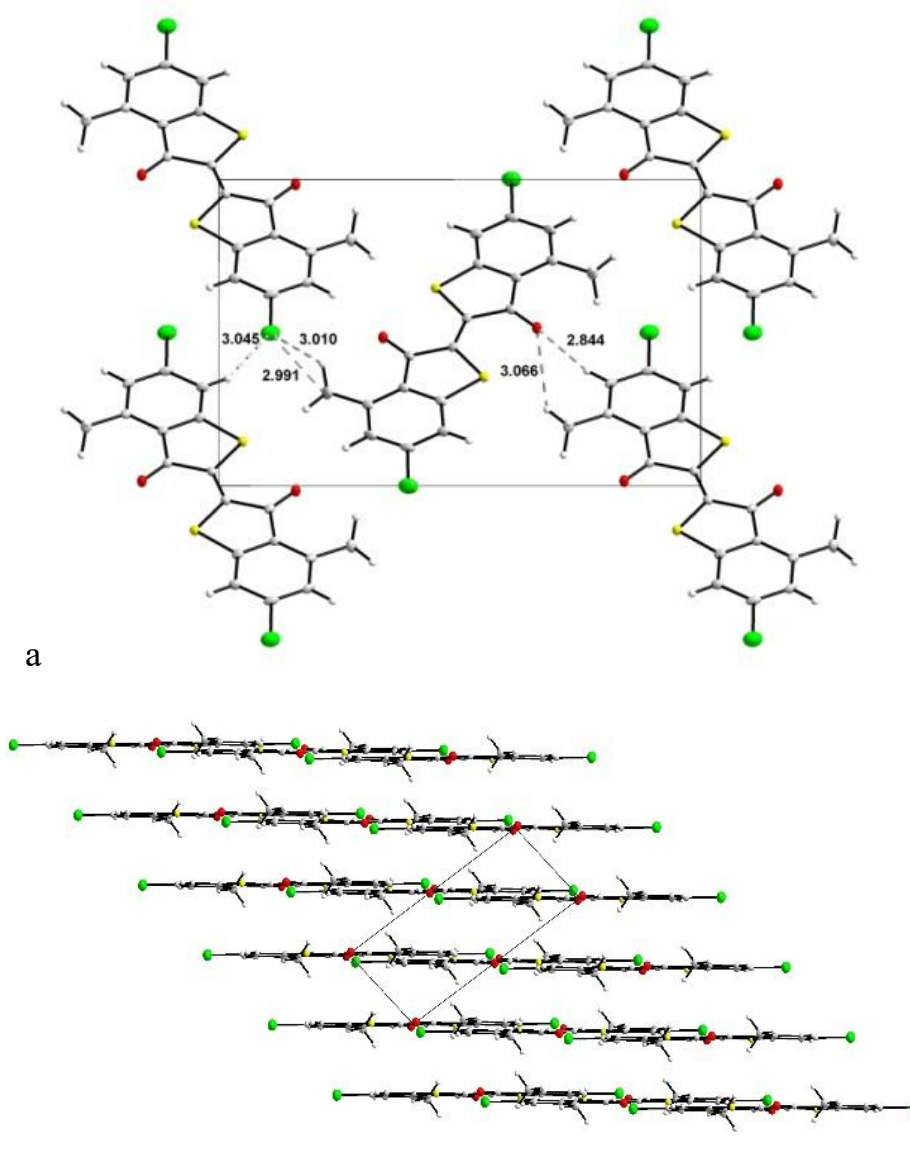


Рисунок 2.10 – Кристаллическая структура полиморфа **4**: а – пять стопок, рассматриваемых вдоль оси *a*, б – те же стопки, рассматриваемые вдоль оси *b*. Цветовое обозначение атомов: серый – С, желтый – S, зеленый – Cl, красный – O, белый – H; пунктирные линии – водородные связи

В полиморфе **4** молекулы в соседних стопках не смещены вдоль оси *a* (рисунок 2.10 б), тогда как в полиморфе **5** они смещены вдоль оси *a* приблизительно на половину межмолекулярного расстояния (рисунок 2.11 б).

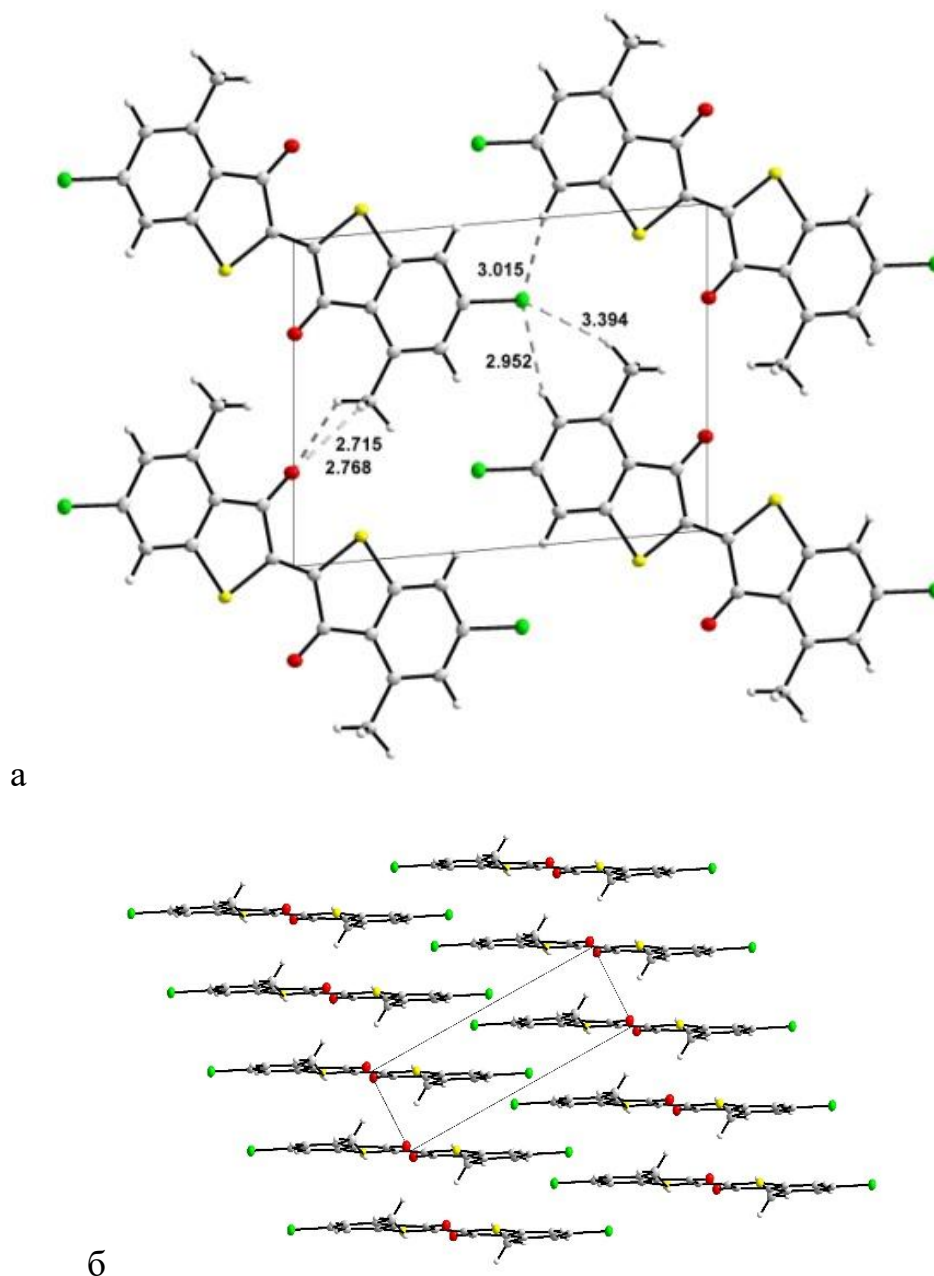


Рисунок 2.11 – Кристаллическая структура полиморфа **5**: а – четыре стопки, вид вдоль оси *a*, б – те же стопки, вид вдоль оси *b*. Цветовое обозначение атомов: серый – С, желтый – S, зеленый – Cl, красный – О, белый – Н; пунктирные линии – водородные

Более того, стопочная упаковка в полиморфах **4** и **5** имеет существенную разницу в их взаимной угловой ориентации. Угол между длинными осями молекул в полиморфе **4** (рисунок 2.10 а) составляет около 27° , в то время как для полиморфа **5** эти оси параллельны. Молекулы полиморфа **4** менее искажены, чем молекулы полиморфа **5** (рисунок 2.11а). Межслоевое расстояние в полиморфе **4** ($3,368 \text{ \AA}$) и полиморфе **5** ($3,444 \text{ \AA}$) близко к межслоевому расстоянию в графите.

Порошковая дифрактограмма полиморфа **5** хорошо согласуется с ее теоретическим видом, рассчитанным по данным, полученным от монокристалла (рисунок 2.12). Небольшие различия в этих дифрактограммах, вероятно, обусловлены различием в температуре и формированием текстуры неизометричных зерен. С экспериментальной дифрактограммой полиморфа **5** согласуется и дифрактограмма коммерчески доступного кубового красителя. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что коммерческий краситель и полиморф **5** принадлежат к одной и той же триклинной форме, которая термодинамически стабильна при температуре ниже 250°C .

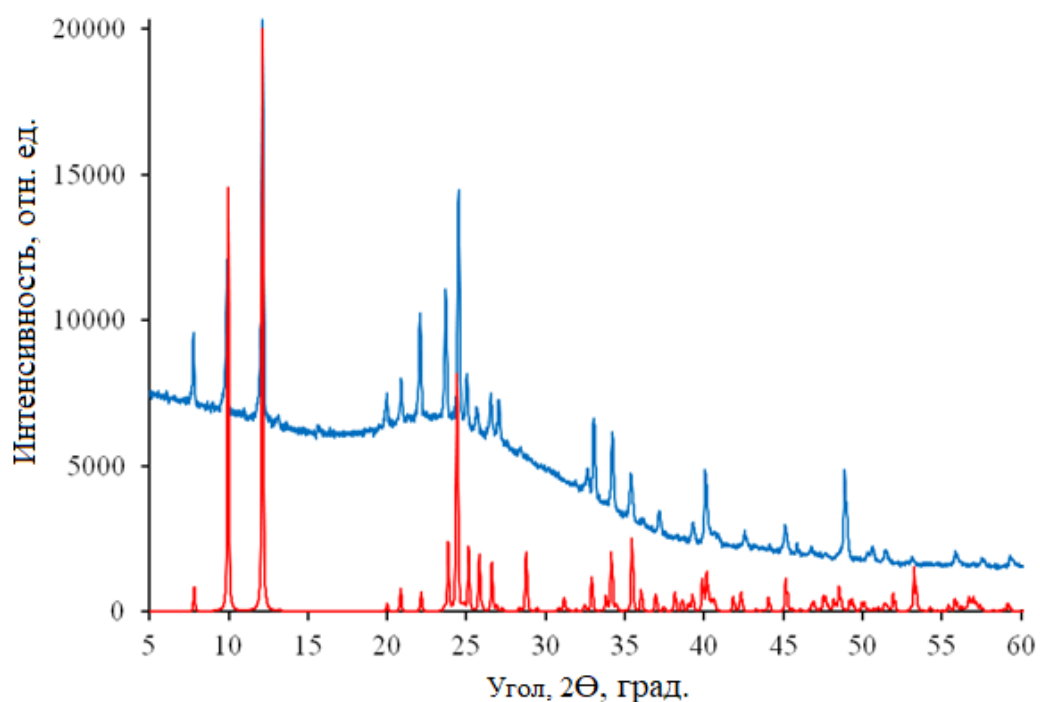


Рисунок 2.12 – Расчетный (красная линия) и экспериментальный (синяя линия) вид порошковой дифрактограммы полиморфа **5**

УФ–видимый спектр полиморфа **5** (рисунок П.6) имеет три пика при 473 нм, 508 нм и 539 нм. УФ–видимый спектр поглощения для полиморфа **5**, растворенного в бензоле, имеет два пика при 503 нм и 538 нм, тогда как в растворе о-дихлорбензола имеет три хорошо различимых пика – 460 нм, 503 нм и 540 нм. Ширина запрещенной зоны ($E_{bg} = 2,08$ эВ) полиморфа **5** была рассчитана по краю оптического поглощения при $\lambda = 597$ нм.

2.3 Синтез, структура и свойства этинильных и бутадииновых соединений

Из литературного обзора следует, что наиболее удобными способами синтеза этинильных и бутадииновых соединений являются реакции Соногаширы, Глязера, Кадио–Ходкевича и другие. Поэтому в большинстве случаев нами были выбраны данные методы. В качестве синтона этинильной группы нами были применены триизопропилсилилацетилен, триметилсилилацетилен. Однако есть и другие варианты подобных синтезов с применением металлоорганических соединений, которые нашли широкое применение в органическом синтезе.

Синтез 9,10–бис(триизопропилсилилэтинил)антрацена

9,10–бис(триизопропилсилилэтинил)антрацен (**6**) был синтезирован взаимодействием антрахинона (9,10–антрацендион) (20 ммоль) и ((триизопропилсилил)этинил)лития (50 ммоль) в тетрагидрофуране при комнатной температуре в течение 4 часов [127]. Затем к полученному промежуточному продукту был добавлен раствор SnCl_2 (10 масс. %) в HCl (15 масс. %). Далее полученный оранжевый продукт был экстрагирован несколькими порциями хлороформа, промыт водой, просушен над сульфатом магния и упарен на ротормном испарителе (рисунок 2.13). Выход продукта составил 4.52 г, или 63%. Монокристаллы оранжевого цвета были выращены из раствора в хлороформе при испарении растворителя при комнатной температуре в течение четырех суток.

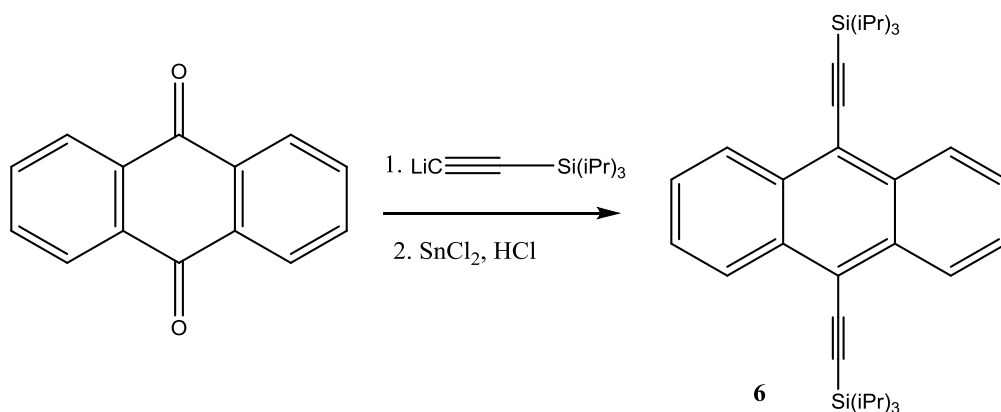
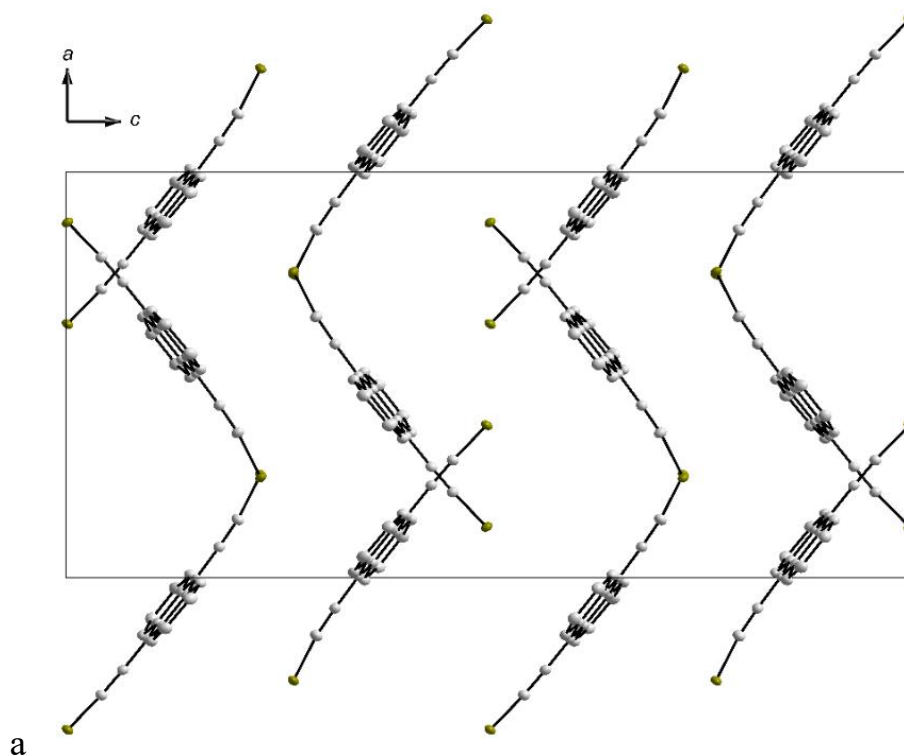


Рисунок 2.13 – Синтез 9,10–бис(триизопропилсилилэтинил)антрацена

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения **6** проводилось при температурах 100 и 295 К (рисунок 2.14). Атомная структура кристалла при 100 К относится к группе симметрии *Pbca*, а при нагревании до 295 К группа меняется на *Pbcm*. При этом в 2 раза уменьшается объём элементарной ячейки.



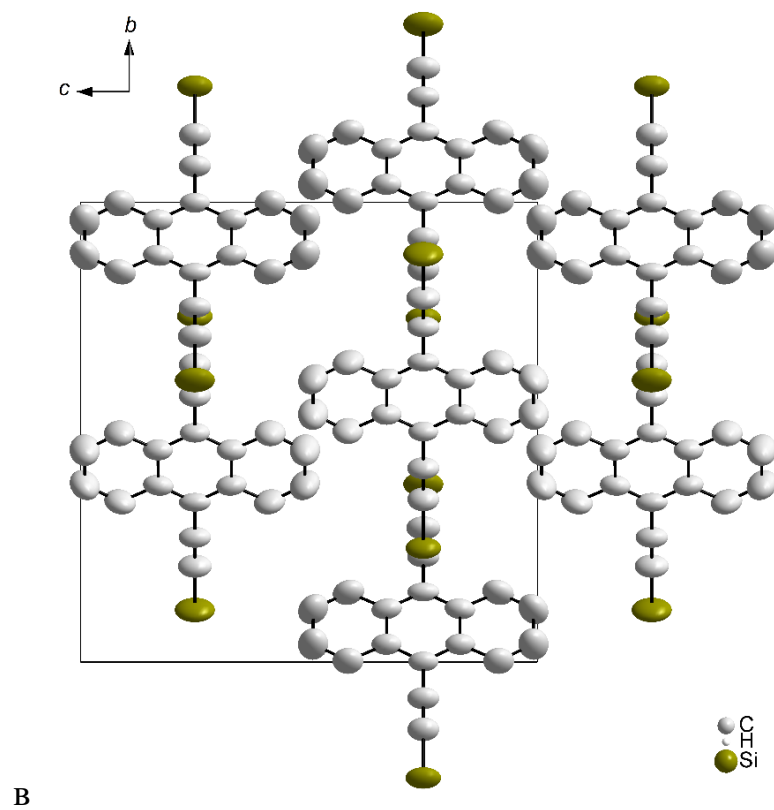
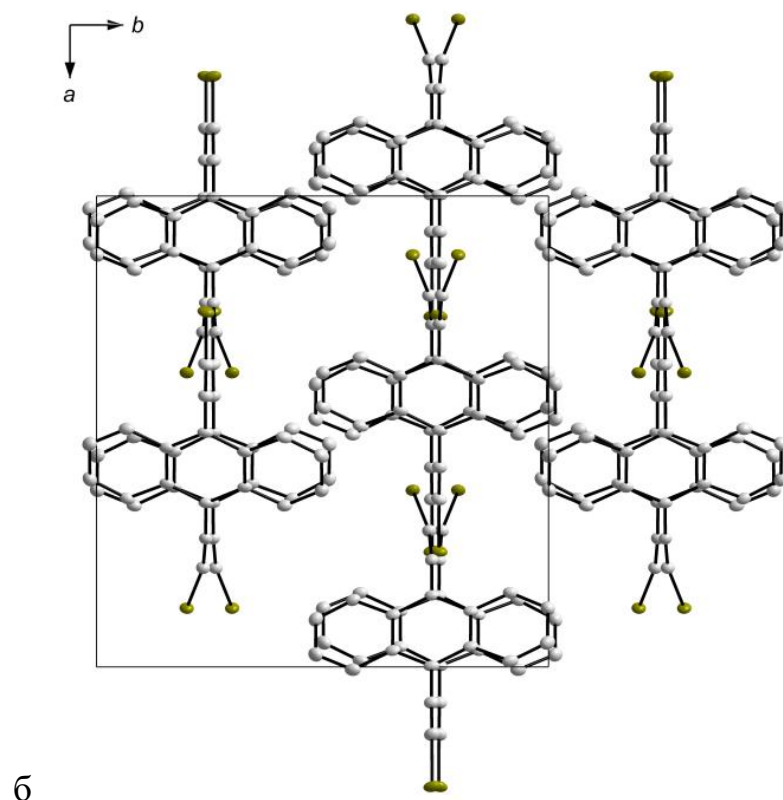


Рисунок 2.14 – структура 9,10–бис(триизопропилсилилэтинил)антрацена:
 а и б – вид вдоль оси b и c при 100 К, в – вид вдоль оси a при 295 К

УФ–видимые спектры **6** в твердом состоянии и в растворе хлороформа схожи между собой (рисунок П.7). Край поглощения находится около 624 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны кристалл 1,99 эВ. Спектр фотолюминесценции имеет три интенсивных пика с максимумом основного пика при 479 нм. (рисунок П.7).

Синтез ((2,9–дибромдibenзо[с,рqr]тетрафен–7,14–диил)бис(этин–2,1–диил))бис(триизопропилсилана)

Синтез ((2,9–дибромдibenзо[с,рqr]тетрафен–7,14–диил)бис(этин–2,1–диил))бис(триизопропилсилана) (**7**) был осуществлён по аналогичной методике, что и для соединения **6** (рисунок 2.15). Выход продукта составил 5%, что обусловлено низкой растворимостью исходного хинона и промежуточного продукта [128].

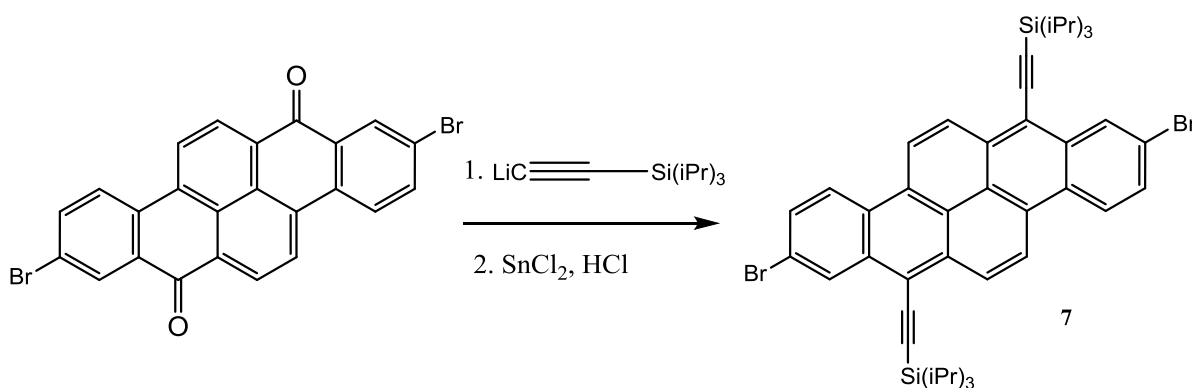


Рисунок 2.15 – Схема синтеза соединения **7**

Структура соединения **7** (рисунок 2.16) не была решена ранее. Монокристаллы тёмно–красного цвета были выращены из раствора в хлороформе. Упаковка молекул стопочная с межплоскостным расстоянием 3,535 Å. Стопочная упаковка обусловлена плоской формой молекул и перекрытием π – π –систем ароматических ядер.

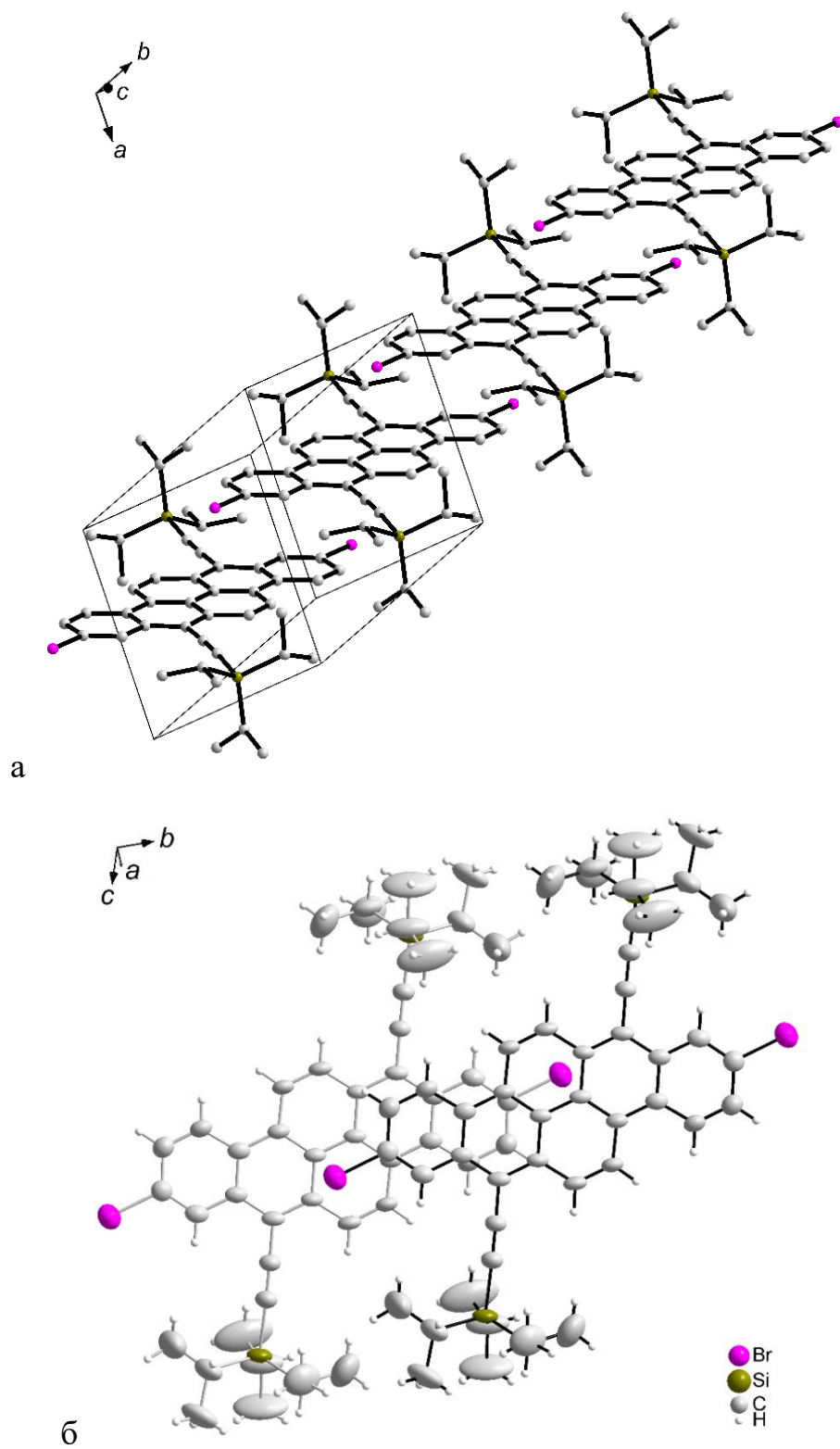


Рисунок 2.16 – Кристаллическая структура соединения **7**: а – упаковка в стопки (атомы водорода опущены для ясности), б – вид на молекулы в стопке по нормали к плоскости ароматического ядра

Инфракрасный спектр соединения **7** позволил определить наличие полосы поглощения около 2129 см^{-1} , которая относится к колебаниям тройных связей, и отсутствие валентных колебаний карбонильных групп около 1655 см^{-1} (рисунок П.8). УФ–видимые спектры поглощения были получены для соединения **5**, находящегося в твердом состоянии, а также в растворе в гексане. Интенсивность линий поглощения в растворе монотонно возрастает в ряду длин волн 446, 476 и 507 нм (рисунок П.9). Спектр поглощения в твердом состоянии подобен спектру в растворе, но хуже разрешен. Он позволяет лишь оценить положение главного максимума около 540 нм. Край поглощения находится около 577 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны кристалла 2.15 эВ.

Спектры фотолюминесценции получены при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 409 нм. Максимумы фотолюминесценции кристалла **7** в растворе в хлороформе и в твердом состоянии находятся около 562 и 654 нм соответственно (рисунок П.9). Максимум фотолюминесценции имеющего такое же ароматическое ядро 2,9–дибромодибензо[с,рqr]тетрафен–7,14–диона в растворе в орто-дихлорбензоле наблюдается около 586 нм.

Синтез 1,3,6,8–тетракис(триметилсилилэтинил)пирена

Реакцией кросс–сочетания (а именно реакцией Соногаширы) осуществлено взаимодействие 1,3,6,8–тетрабромпирена (**8**) с триметилсилилацетиленом (рисунок 2.17). Полученный таким способом 1,3,6,8–тетракис(триметилсилилэтинил)пирен (**8**) был очищен колоночной хроматографией, в качестве элюента был использован гексан. При высушивании раствора на воздухе выросли кристаллы красного цвета. Общий выход 41%. Для данного соединения структура была решена ранее (рисунок 2.18) [129].

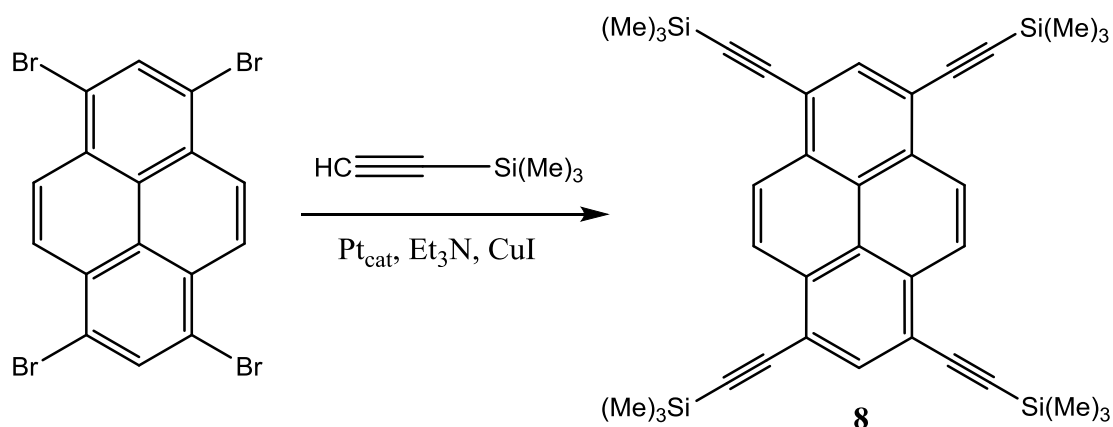


Рисунок 2.17 – Схема синтеза 1,3,6,8–
тетракис(триметилсилилэнитил)пирена **8**

Соединение **8** в кристалле имеет стопочную структуру благодаря жесткой плоской форме молекул (рисунок 2.18). Сравнительно объемистый триметилсилильный заместитель приводит к тому, что молекулы в стопке сильно смещены, так, что перекрытие пиреновых ядер двух соседних молекул в стопке составляет всего одно кольцо, а угол между плоскостью ядра и направлением стопки близок к 33°. Тем не менее, расстояние между плоскостями ядер 3,46 Å близко к межплоскостному расстоянию в графите.

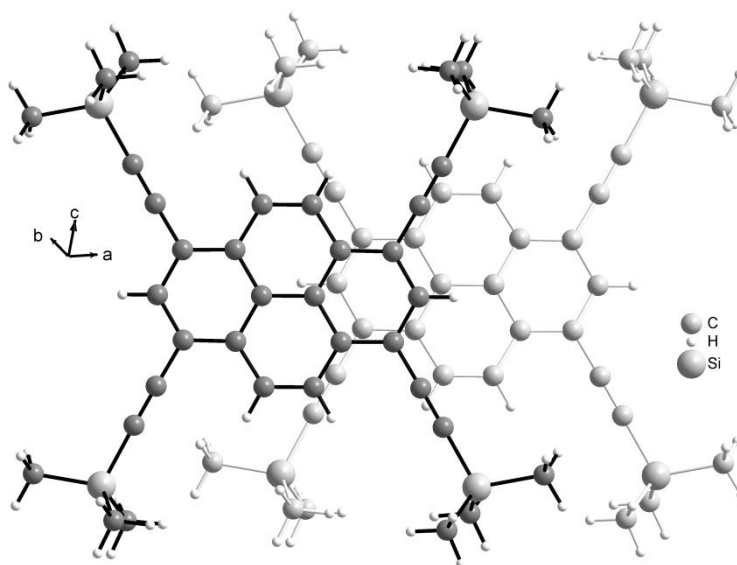


Рисунок 2.18 – Структура 1,3,6,8–тетракис(триметилсилилэнитил)пирена **8**

Для подтверждения получения продукта реакции было осуществлено моделирование порошковой дифрактограммы для уже известной структуры кристалла и проведён сравнительный анализ с экспериментально полученной. Вид рассчитанной дифрактограммы достаточно хорошо согласуется с экспериментальной. Небольшое различие обусловлено различием в температуре съёмки образцов.

Синтез 1,3,6,8-тетраэтинилпирена

Для 1,3,6,8-тетракис(триметилсилилэнитил)пирена (**8**) была осуществлена реакция по снятию триметилсилильной защитной группы с получением 1,3,6,8-тетраэтинилпирена (рисунок 2.19). Полученный продукт был не растворим в данных условиях. Поэтому он был выделен фильтрованием и использовался без дополнительной очистки. Подтверждение продукта реакции было подтверждено данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Наличие у 1,3,6,8-тетраэтинилпирена (**9**) кристаллической структуры подтверждается дифрактограммой (рисунок 2.20). В кристаллографической базе нет данных о структуре полученного соединения. Эксперименты по выращиванию кристалла не дали положительного результата.

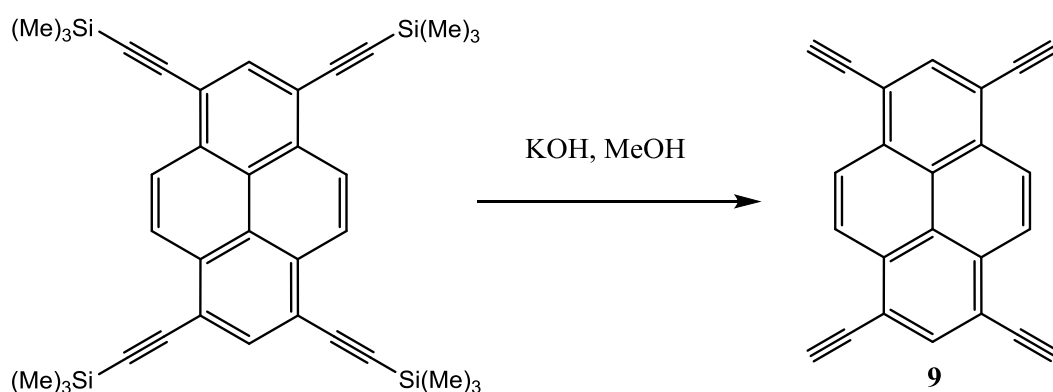


Рисунок 2.19 – Реакция взаимодействия гидроксида калия в метаноле с 1,3,6,8-тетракис(триметилсилилэнитил)пиреном

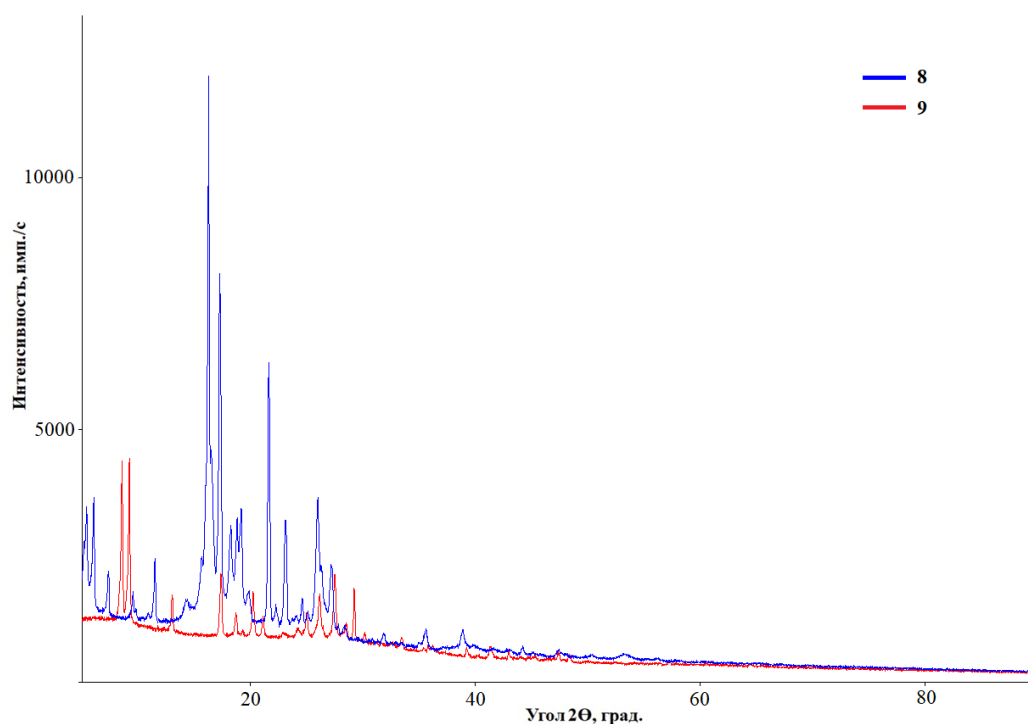


Рисунок 2.20 – Дифрактограммы 1,3,6,8–тетраэтилпирена (9) и 1,3,6,8–тетракис(триметилсилилэтил)пирена (8)

Синтез 5,5'–(1,3–бутадиин–1,4–диил)бис(2–гидроксибензойной кислоты)

Многостадийный синтез 5,5'–(1,3–бутадиин–1,4–диил)бис(2–гидроксибензойной кислоты) (13) (рисунок 2.21) проводился с применением метилового эфира 5–бром–2–гидроксибензойной кислоты, однако даже в жестких условиях (при 80 °С в триэтилаmine в качестве растворителя) присоединение ТМСА к метиловому 5–бром–2–гидроксибензойной кислоты не происходит в течение суток. Триметилсилилацетилен не удавалось присоединить и при других условиях реакции: использовании ТГФ или толуола в качестве растворителя, CuI или CuCl в качестве со–катализатора, повышении температуры до кипения раствора. Поэтому было принято решение по замене бромпроизводного на йодпроизводное. Это позволило осуществить присоединение триметилсилилацетилена к метиловому эфиру 5–йод–2–гидроксибензойной кислоты. Затем после успешно проведённой реакции по снятию триметилсилильной защиты и очистки полученного продукта была осуществлена реакция димеризации. Таким образом, был успешно синтезирован диметилловый

эфир 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты). Далее полученный эфир омылялся щелочным раствором до полного растворения. А затем подкислением этого раствора до pH 1 выпадал мелкокристаллический серовато-белый осадок. Таким образом был осуществлён синтез 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты).

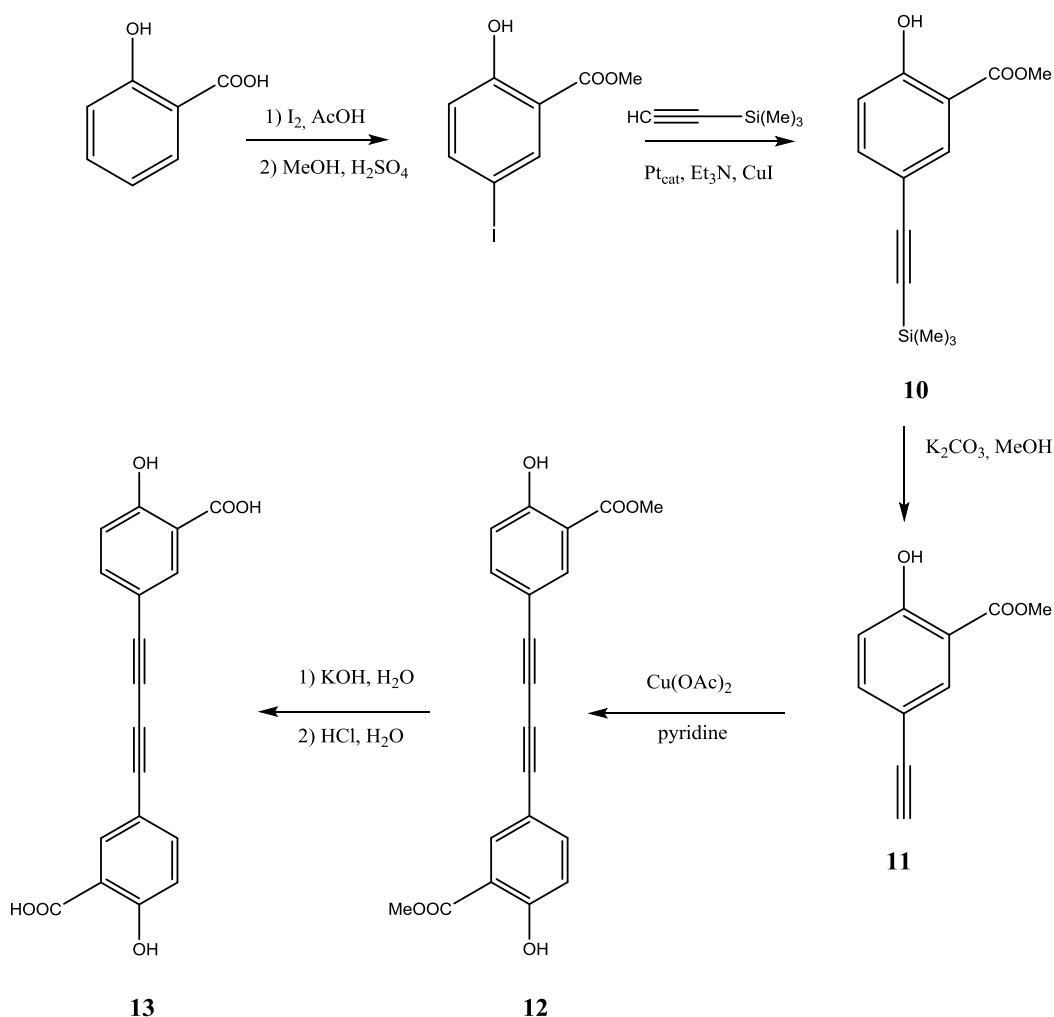


Рисунок 2.21 – Схема синтеза 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты)

Для промежуточных соединений **10**, **11** [130] и **12** (рисунок 2.21), структуры которых были не известны ранее, были выращены монокристаллы, по которым впервые определены их структуры (рисунок 2.22 – 2.23). Для соединения **13** удалось вырастить монокристаллы диметиламмонийной соли (Рисунок 2.24) и кристаллосольвата с молекулами воды и ДМФА.

Слоистая структура соединения **10** обусловлена плоской формой молекул (Рисунок 2.22). Расстояние между слоями составляет около 3.532(2) Å. В **10** присутствуют только интрамолекулярные водородные связи. Эта связь имеет длину 1.872(2) Å и связывает протон гидроксигруппы и кислород карбонильной группы.

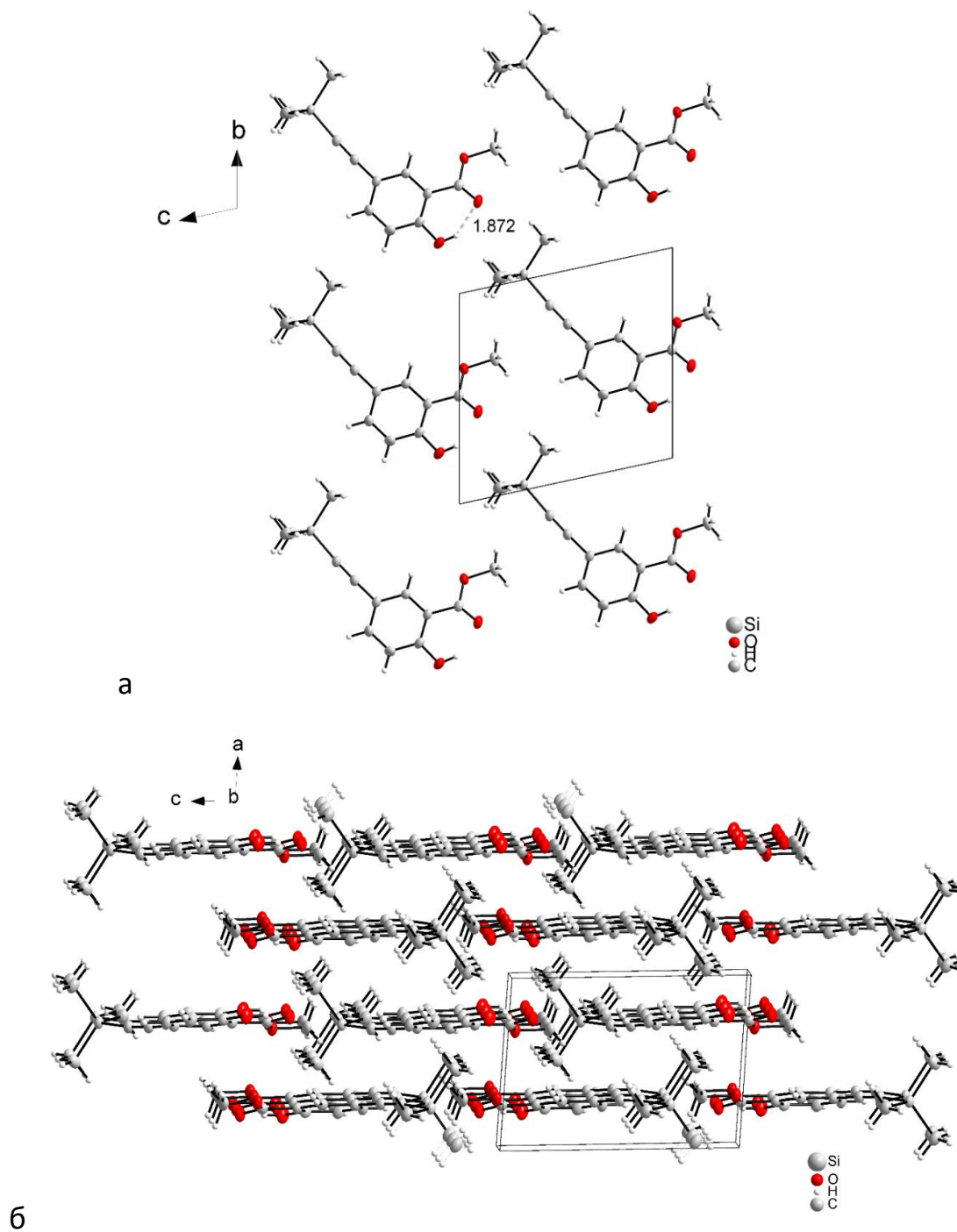


Рисунок 2.22 – Структура соединения **10** (а и б).
Прерывистые линии обозначают водородные связи

Аналогичную упаковку молекул имеет соединение **11** (рисунок 2.23). Расстояние между слоями в кристалле соединения **11** меньше в чем в кристалле соединения **10** и составляет 3.230(2) Å. Плоская структура молекул обуславливает образование слоев.

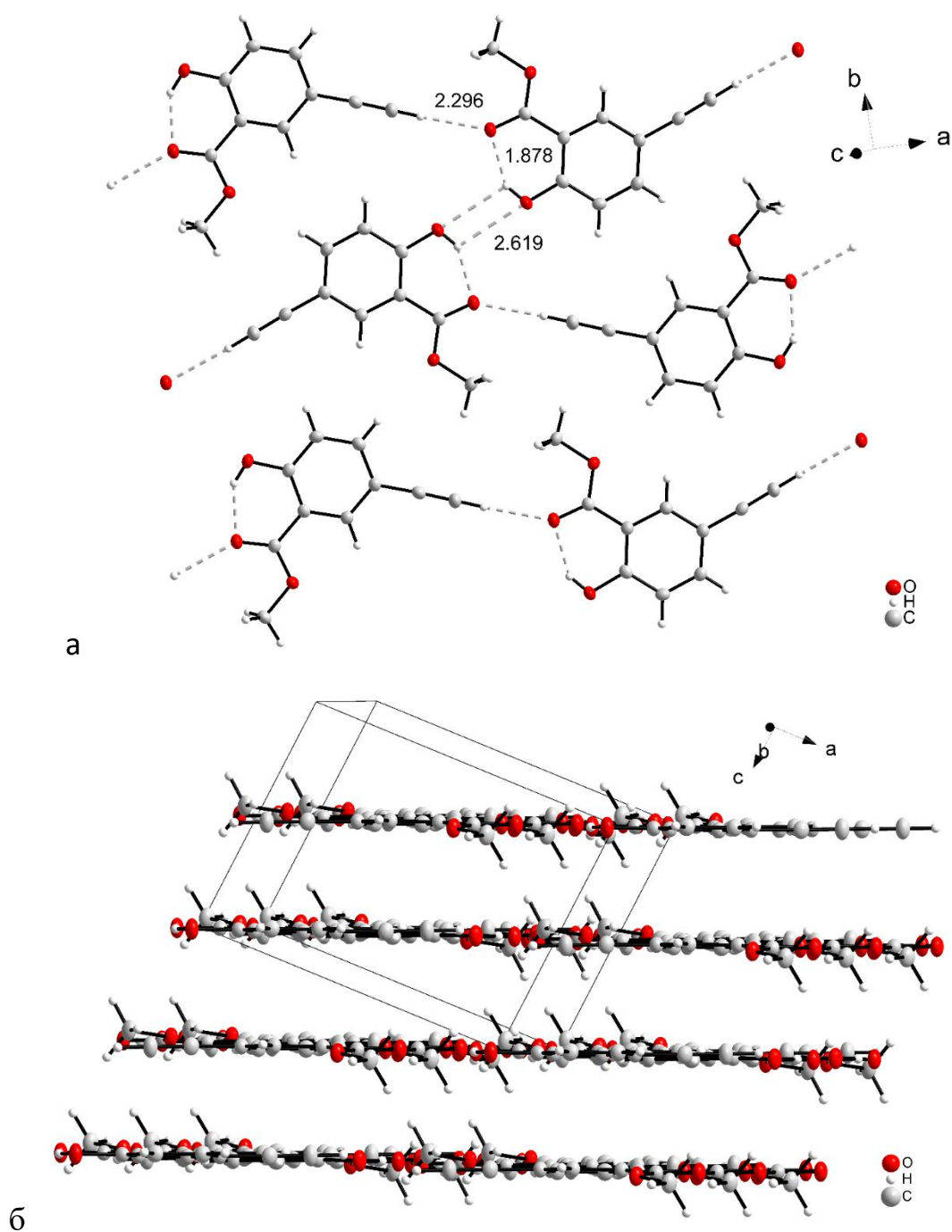


Рисунок 2.23 – Структура соединения **11** (а и б).
Прерывистые линии обозначают водородные связи

Главным фактором, вызывающим образование слоев, является образование сетки водородных связей. Наиболее прочными водородными связями являются внутримолекулярные связи между протоном гидроксигруппы и кислородом карбонильной группы. Водородные связи между кислородом карбонильной группы и протоном этинильной группы осуществляют связывание соседних молекул друг с другом. Длина таких водородных связей составляет 2,296(2) Å. Наличие этих связей позволяет молекулам образовывать цепочки и слои.

Далее путём окислительной димеризации по Глязеру из соединения **11** был получен диметилловый эфир 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты) (соединение **12**). Молекулы в структуре образуют стопки (рисунок 2.24). Угол между направлением стопки и бутадииновой группой составляет 72,7°, что не соответствует критерию возможности полимеризации в кристалле. Далее стопки образуют слои.

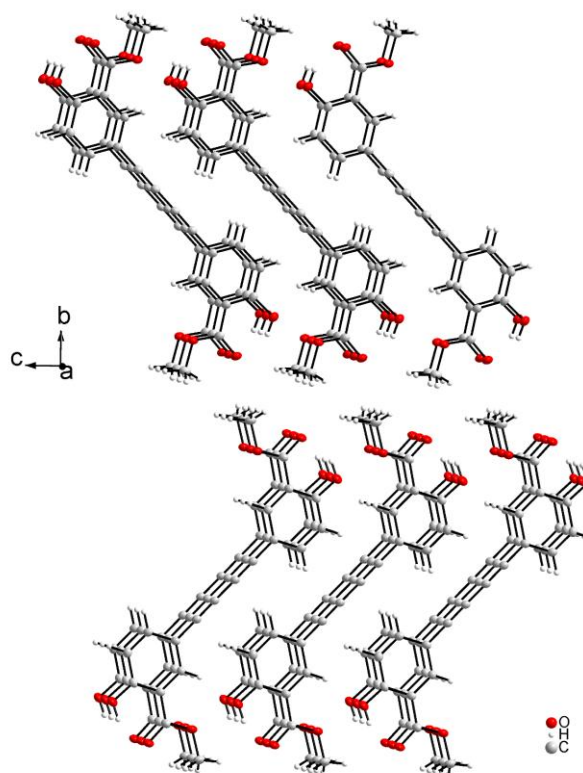


Рисунок 2.24 – Структура соединения **12** (диметилловый эфир 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты))

Затем соединение **12** переводилось сначала в водорастворимую натриевую соль водным раствором гидроксида натрия (данное соединение не выделялось). Далее полученный водный раствор подкисляли соляной кислотой. Образовавшийся бело-серый осадок отфильтровывали, промывали водой и этиловым спиртом. Выход продукта 90%.

При получении монокристаллов соединения **13** были получены монокристаллы двух производных 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты): однозамещенной натриевой (рисунок 2.25) и диметиламмонийной солей (рисунок 2.26).

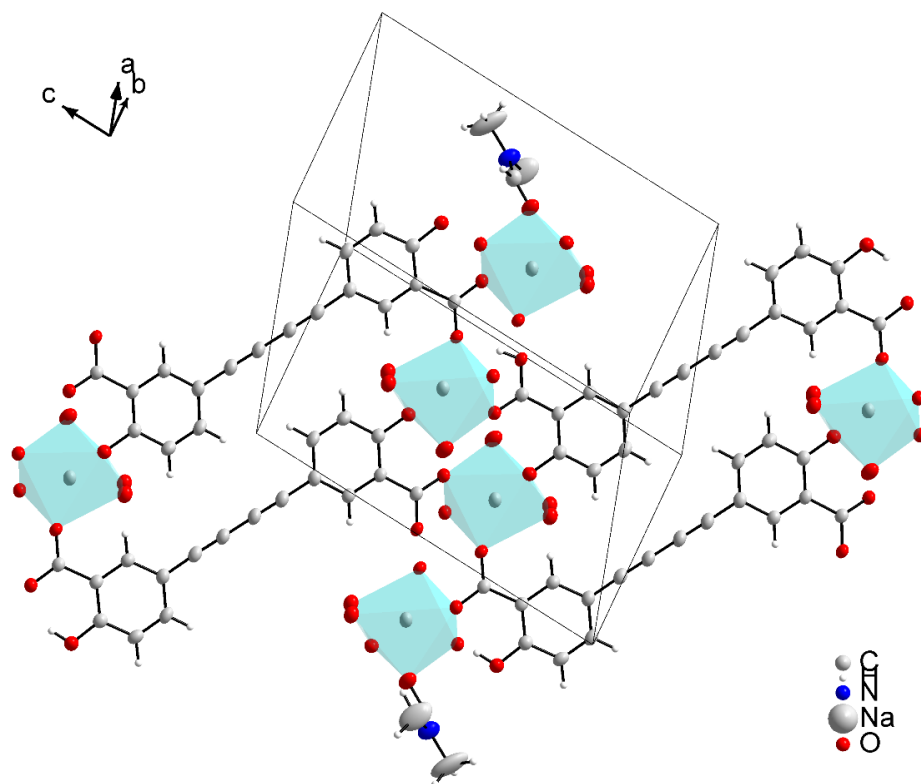


Рисунок 2.25. – Основные черты структуры однозамещенной натриевой соли 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты)

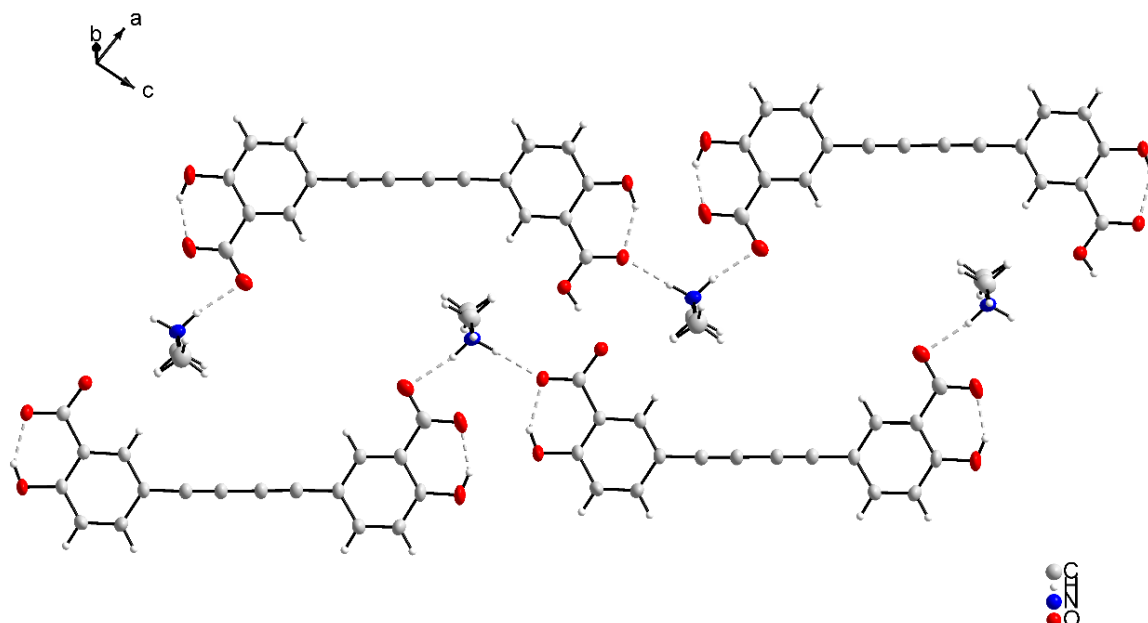


Рисунок 2.26. – Основные черты структуры диметиламмонийной соли 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты)

Синтез 1,4-бис(4-бромфенил)бута-1,3-диена

Многостадийным синтезом путём взаимодействия 1-бром-4-йодбензола с триметилсилилацетиленом по реакции Соногаширы, с последующим снятием триметилсилильной защитной группы и димеризацией полученного продукта по реакции Глязера был получен 1,4-бис(4-бромфенил)бута-1,3-диин (**14**) (рисунок 2.27). Соединение **14** имеет плохую растворимость в большинстве органических растворителей. Контроль получения промежуточных продуктов реакции осуществлялся методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

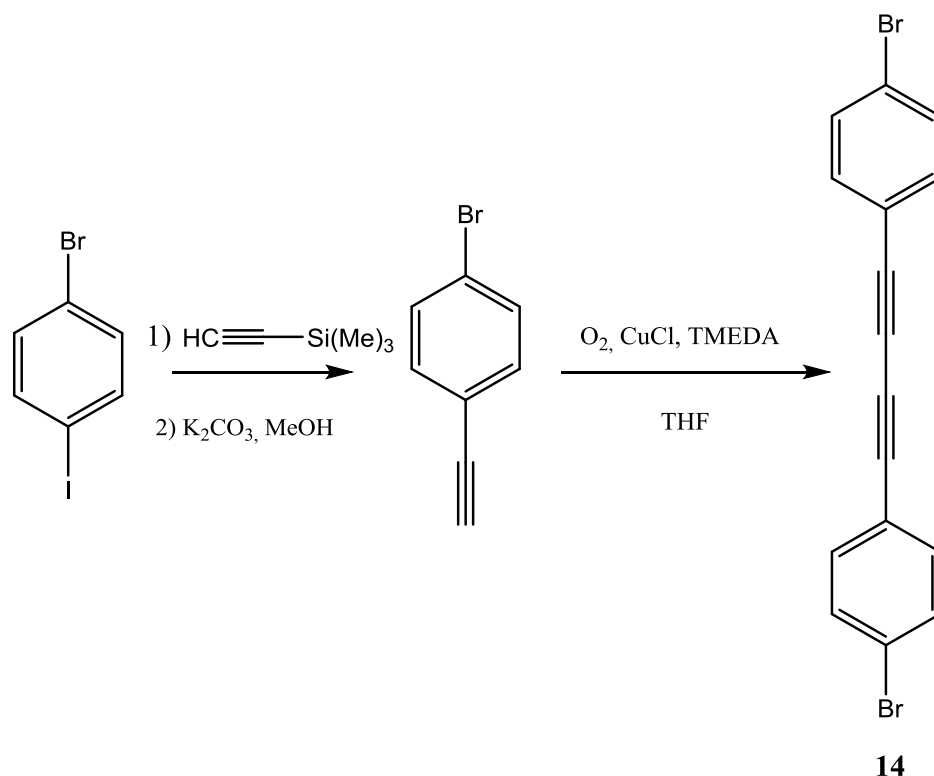


Рисунок 2.27 – Схема синтеза 1,4-бис(4-бромфенил)бута-1,3-диена

Синтез 4,4'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)дibenзойной кислоты

Данный синтез осуществлялся аналогично предыдущему многостадийному синтезу соединения **14**. К метиловому эфиру 4-йодбензойной кислоты было осуществлено присоединение триметилсилилацетилена по реакции Соногаширы, с последующим снятием триметилсилильной защитной группы. Далее димеризацией полученного продукта по реакции Глязера был получен диметиловый эфир 4,4'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)дibenзойной кислоты. Затем полученный диметиловый эфир переводился сначала в водорастворимую натриевую соль водным раствором гидроксида натрия (данное соединение не выделялось) и далее полученный водный раствор подкисляли соляной кислотой с образованием соединения **15** в виде мелкокристаллического осадка, который отфильтровывали, промывали водой и этиловым спиртом (рисунок 2.28).

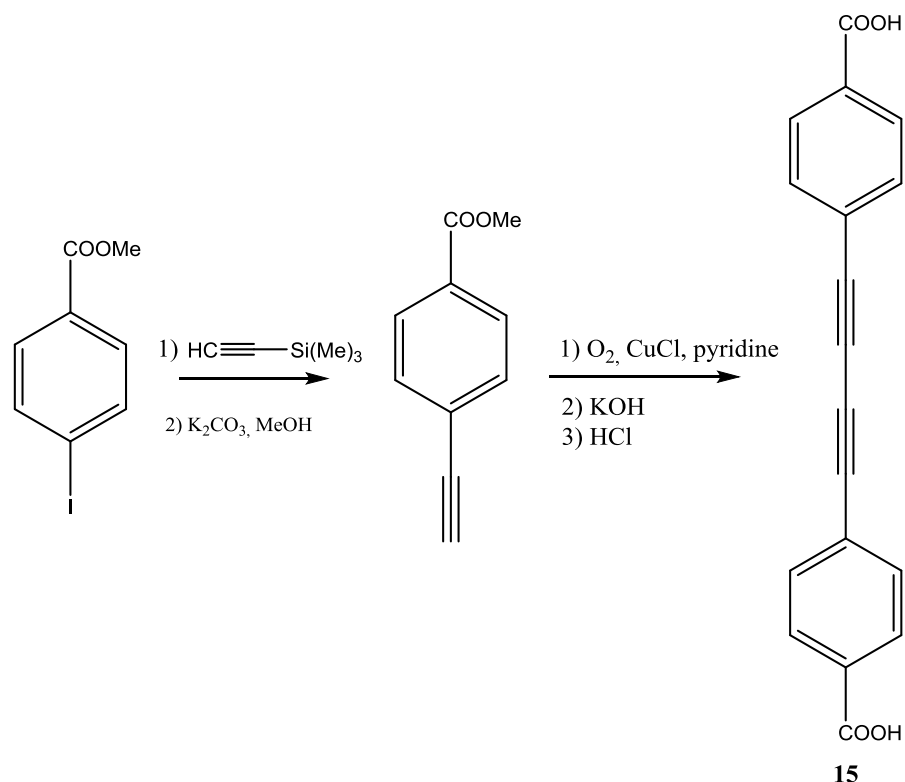


Рисунок 2.28 – Схема синтеза 4,4'-(бута-1,3-диинил)дibenзойной кислоты

Синтез 2,4-гексадиин-1,6-диола

Примером стерически не заслоненных диацетиленов, важных для сравнения их реакционной способности, является димер пропаргилового спирта (гекса-2,4-диин-1,6-диол) (соединение **16**). Его синтез был осуществлен с применением реакции Глязера с использованием хлористой меди (рисунок 2.28). В качестве растворителя использовался тетрагидрофуран.

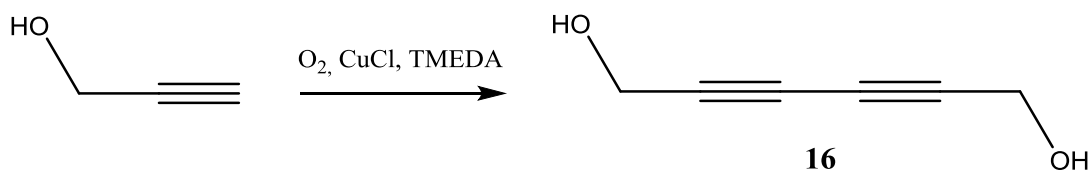


Рисунок 2.29 – Схема синтеза 2,4-гексадиин-1,6-диола

Структура данного соединения не была известна ранее, сообщались только параметры ячейки. Нам удалось получить монокристалл и решить его структуру (рисунок 2.30). Как видно из рисунка 2.30б, взаимное расположение молекул

близко к условиям 1,4–полимеризации, известным из литературы. Такое взаимное расположение атомов при термоллизе без плавления образца может привести к похожим на графитовые наноленты, полученные группой Рубина, материалам.

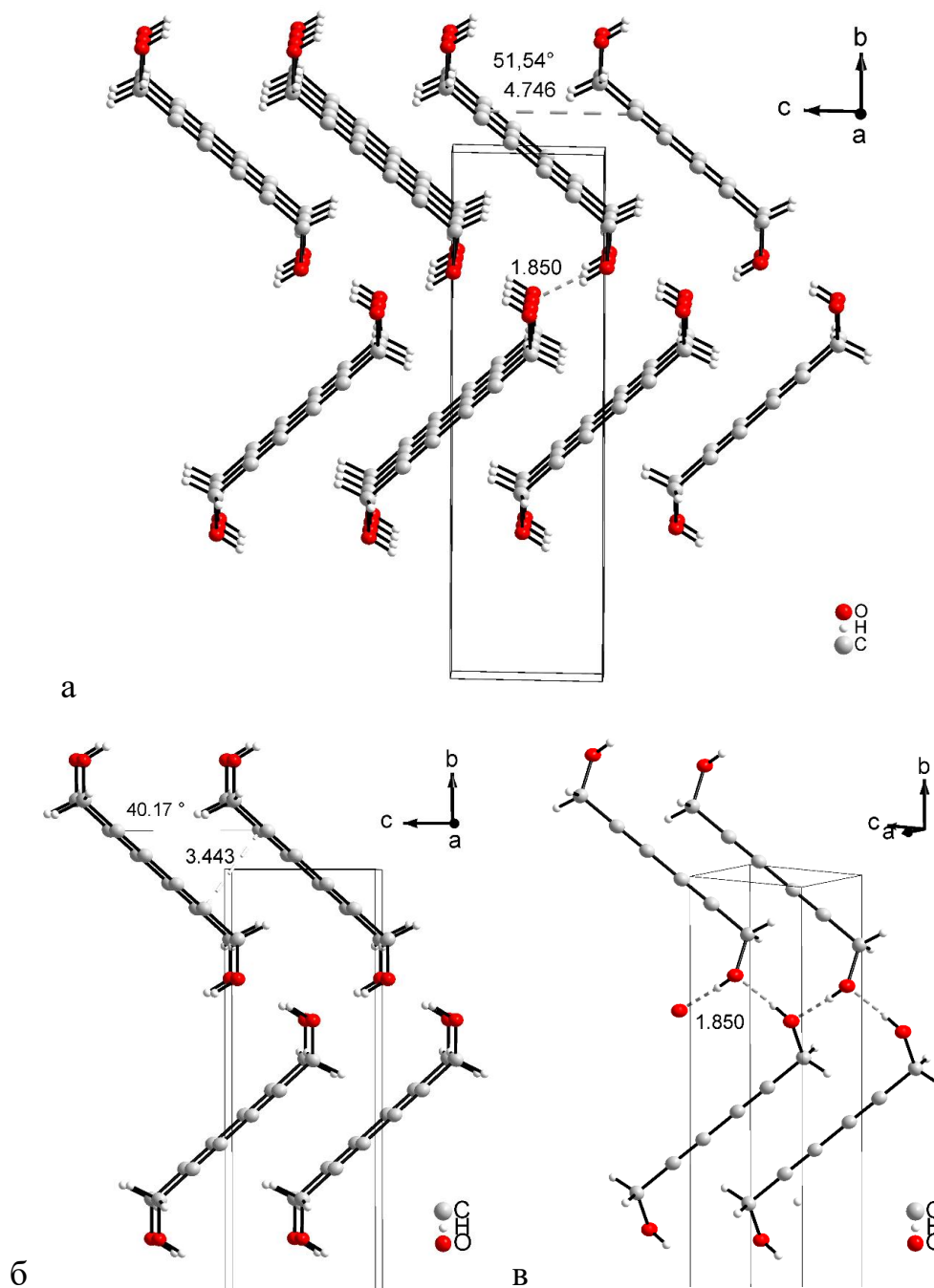


Рисунок 2.30 – Кристаллическая структура соединения **17**: а и б – угол и расстояние между атомами углерода (параметры 1,4–полимеризации);

в – водородные связи

Синтез 1,4-дифенилбута-1,3-диина

Синтез 1,4-дифенилбута-1,3-диина (соединение **17**) проведен аналогично синтезу 2,4-гексадин-1,6-диола. По реакции Глязера из фенилацетилена был получен его симметричный димер (рисунок 2.31). Получение продукта было подтверждено рентгенофазовым анализом. Данное соединение синтезировалось для отработки методики термолиза бутадииновых соединений.

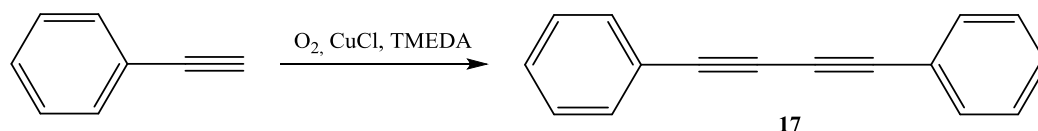


Рисунок 2.31 – Схема синтеза 1,4-дифенилбута-1,3-диина

Выводы по 2 главе

По полученным экспериментальным и расчетным данным, описанным в главе 2, можно сделать следующие выводы:

– Впервые описаны пять кристаллических структур для трех промышленно важных полициклических хинонов.

– Экспериментальными и расчетными методами изучена фазовая диаграмма пирена с 2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хиноном. Согласно полученным результатам, жидкий пирен может быть успешно использован в качестве высокотемпературного растворителя для выращивания и перекристаллизации тяжелых полициклических ароматических соединений.

– Получены двенадцать этинильных и бута-1,3-дииновых производных ароматических соединений. Разработаны методы синтеза диацетилендисалициловой кислоты – 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты). Для двух промежуточных продуктов и двух ее солей впервые решены структуры.

ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для рассмотрения процесса термолиза органических соединений, перспективных для получения из них углерода без промежуточного образования жидкой фазы, эти соединения удобно разделить на три группы – полициклические ароматические соединения, этинильные производные ароматических соединений и бутадиеновые соединения.

3.1 Полициклические и триарилметановые ароматические соединения

Термолиз 22 ароматических соединений (структурные формулы приведены в Таблица П1) проводился двумя методами [131]:

1) **нагревание в муфельной печи.** Так был осуществлён термолиз большинства исследованных образцов. Термолиз в муфельной печи (М) проводился в засыпке из древесного угля, в контейнере из корунда, содержавшем 22 тигля с индивидуальными твердыми ароматическими соединениями – красителями и индикаторами массой 50–150 мг (таблица 1). Такой способ термообработки гарантировал восстановительную атмосферу вокруг образцов, состоящую прежде всего из азота, углекислого и угарного газов, водорода, паров воды и других продуктов разложения органических соединений. Нагрев муфельной печи проводился по схеме: от 20 до 600 °С за 50 ч (0,2 °С/мин), затем от 600 до 970 °С за 2 ч, после чего следовало отключение нагрева и охлаждение образцов вместе с печью;

2) **нагревание в печи синхронного термоанализатора Netzsch 449C Jupiter.** Таким методом был осуществлён термолиз ряда образцов (прежде всего тех, которые не имели признаков плавления после термолита в муфельной печи) массой 5–8 мг. В данном случае нагрев проводился до 600–1100 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере аргона, с одновременной записью кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При обсуждении термограмм величины температур, теплот и потерь массы нами

округлялись: температуры до целых градусов, теплоты до целых Дж/г, а потери массы до десятых долей процента. Это обусловлено тем, что при повторении измерений с другими по величине навесками, другой степени измельчения и, в первую очередь, с другой скоростью нагревания, измеряемые значения могут существенно отличаться друг от друга. Это подробнее освещено далее в данной главе.

Таблица 1. Ароматические соединения, использованные для термолиза и метод термолиза

№	Название тривиальное / номенклатурное	Брутто-формула	Чистота	Метод термолиза *
18	Тиоиндиго ярко-розовый ЖД / 4,4'-диметил-6,6'-дихлортиоиндиго	$C_{18}H_{10}O_2S_2Cl_2$	техн., хч	М, ДСК
19	Кубовый ярко-зеленый СД / Диметоксивиолантрон	$C_{36}H_{20}O_4$	техн.	М
20	Кубовый алый 2ЖД / смесь цис- и транс-перинонов	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн.	М, ДСК
21	Кубовый бордо Д / цис-перинон	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн., хч	М, ДСК
22	Кубовый ярко-оранжевый КХД / 4,10-дибромантантрон	$C_{22}H_8O_2Br_2$	техн., хч	М, ДСК
23	Кубовый золотисто-желтый ЖХД / 3,4,8,9-добензпиренхинон-5,10	$C_{24}H_{12}O_2$	техн., хч	М, ДСК
24	Кубовый ярко-фиолетовый КД / дихлоризовиолантрон	$C_{34}H_{14}O_2Cl_2$	техн.	М, ДСК
25	Кубовый оранжевый Д / транс-перинон	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн.	М
26	Кубовый ярко-голубой ЗД		техн.	М
27	Кубовый бирюзовый 23Д / индантрон	$C_{28}H_{14}N_2O_4$	техн.	М
28	Ксиленоловый оранжевый	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	чда	М

29	Фенолфталеин	$C_{20}H_{14}O_4$	чда	М, ДСК
30	Тимолфталеин	$C_{28}H_{30}O_4$	чда	М
31	Бромтимоловый синий	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	чда	М
32	Бромфеноловый синий	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	чда	М
33	Кристаллический фиолетовый	$C_{25}H_{30}ClN_3 \cdot 9H_2O$	чда	М
34	Фенилфлуорон	$C_{19}H_{12}O_5$	чда	М, ДСК
35	Алюминон	$C_{22}H_{23}N_3O_9$	чда	М, ДСК
36	Метиловый оранжевый	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	чда	М, ДСК
37	Ализариновый красный S	$C_{14}H_7O_7SNa$	чда	М
38	Метиленовый голубой	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	чда	М, ДСК
39	Конго красный	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	чда	М

Для всех веществ при термоллизе наблюдалось формирование углерода, от 34 до 81 масс. %. При исследовании с помощью оптической микроскопии были выявлены образцы, термоллиз которых проходил через стадию плавления и образцы, которые сохранили порошкообразное состояние или форму, обычно игольчатую, исходных кристаллов. Доказательством образования жидкой фазы при термоллизе, кроме видимых признаков плавления, также является наличие пика плавления на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты термогравиметрических и калориметрических измерений приведены в таблице П2 в приложении.

При электронно-микроскопическом исследовании морфологии образцов, термоллиз которых проходил в муфельной печи, для образцов **18–27, 34, 36–39** подтверждены признаки отсутствия плавления, которые наблюдались в оптический микроскоп. Морфология этих образцов совпадает с морфологией частиц исходных образцов. Однако исследование наиболее перспективных образцов, которые нагревались в муфельной печи, с применением печи

термоанализатора при более высокой скорости нагрева показали в большинстве случаев наличие процесса плавления.

При исследовании морфологии образцов, термолиз которых проходил в муфельной печи, можно выделить некоторые особенности. Так, например, на поверхности образцов **22** и **24**, которые относятся к кубовым красителям (полициклическим ароматическим хинонам), наблюдается рост углеродных нанотрубок (рисунок 3.1). Эта особенность может быть связана с присутствием примеси железа в образцах.

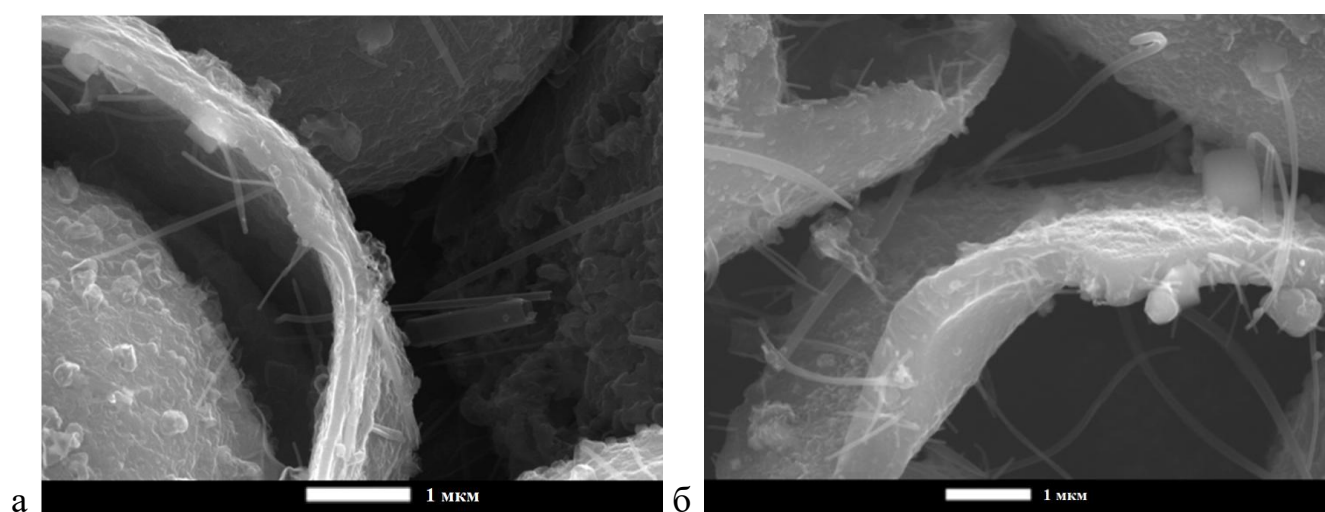


Рисунок 3.1 – Микрофотография со СЭМ углеродных материалов образцов **22** (а) и **24** (б) после термолиза в муфельной печи

После предварительного исследования с применением муфельной печи были выделены перспективные образцы для более подробного исследования с применением термоанализатора. Соединения **18**, **22** и **24** не плавилась при нагревании в муфельной печи. Это было подтверждено термоаналитическими данными и микроскопическими исследованиями. Общим для этих образцов являлось наличие атомов брома или хлора в их структуре.

Полученные экспериментальные данные позволяют выделить три основных фактора, влияющих на количество углеродного остатка: во-первых, это соотношение атомов углерода к другим атомам этой молекулы; во-вторых, это скорость нагревания, которая связана с разными скоростями процессов

сублимации, испарения и поликонденсации; в–третьих, это отсутствие примесей в исследуемых образцах.

К основным факторам, влияющим на очередность этапов термоллиза и выход углерода, относится наличие функциональных групп: гидроксильных, аминогрупп, галогенов. Инициализация конденсации с соседними молекулами осуществляется как раз за счет наличия подобных легко отделяющихся групп. Из исследованных образцов, претерпевающих разложение без плавления, можно выделить соединение **18**. Термоллиз этого соединения проходит в твердом состоянии и связан в основном с отщеплением атомов хлора. Показано, что при нагревании до 400 °С содержание атомов хлора снижается в 4 раза. Для образца **35**, термоллиз которого проходил с плавлением, разница с экспериментально полученной величиной потери массы и рассчитанной (для отщепления трёх карбоксильных групп в форме углекислого газа и трёх ионов аммония в форме аммиака) составляет 6,3 масс.%. Для образца **38** такая разница между экспериментальной и рассчитанной потерей массы также составляет 6,3 масс.%. Рассчитанная величина потери массы включает отщепление атомов хлора, азота, водорода, кислорода и серы. При этом предположительными образующимися при термоллизе молекулами являются HCl, N₂, H₂, H₂O и H₂S. Такая разница для этих образцов может предполагать отщепление более крупных осколков молекул.

Для образцов **22**, **35**, **36** и **38** отличительным от большинства исследованных соединений является наличие на термограмме более, чем одной, четкой ступени потери массы. Для основной массы образцов потеря массы проходила монотонно в широком диапазоне температур, без четких ступеней. Это осложняет интерпретацию протекающих реакций и предполагаемого механизма термоллиза.

Более подробно полученные данные о количестве углеродного остатка, а также о наличии или отсутствии процесса плавления вещества в муфельной печи или печи термоанализатора отражены в таблице 2. Расчет ожидаемого углеродного остатка осуществлялся с учётом того, что в нем останутся все атомы углерода исходных соединений, входящие в ароматические системы.

Таблица 2. Результаты термоллиза ароматических соединений

№	Признаки плавления* после термоллиза в муфельной печи (0,2 °С/мин)	Пик плавления на термограмме, °С (10 °С/мин)	Остаток СУ после термоллиза в печи ДСК, масс. % (°С) при 10 °С/мин, хч	Остаток СУ после термоллиза в муфельной печи при 970 °С, масс. %	Ожидаемый остаток СУ, масс. %
18	нет	нет	38,9(680)	59,9	48,9
19	нет	–	–	81,2	79,1
20	нет	есть, 468	55,7(1100)	64,3	69,9
21	нет	есть, 471	39,2(680)	64,6	69,9
22	нет	нет	33,8(1000, 10 °С/мин) 28,8(1000, 1 °С/мин)	68,1	56,9
23	нет	есть, 375 (10 °С/мин) есть, 377 (1 °С/мин)	21,4(1000, 10 °С/мин) 10,6(1000, 1 °С/мин)	74,2	86,7
24	нет	нет	63,8(1000)	78,4	77,7
25	нет	–	–	64,1	69,9
26	нет	–	–	73,4	
27	нет	–	–	73,9	75,9
28	есть	–	–	49,0	46,4
29	есть	есть, 263	37,7(1000)	54,2	52,8
30	есть	–	–	40,6	39,0
31	есть	–	–	40,9	38,4
32	есть	–	–	36,9	34,0
33	есть	–	–	34,3	33,7
34	нет	есть, 437 (10 °С/мин) есть, 414 (1 °С/мин)	52,2(1000, 10 °С/мин) 30,0(1000, 1 °С/мин)	56,7	52,5

35	есть	есть, 218	31,1(1000)	40,3	48,2
36	нет	есть, 369** (10 °С/мин) есть, 329** (1 °С/мин)	26,7(1000, 10 °С/мин) 20,6(1000, 1 °С/мин)	69,7	38,8
37	нет	–	–	38,1	35,3
38	нет	есть, 175 (10 °С/мин) есть, 157 (1 °С/мин)	44,9(1000, 10 °С/мин) 34,6(1000, 1 °С/мин)	52,3	38,6
39	нет	–	–	60,1	50,2

* Признаки плавления после термолиза в муфельной печи по данным оптической и электронной микроскопии. ** – экзотермический пик на термограмме.

Выход углеродного остатка оказался выше при нагревании в муфельной печи. Это связано с тем, что скорость нагревания в печи термоанализатора была несколько выше. Однако исследование влияния скорости нагревания на выход углеродного остатка в печи термоанализатора показало, что снижение скорости с 10 до 1 °С/мин приводит к существенному снижению массы. Это связано с количеством навески образцов (для нагревания в муфельной печи навеска составляла 100–150 мг, а в печи термоанализатора 7–10 мг) и со скоростями сублимации и поликонденсации молекул (зависящей от чистоты образца).

Для образцов, имеющих по данным электронной микроскопии развитую пористость после термолиза, 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.

Исследования влияния скорости нагревания на механизм термолиза показали, что снижение скорости с 10 °С/мин до 0,2–1 °С/мин существенно влияет как на механизм термолиза, так и на морфологию получаемого

углеродного материала. Так, для образцов **20, 21, 23, 34, 36** и **38** такое снижение скорости нагревания позволило провести из термолиз в твердой фазе. Для ряда других образцов снижение скорости нагревания привело к снижению измеряемых температур плавления или разложения, но при этом не изменило общих характерных особенностей термолиза.

Также проведенное исследование показало, что медленная скорость нагрева ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) для исследованных соединений вызывает частичный термолиз ещё до начала плавления. Это приводит к появлению в системе, наряду с чистым веществом, новых веществ (продуктов разложения). Тем самым это способствует снижению измеряемых температур плавления на $18\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, оптимальной скоростью нагревания была выбрана скорость $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Это было сделано ещё и для более корректного определения температур плавления и разложения, так как проведённые опыты показали изменение механизма при снижении скорости: от разложения после плавления к разложению в твердом состоянии. Также такое значение скорости нагревания является оптимальным для определения количественных характеристик потери массы.

Рентгенофазовый анализ продуктов термолиза почти во всех случаях подтвердил формирование только рентгеноаморфного углеродного остатка (рисунок 3.2). 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.

Полученные результаты позволяют рекомендовать возможные дальнейшие исследования с соединениями, содержащими большее количество сопряженных ароматических колец. Возможно, это позволит избежать хаотизированных процессов внутримолекулярной перестройки с образованием новых углерод-углеродных связей. При этом также необходимо учитывать наличие различных функциональных групп и взаимное расположение молекул в кристалле.

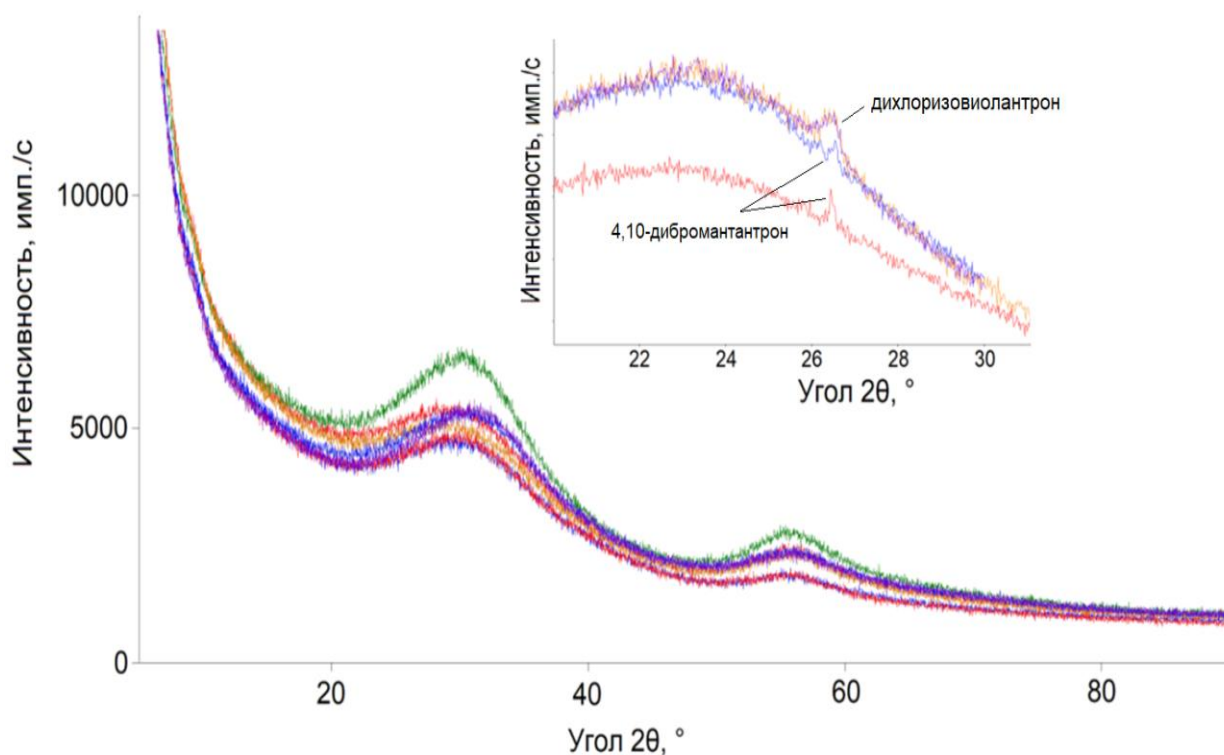


Рисунок 3.2 – Типичные дифрактограммы продуктов термоллиза в муфельной печи для образцов. На врезке – пик графита в образцах 4,10–дибромантантрона и дихлоризовиолантрона

Рассмотреть более подробно особенности термоллиза полициклических ароматических соединений можно на примере 4,10–дибромантантрона (**22**) (рисунок 3.3). Термоллиз данного соединения включает несколько стадий потери массы, которые можно отнести к различным физико-химическим процессам.

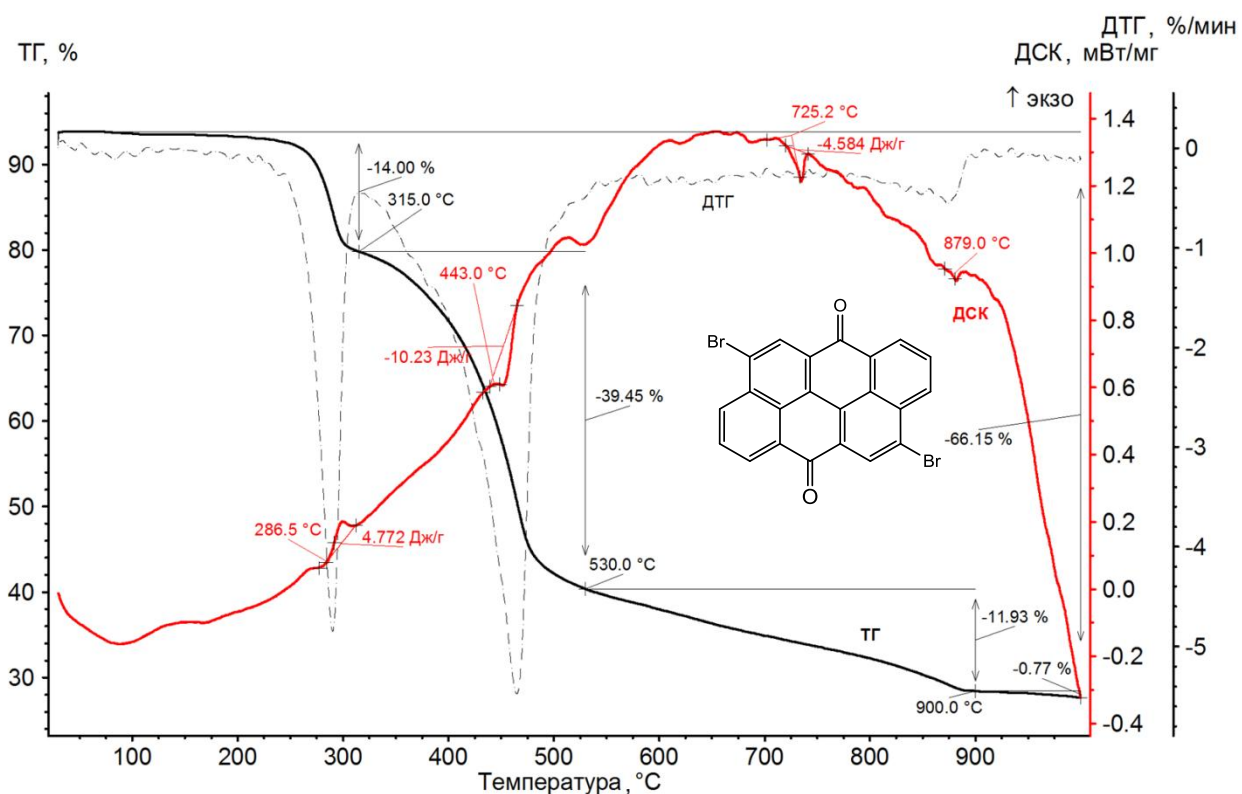


Рисунок 3.3 – Термоаналитические кривые 4,10–дибромантронна (**22**).

На врезке структурная формула

В случае с соединением **22** можно выделить 4 этапа потери массы. Первый этап находится в интервале температур от комнатной до 315 °C. На данном этапе потеря массы образца составила 14% и связана с его сублимацией, что подтверждается рентгенофазовым анализом продукта термоллиза после нагревания до 315 °C. Как видно на рисунке 3.4 дифрактограммы образцов до термоллиза и после совпадают, что подтверждает неизменность фазового состава. Рамановский спектр (врезка на рисунке 3.4) хорошо согласуется с превращением кристаллического соединения в разупорядоченный углеродный материал.

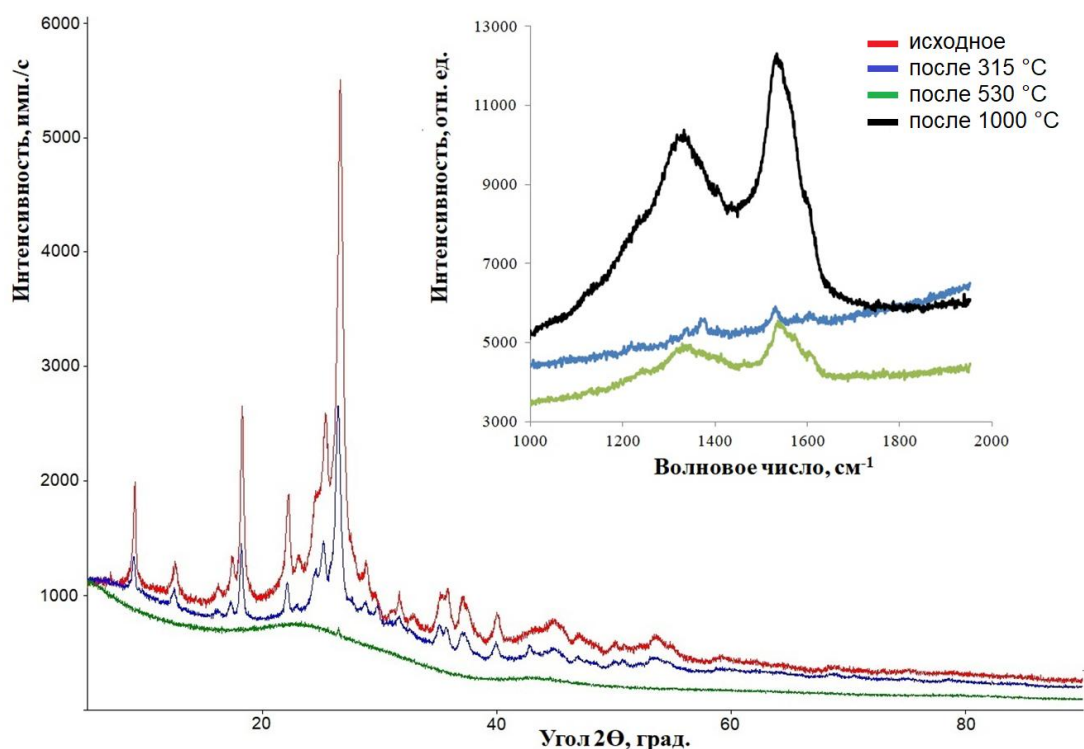


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы соединения **22** до термолиза (красная линия), после термолиза до 315 °С (синяя линия) и после термолиза до 530 °С (зелёная линия). На врезке – КР спектры продуктов после нагревания до аналогичных температур

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 (HBr). Введение поправки на сублимацию, эта величина составит $39,45 / (100 - 14,00) * 100\% = 45,87\%$. Теоретическая величина для реакции 3.1 с отщеплением HBr составляет 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(или) CO₂. Это подтверждено рентгенофазовым анализом продукта термолиза. Данный анализ 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 этом этапе в интервале температур 530...900 °С потеря массы составила 11,9 масс.% или с поправкой на сублимацию $11,93\%/0,86 = 13,87\%$. Вид кривой ТГ приобретает наклонный характер. Теоретическая величина для реакции 3.2 с отщеплением СО, НВr и Н₂ с получением только углеродного остатка составляет 51,7 %. С учетом сублимации образца разница с экспериментально полученным значением составляет 8,9 масс.%.



На четвертом этапе потеря массы практически прекращается и составляет 0,8 масс.% в интервале температур 900...1000 °С. Вид кривой ТГ становится пологим. 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 и экспериментальной величиной составила 8,9 масс.%, что говорит о более глубоком разрушении молекулы и отщеплении более крупных углеводородных радикалов.

Вывод по подглаве 3.1. 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 ниже точки плавления на 20...100 °С. Это можно заметить по потере массы на кривой ТГ. Потеря массы образцов постепенно ускоряется по мере приближения к точке начала плавления. Выше же точки плавления процесс испарения массы ускоряется, что можно также наблюдать на кривой ТГ и ДТГ в виде снижения массы и ускорения 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.

3.2 Бутадиеновые производные ароматических соединений

Рассмотрение процесса термической полимеризации ароматических соединений, содержащих бутадиеновые (диацетиленовые) звенья, удобно начать с 1,4-дифенилбута-1,3-диена (**17**) как самого простого по структуре симметричного ароматического производного (рисунок 3.5). Это соединение в нормальных условиях находится в твердом состоянии и его синтез из коммерчески доступного фенилацетилена не затруднен многостадийностью. Структура этого соединения известна, причем взаимное расположение молекул не предрасполагает к 1,4-полимеризации в кристалле [62]. Тем не менее, в литературе описывалась твердотельная полимеризация этого соединения при высоких давлениях [132].

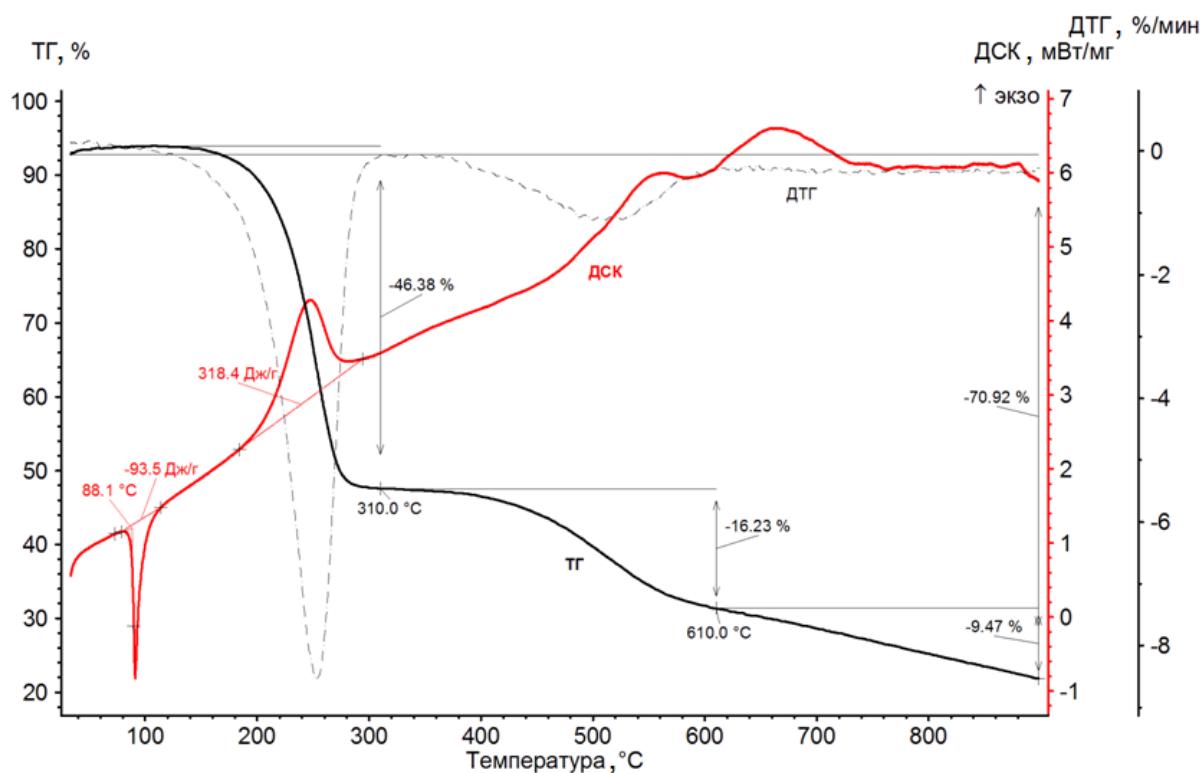


Рисунок 3.5 – Термоаналитические кривые 1,4-дифенилбута-1,3-диена

1,4-дифенил-бутадиен-1,3 (**17**) испаряется в диапазоне 88–310 °C с потерей 46,4 масс. %, однако параллельно с этим процессом он полимеризуется. Об

исчерпанию мономера свидетельствует прекращение снижения массы при 310 °С. Следует отметить, что образовавшийся полимер, в отличие от многих диациетиленовых полимеров, демонстрирует большое снижение массы в интервале 310–610 °С, равное –16,2 масс. %. Эта ступень по величине сопоставима с массой углеродного остатка после 900 °С, равной 29,08 масс. %. Можно предполагать, что этот этап соответствует отрыву одной фенильной группы от каждого звена полимера.

Термолиз 1,4-бис(4-бромфенил)бута-1,3-диина (**15**) немного отличался от термолиза **17**. Кривая ДСК для **15** показала, что образец проходит стадию полимеризации в расплаве (рисунок 3.6). Это хорошо заметно по эндотермическому эффекту, соответствующему началу плавления, который резко переходит в экзотермический эффект. Эти процессы проходят при температурах 260...310 °С. Дальнейший нагрев до 1000 °С не выявил существенных тепловых эффектов. Незначительная потеря массы образца (6,6%) в интервале температур 200...310 °С может быть связана с частичным разложением и/или испарением образца. В пользу отсутствия разложения на данном этапе может свидетельствовать совпадение температур завершения полимеризации и полного завершения потери массы (310 °С). Это легко объяснить исчерпанием мономера в расплаве.

В интервале температур 340...610 °С происходит основная потеря массы превратившегося в полимер образца. Связано это может быть с отщеплением HBr. Действительно, потеря массы при этом составляет 44,6%. С учетом потери 6,6 масс. % образца на испарение мономера, истинная потеря массы на втором этапе составляет $44,56/0,9343=47,7$ масс. %. Теоретическая величина потери массы для реакции 3.3 составляет 44,97 масс. %, что хорошо согласуется с экспериментально полученными данными.



Дальнейшее нагревание до 900 °С показало незначительную потерю массы (3,5 масс. %), которую можно отнести к отщеплению водорода и остатков HBr из глубины образца. Общая потеря массы образца составила больше половины от его первоначальной массы (54,6%). Для реакции 3.4 ожидаемая потеря массы составляет 46,64 масс. %.



Это сопоставимо с исправленным на величину испарившегося мономера значением $(54,63 - 6,57) / 0,9343 = 51,4$ масс. %. Несколько завышенная потеря массы может быть объяснена отщеплением не только HBr и H₂, но и более крупных молекул, например, бромбензола.

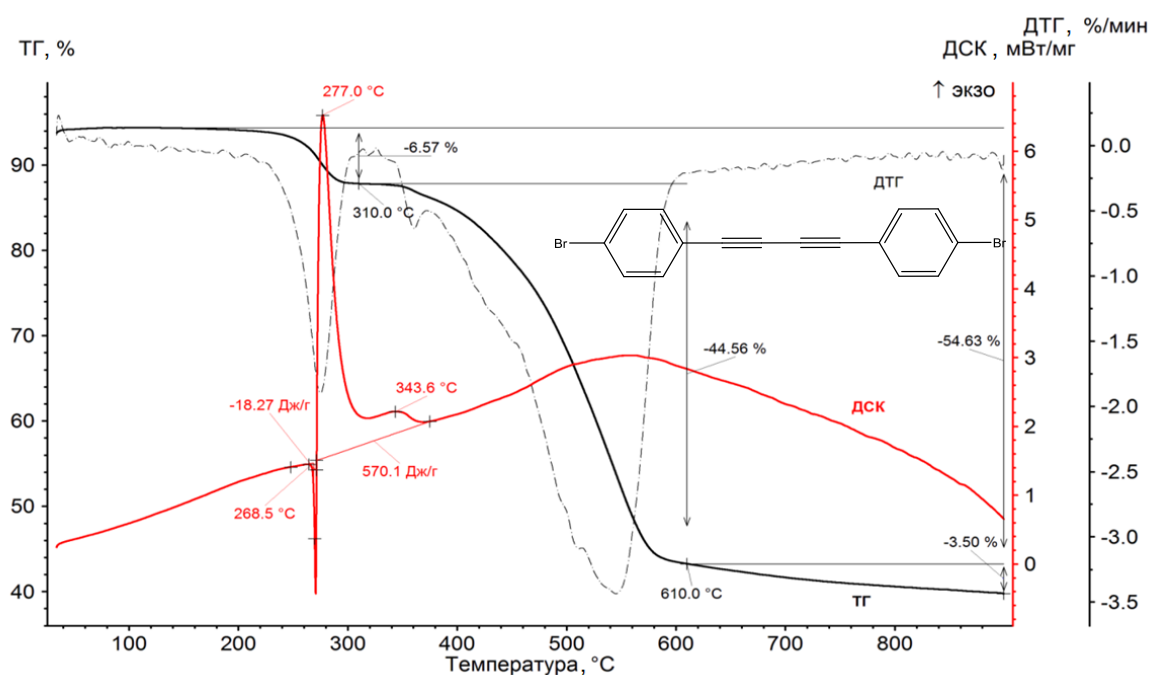


Рисунок 3.6 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые
1,4–бис(4–бромофенил)бута–1,3–диена

Рентгенофазовый анализ не выявил образование или сохранение кристаллических фаз (рисунок 3.7). Из-за малого количества образца в дифрактограммы вносит заметный вклад гало от стеклянной кюветы. Это

согласуется с данными термического анализа, показавшего, что полимеризация проходила в расплавленном состоянии. Оптическая микроскопия показала наличие следов плавления и незначительного вспенивания образца в ходе нагревания. Растровая электронная микроскопия продукта термолиза показала образование плотного стеклоуглерода. Элементный состав показал наличие 0,1–0,5 масс. % брома.

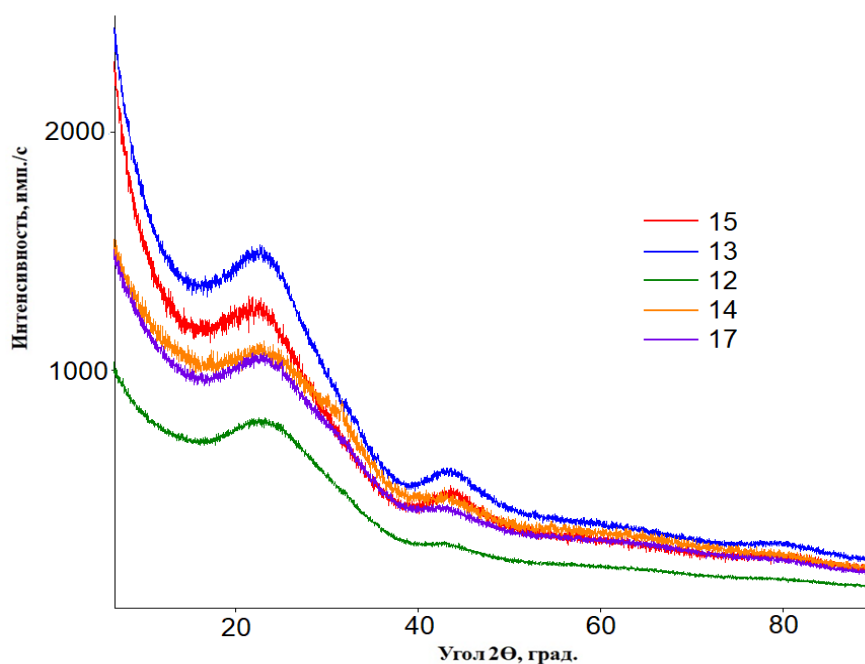


Рисунок 3.7 – Типичный вид дифрактограммы продуктов термолиза до 1000°C для соединений **12**, **13**, **14**, **15** и **17**

Для диметилового эфира 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты) (**12**) процесс полимеризации также проходит через процесс плавления образца (рисунок 3.8). На кривой ДСК видно, что эндотермический эффект около 246 °C, соответствующий началу плавления, быстро переходит в экзотермический эффект с максимумом около 271 °C, который соответствует процессу полимеризации. Вероятно, начало процесса полимеризации соответствует образованию первых капель жидкости, благодаря чему теплота плавления оказывается заниженной. До начала полимеризации потерей массы образца можно пренебречь. Процесс полимеризации жидкости

сопровождается испарением ее мономера. К температуре 315 °С экзотермический эффект завершается, при этом потеря массы составляет всего 3,42 масс. %.

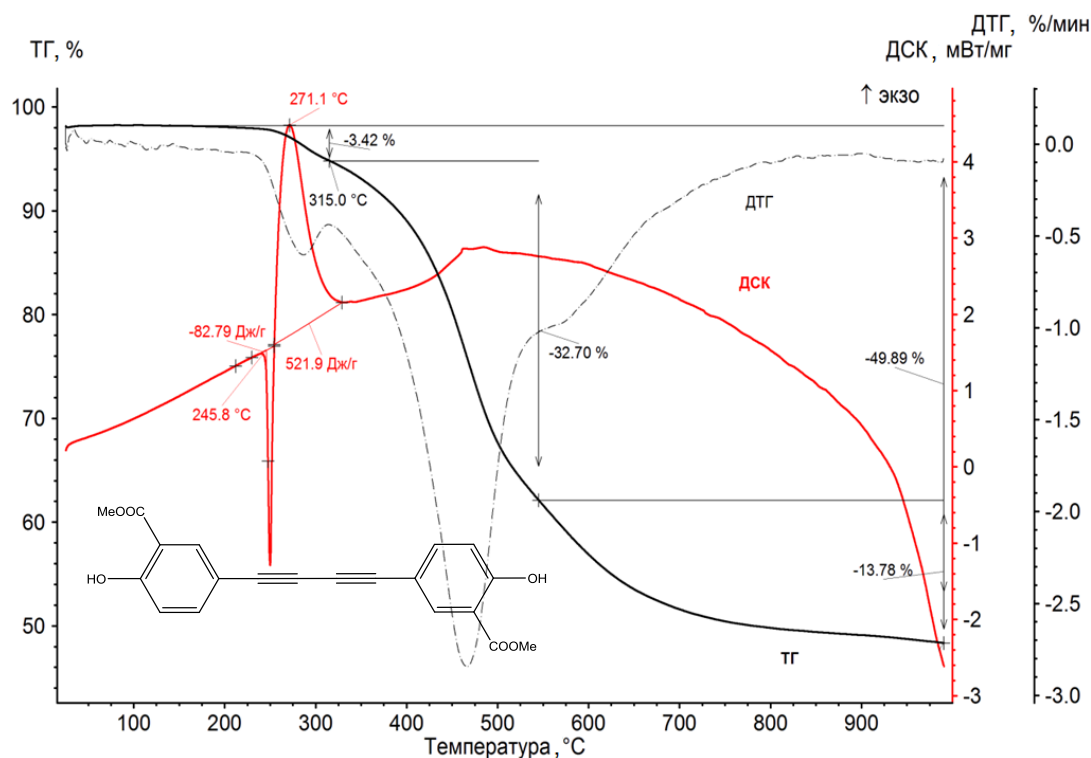
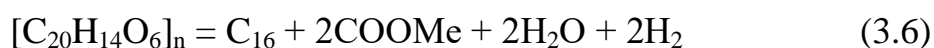


Рисунок 3.8 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые диметилового эфира 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты)

По кривой дифференциальной термогравиметрии при более высокой температуре 315...540 °С происходит основная потеря массы (32,7%). Учитывая испарение мономера до 315 °С, более корректная потеря массы составит 33,86 масс. %. Столь большая потеря массы скорее всего связана с отщеплением эфирных групп (-COOCH₃). В обсуждаемом соединении связь карбоксильной группы с ядром является наиболее слабой и разрыв ее в первую очередь наиболее вероятен. Для гипотетической реакции 3.5 ожидаемая потеря массы составляет 34,25 масс. %, что хорошо согласуется с экспериментом.



Для более высоких температур 540–990 °С потеря массы может быть связана с отщеплением гидроксильных групп (–ОН), а также водорода (H₂), с возможным образованием H₂O, CO и CO₂. Последние два продукта могут быть следствием реакции водяного газа. По кривой ДТГ четко определить ступени отщепления только гидроксильных или только эфирных групп не представляется возможным. Скорее всего отщепление этих групп идёт параллельно в некотором интервале температур, около 450...550 °С. Реакция между выделяющимися водяными парами и углеродом приводит к тому, что суммарная потеря массы в интервале 540–990 °С оказывается выше, чем ожидается для удаления только воды за счет гидроксильных групп. Для гипотетической реакции 3.6 ожидаемая потеря массы составит 45,14 масс. %.



Эта величина меньше экспериментально найденной потери, которая с поправкой на испарение составит 48,12 масс. %. Такое различие в массовых процентах объясняется тем, что не все функциональные группы отщепились от полимера.

Для этого образца, как и для предыдущего образца, характерно протекание процесса полимеризации сразу вслед за плавлением. В целом, образцы **14**, **16** и **17** имеют весьма схожие механизмы термолиза. Но, очевидно, что корректное сравнение способности к полимеризации бутадиенов можно проводить только в случае перевода их в раствор (например, 1%) в инертном растворителе (например, в ксилоле), при одинаковой температуре (например, 150 °С).

Термический анализ 5,5'–(1,3–бутадиин–1,4–диил)бис(2–гидроксибензойной кислоты) показал наличие только одного термического эффекта, при этом полимеризация образца проходит без плавления (рисунок 3.9). На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии отчётливо 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.

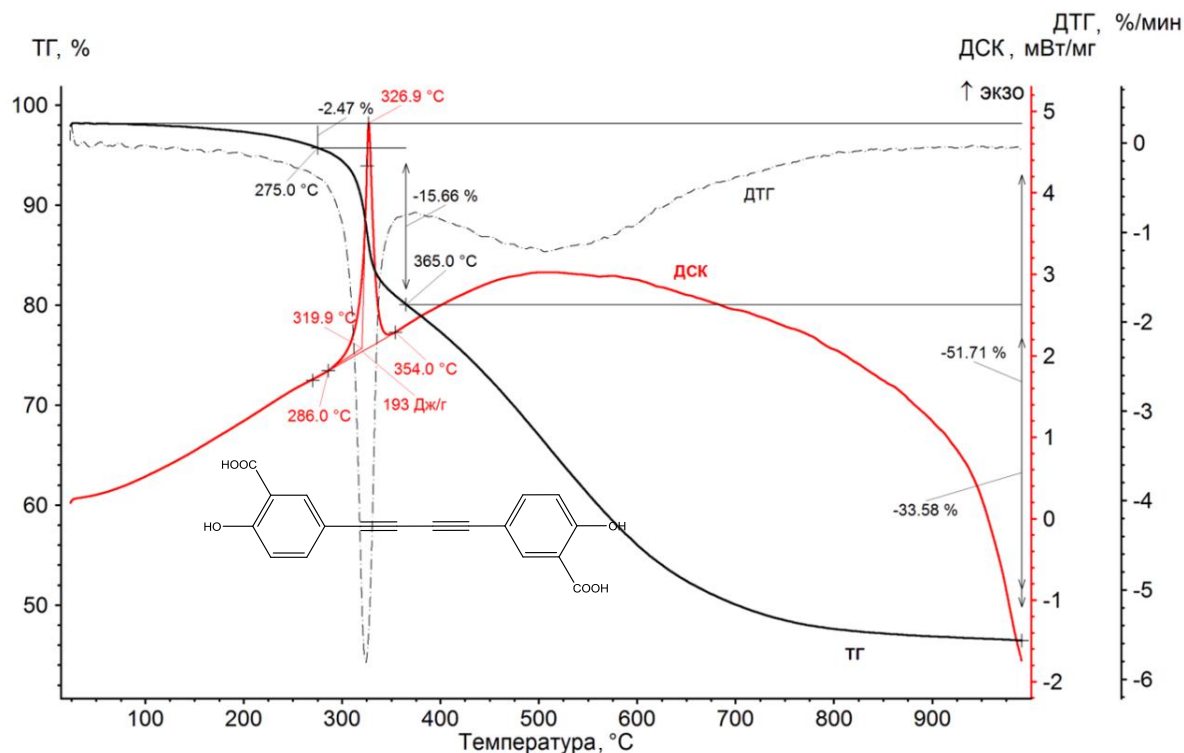


Рисунок 3.9 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые 5,5'-(1,3-бутадиин-1,4-диил)бис(2-гидроксибензойной кислоты)

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 3.7 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.



Анализ морфологии исходного соединения и продукта его термолиза показал небольшие отличия в форме (рисунок 3.10 а, б). Кристаллы исходного соединения имеют форму иголок длиной 30–50 мкм и толщиной 2–5 мкм. Частицы после термолиза сохранили форму иголок. Исследования образца методом просвечивающей электронной микроскопии после термолиза показали образование углеродных оболочек на поверхности кристаллов (рисунок 3.10 в, г).

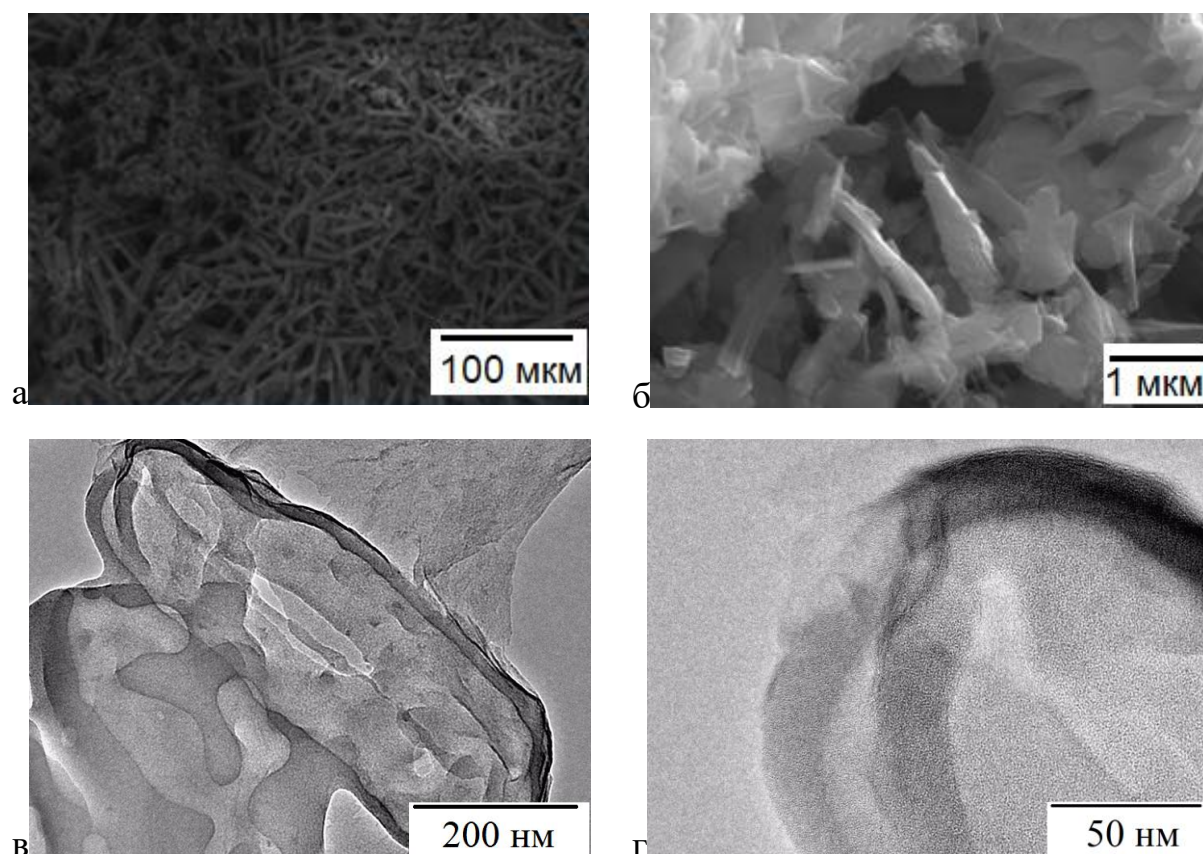


Рисунок 3.10 — Микрофотография со СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г)
13 до термолиза (а) и после (б, в, г)

В отличие от предыдущих образцов, которые полимеризовались в жидком состоянии, от образца, полученного при термолизе без плавления, можно было ожидать наличие кристаллической структуры, схожей с кристаллической структурой исходного соединения. Однако рентгенофазовый анализ подтвердил образование только аморфной фазы .

При более детальном анализе продуктов термолиза было выявлено, что, образование аморфного материала происходит 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 3.11). Спектры образцов, нагретых до температур 360 и 1000 °С, похожи между собой.

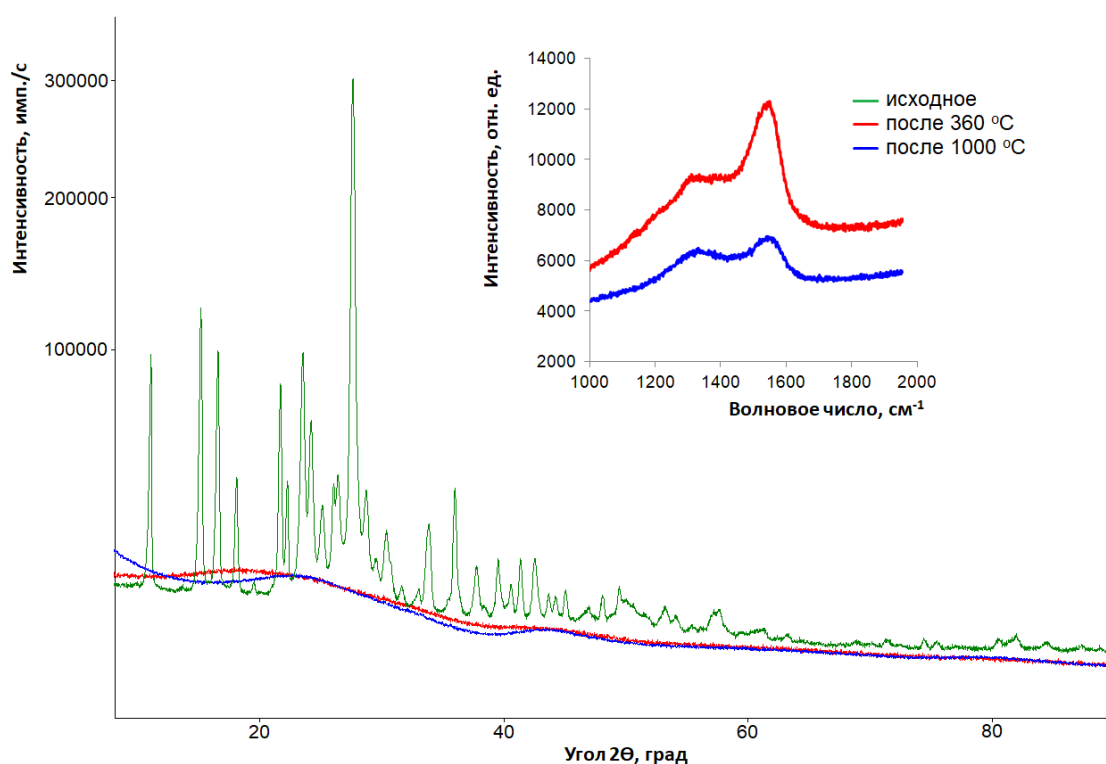


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы соединения **13** и продуктов её термолиза.

На врезке – КР спектр продуктов термолиза.

Термолиз 4,4'-(1,3- бутадиин-1,4-диил)добензойной кислоты протекает аналогичным образом, подобно **13** (рисунок 3.12). Прежде всего, так же как в случае с **13**, полимеризация этой кислоты проходит без плавления образца.

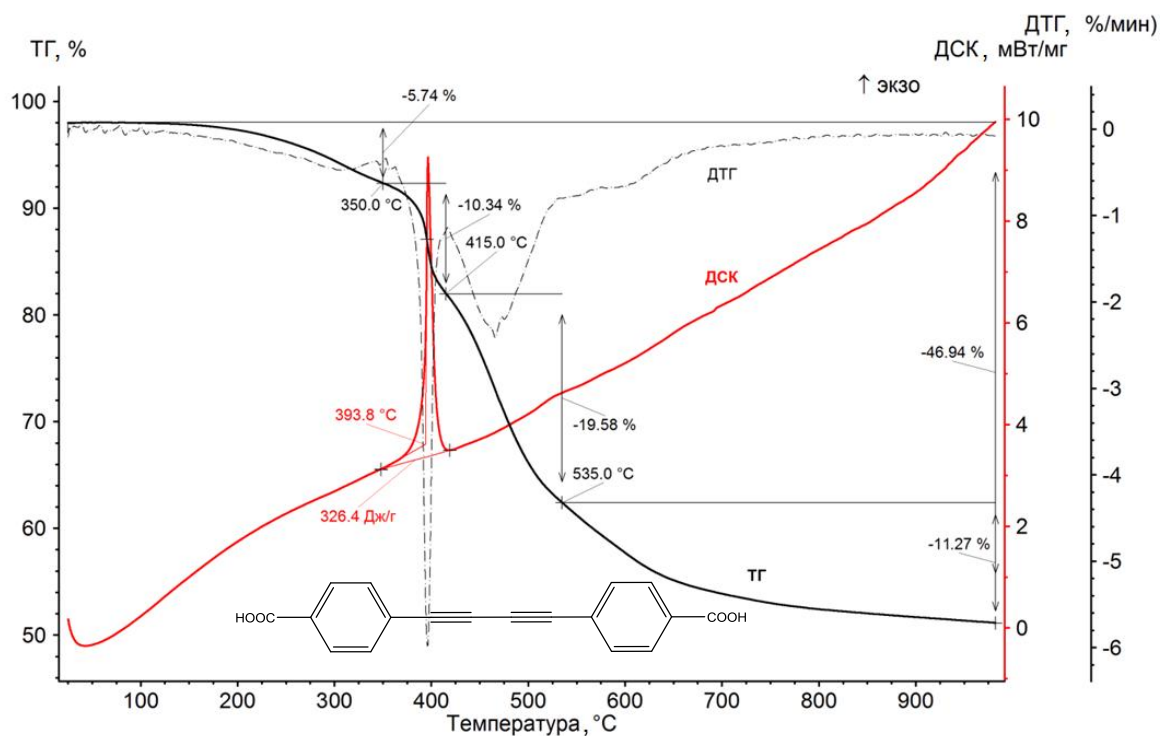


Рисунок 3.12 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые
4,4'-(1,3- бутадиин-1,4-диил)дибензойной кислоты

Из всех исследованных методом термического анализа шести соединений, содержащих диацетиленовый фрагмент, большинство (4) при нагревании претерпевают плавление. Это неизбежно приводит к образованию рентгеноаморфного полимера и далее стеклоуглерода. Тем не менее, количественные характеристики процесса термолиза (температуры и теплоты плавления и полимеризации, величины потери массы) для всех диацетиленовых соединений важны для выявления общих закономерностей. Не претерпевающие плавление образцы также являются рентгеноаморфными.

3.3 Этинильные производные полициклических ароматических соединений

По результатам термолиза соединения **9** (1,3,6,8-тетраэтинилпирена), можно предположить, что экзотермический пик при 125 °С на термоаналитической кривой ДСК соответствует процессу полимеризации или

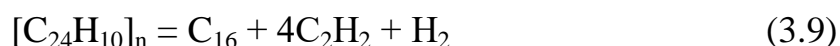
внутримолекулярной циклизации (рисунок 3.13). Последний вариант менее вероятен, поскольку скорость испарения продукта циклизации должна мало отличаться от скорости испарения исходного вещества.

Процесс термолиза соединения **9** проходит без плавления с наличием только одного экзотермического пика, соответствующего процессу полимеризации. Данный процесс проходил при температурах 100...140 °С. Незначительная потеря массы образца (2,1%) в этом интервале температур может быть связана с частичным разложением и/или испарением образца. Последний вариант наиболее вероятен, так как завершение экзотермического процесса на кривой ДСК совпадает с завершением потери массы. Это можно объяснить исчерпанием мономера в расплаве и образование полимера.

Дальнейший нагрев до 1000 °С не выявил существенных тепловых эффектов. Потеря массы на этапе 140–1000 °С составляет 30,3%. Такая существенная потеря массы может быть связана с отщеплением крупных молекул и водорода. Теоретическая величина потери массы для реакции 3.8 дегидрирования полимера составляет всего 3,39 масс. %.



Теоретическая величина потери массы для реакции 3.9 с отщеплением этинильных групп и водорода составляет 35,59 масс. %.



Полимеризация данного соединения прошла без плавления, в твердом состоянии, что могло бы привести к сохранению мотива кристаллической структуры, существовавшей до полимеризации. Однако данные рентгенофазового анализа этого не подтвердили. Углеродный остаток после термолиза является рентгеноаморфным (рисунок 3.14).

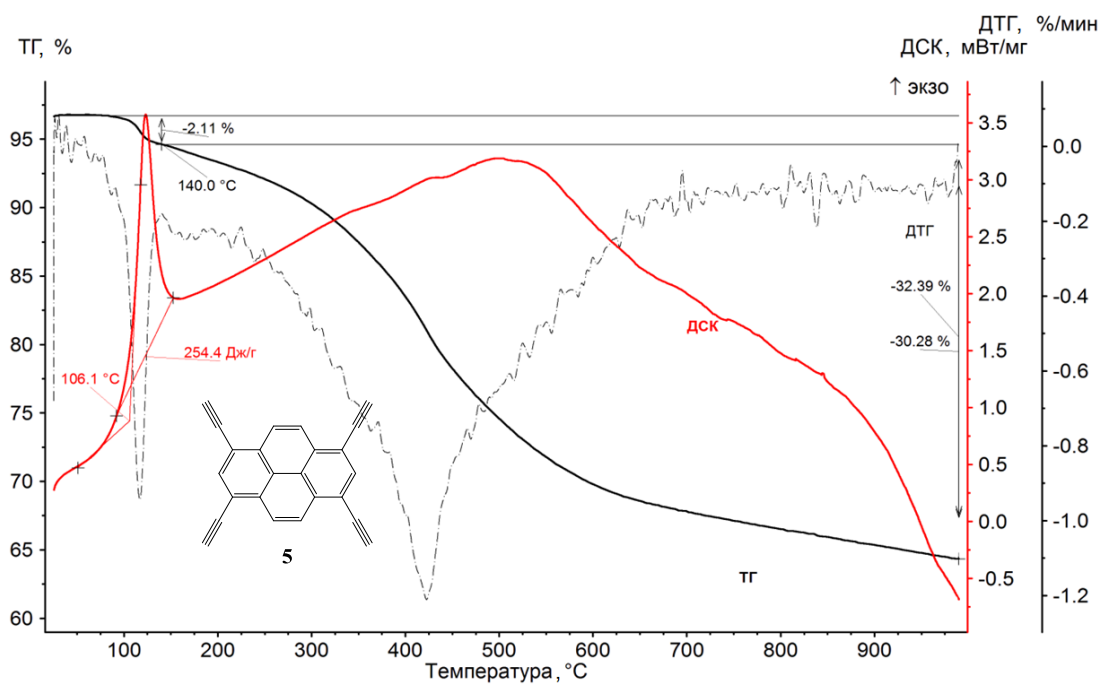


Рисунок 3.13 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые 1,3,6,8–тетраэтинилпирена

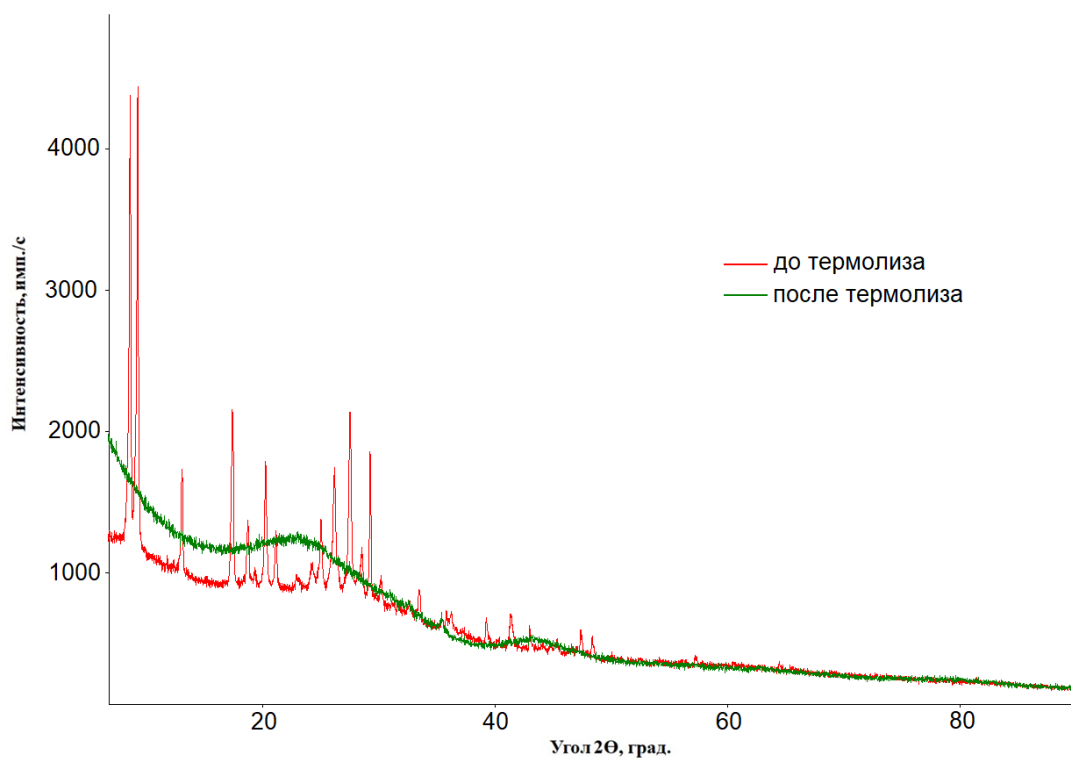


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы образца 9 до термолиза (красная линия) и после термолиза (зеленая линия)

Исследование образца с помощью растрового электронного микроскопа показало, что морфология соединения мало изменилась (рисунок 3.15). Это также косвенно подтверждает, что полимеризация проходила в твердом состоянии, а не в расплаве.

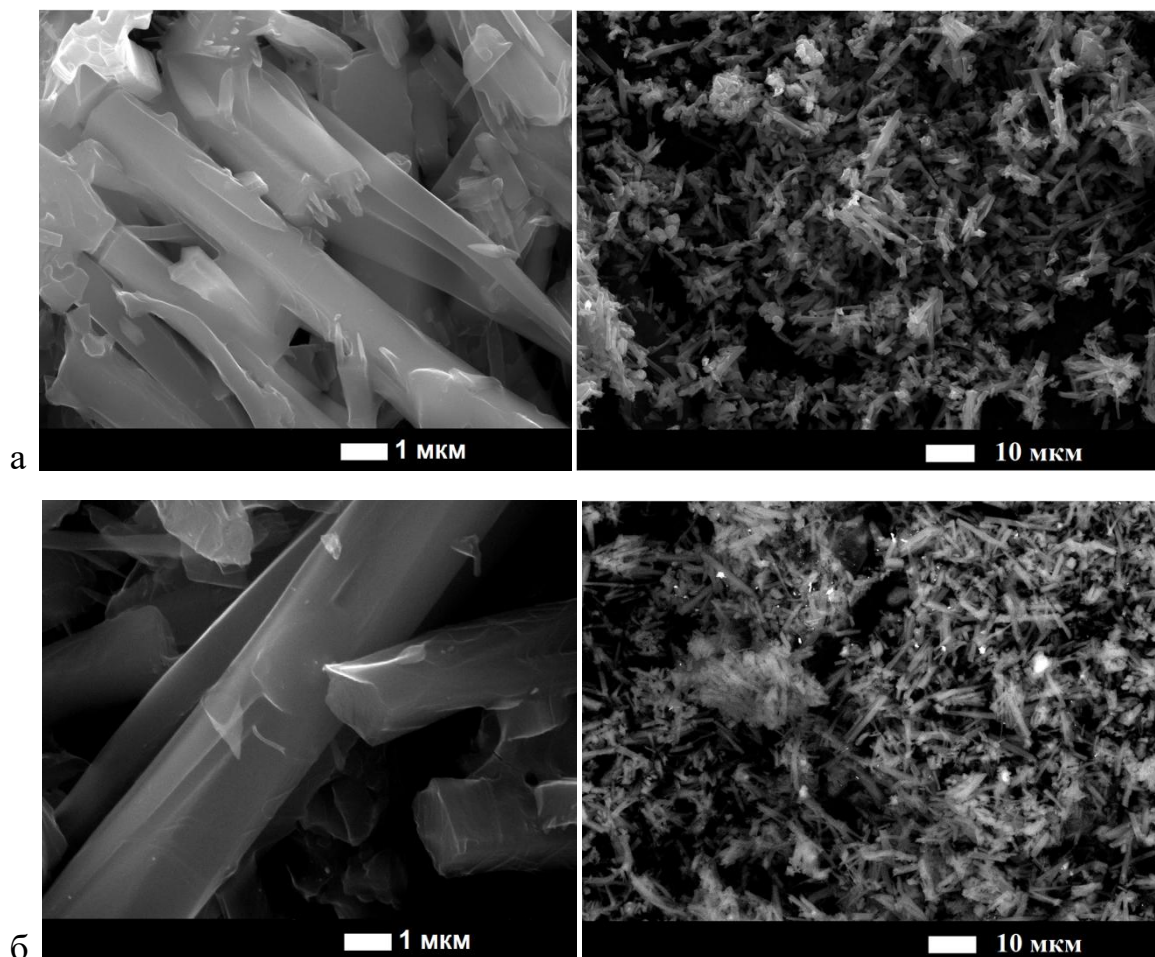
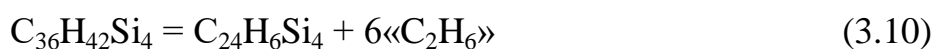


Рисунок 3.15 – Микрофотография со СЭМ 1,3,6,8–тетраэтинилпирена до термолиза (а) и после термолиза (б)

Для 1,3,6,8–тетракис((триметилсилил)этинил)пирена (**8**) процесс термолиза проходил несколько иначе, но тоже в твердой фазе и без признаков плавления (рисунок 3.16). Начало полимеризации для данного образца находится около 401 °С, что на 295 °С выше, чем для 1,3,6,8–тетраэтинилпирена. Эндотермический пик при 95 °С скорее всего относится к плавлению побочного продукта, например, димера (триметилсилил)ацетилена: бис(триметилсилил)диацетилена, либо к полиморфному превращению основного соединения. По литературным

данным температура плавления бис(триметилсилил)диацетилену равна 104–106 °С. Разница в 10 градусов может быть обусловлена различием в скорости нагрева образца.

На кривой ДСК в интервале температур 100–400 °С значительных экзо- и эндотермических эффектов нет. Потеря массы в интервале температур 100–195 °С, сопровождающаяся лишь незначительным эндотермическим эффектом, составляет несмотря на это 38,1%, что является наибольшей потерей среди всех этапов. Предположительно на данном этапе потери массы происходит отщепление метильных групп. Теоретическая величина потери массы для процесса, описываемого реакцией 3.10 составляет 30,7%.



Из этого следует, что на данном этапе происходит отщепление не только метильных, но и частично триметилсилильных групп. Более обоснованный вывод можно сделать при анализе данных масс-спектропии летучих продуктов термолиза (рисунок 3.16б). На данном графике набор массовых чисел продуктов (и их осколков) при процессах, протекающих при температуре 100–195 °С и при температуре 300–430 °С весьма похожи.

Во-первых, в обоих процессах выделяются молекулы с отношением массы к заряду m/z 30 и 44, которые можно отнести к этану C_2H_6 и пропану C_3H_8 , совместно с HSiMe . Во-вторых, в обоих интервалах температур доминируют массы 43, 59 и 73. Эти массы могут соответствовать ион-радикалам SiMe , SiMe_2 и SiMe_3 . Отметим, что при температуре 300–430 °С радикалов SiMe_2 образуется намного больше, чем при 100–195 °С. Одновременно с SiMe_2 образуется частица с массой 60, которая примерно в 10 раз реже встречается, чем 59, и может относиться к радикалу HSiMe_2 . Отсутствие массы 60 при 100–195 °С можно объяснить низким ее содержанием, поскольку родственный радикал SiMe_2 при данной температуре присутствует в небольшом количестве. Так же можно объяснить наличие в обоих интервалах температур массы 74 образованием иона

HSiMe_3 . Для ион-радикала HSiMe его масса совпадает с массой пропана и углекислого газа и складывается с ними в общий сигнал. Аналогично сигналу массы 59 в обоих интервалах температур есть масса 58 в меньшей концентрации. Она может соответствовать ион-радикалу депротонированного SiMe_2 . Наличие массы 57 в еще более низкой концентрации хорошо укладывается в эту же модель – образования дважды депротонированного ион-радикала SiMe_2 . Масса 45 в обоих интервалах может быть отнесена к H_2SiMe . Масса 42 в интервале 300–430 °C в может быть отнесена к депротонированному ион-радикалу SiMe .

Описанная выше близость набора ион-радикалов в низко- и высокотемпературной области может свидетельствовать о наличии в обоих случаях молекул, содержащих триметилсилильную группу. Можно предположить, что при 100–195 °C протекает сублимация исходного соединения (наряду с процессами его деструкции и полимеризации в твердом состоянии). При 300–430 °C из твердого продукта протекает выделение гексаметилдисилана. В обоих случаях электронный удар в ионизационной камере приводит к разрушению связей C–Si и C–H с их перегруппировкой и образованием многочисленных осколков.

Из уникальных масс, обнаруженных при 100–195 °C и отсутствующих при 300–430 °C, следует начать с массы 97, соответствующей ион-радикалу CS-SiMe_3 . По аналогии с рассмотренными выше осколками SiMe_3 можно найти в наборе масс, обнаруженных при 100–195 °C, следующие ион-радикалы: CS-SiMe_2 (82), CS-SiMe (67), CS-SiHMe (68), $\text{CS-SiH}_2\text{Me}$ (69), CS-SiHMe_2 (83), депротонированный CS-SiMe_2 (81), депротонированный CS-SiMe (66). Остальные массы: 54, 58, 79, 77, 93, вероятно, относятся к более глубоко преобразованным осколкам CS-SiMe_3 . Массы 107 и 121, возможно, относятся к осколкам, включающим фрагменты пиренового ядра.

На этапе 195...430 °C на кривой ДСК присутствует экзотермический пик с началом при 400,9 °C. Скорость потери массы в начале данного этапа более плавная, а ближе к 400 °C наблюдается резкое увеличение скорости.

По данным рентгенофазового анализа было выяснено, что после термолиза до 1000 °С образец **8**, так же, как и образец **9**, является рентгеноаморфным. Морфология образцов **8** и **9** почти не поменялась, кристаллы сохранили форму иголок (рисунок 3.17).

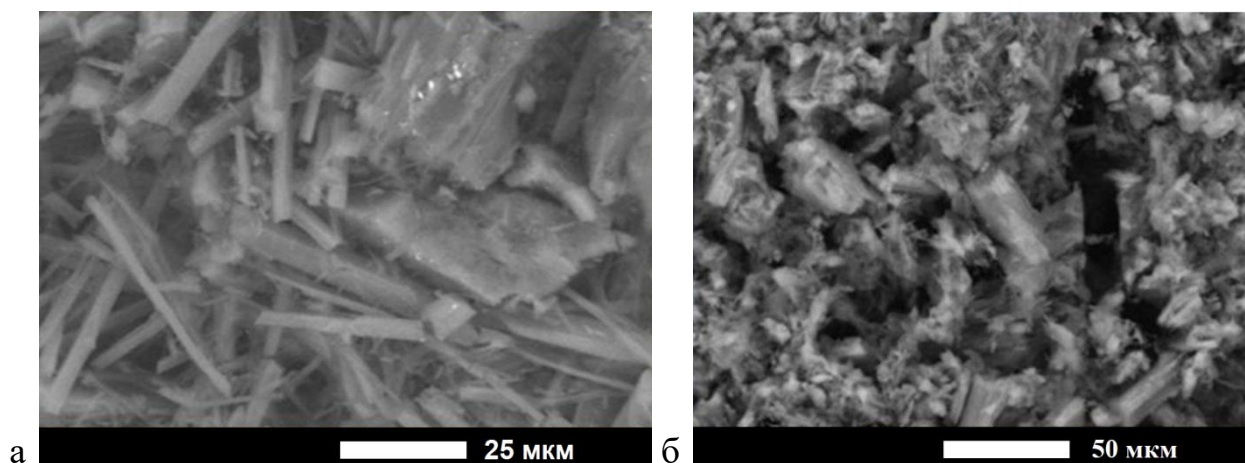


Рисунок 3.17 – Микрофотография со СЭМ образца **8** до термолиза (а) и после термолиза (б)

Синхронный термический анализ позволил определить температуру и теплоту полиморфного перехода соединения **7**: 136°С и 5.7 Дж/г. Пик плавления на термограмме отсутствует. В интервале 120–330°С масса уменьшилась на 12.1 масс. %, что можно отнести к сублимации вещества. В интервале 385–450°С одновременно с потерей массы наблюдается сильный экзотермический пик, который можно объяснить полимеризацией в кристалле с раскрытием тройных связей. Общая потеря массы при нагревании до 990°С составила 57.2 масс. %, что близко к ожидаемой потере 52.2 масс. %, которая описывается согласно реакции 3.11.



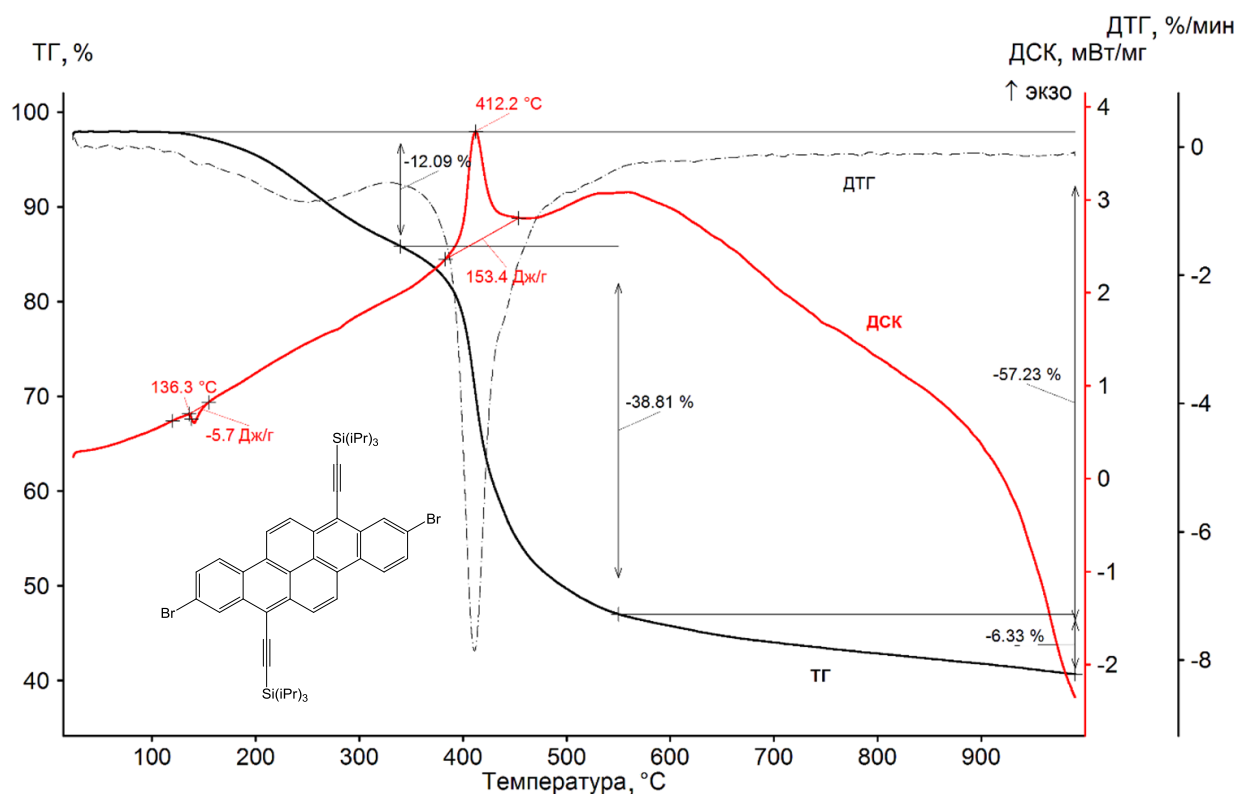


Рисунок 3.18 – ТГ, ДТГ, ДСК термоаналитические кривые образца 7

Рентгенофазовый анализ образцов 7, 8, 9, 13, и 15 показал аморфизацию материала сразу после завершения процесса полимеризации. Это говорит о том, что процесс термически инициированной полимеризации в ходе термического анализа приводит к хаотичному связыванию соседних молекул. Возможно, при этом протекают параллельно с полимеризацией процессы ароматизации, которые вмешиваются в формирование упорядоченного цепочечного полимера, искажая его линейность и приводя к образованию случайным образом межцепочечных ковалентных связей.

Результаты термогравиметрических исследований удобно представить в виде графических зависимостей температур превращения бутадиновых и этинильных производных органических соединений от их молярной массы (Рис. 3.19). Важно отметить, что в среднем все температуры (плавления, полимеризации) возрастают с увеличением молекулярной массы исследованных соединений. Рост молярной массы обусловлен как увеличением числа атомов углерода в молекуле, так и появлением атомов брома. Оба фактора приводят к

росту прочности (энергии) кристаллической решетки за счет роста числа межмолекулярных контактов, имеющих характер Ван-дер-ваальсовых, водородных или галогенных связей. Полимеризация, обнаруживаемая по экзотермическому тепловому эффекту, в большинстве случаев начинается выше точки плавления вещества. Два соединения не имеют признаков плавления, их полимеризация протекает в твердой фазе.

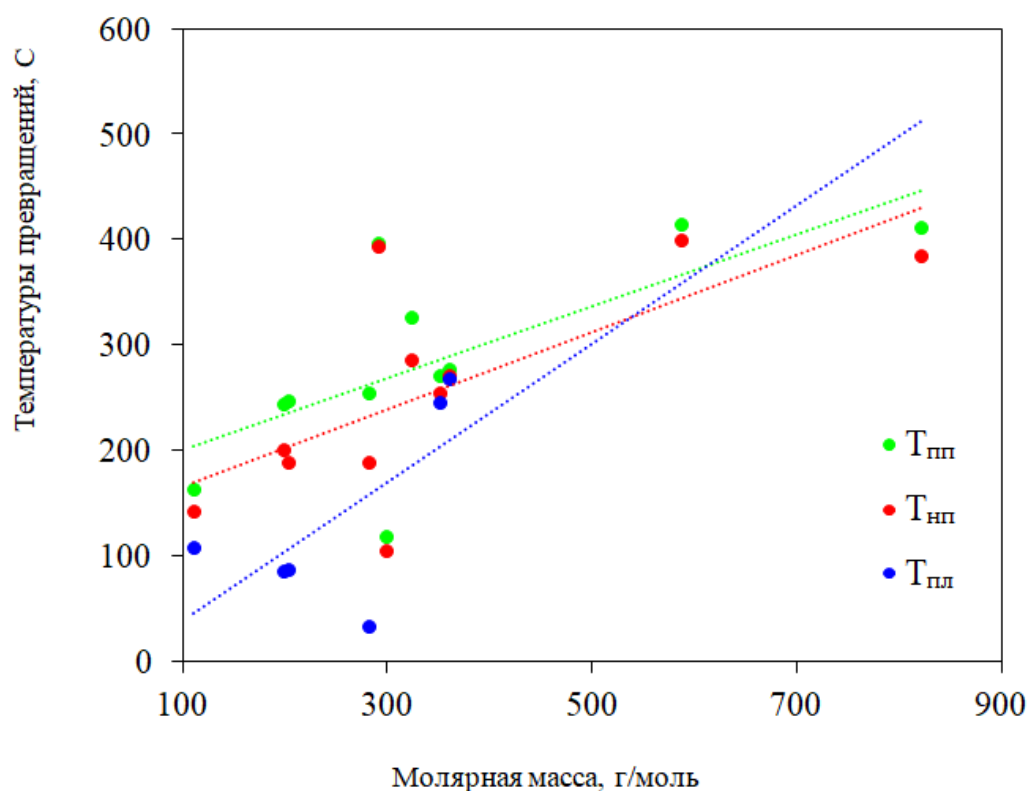


Рисунок 3.19 – Зависимость температур превращений этинильных и бутадииновых производных от их молярной массы: $T_{пп}$ – температура пика полимеризации, $T_{нп}$ – температура начала полимеризации, $T_{пл}$ – температура плавления

Для зависимостей теплот превращений от молярной массы (рисунок 3.20) такой тенденции не наблюдается. Полученные значения теплоты полимеризации находятся в диапазоне 23–197 кДж/моль. Эти значения находятся в интервале теплот полимеризации для этилена и ацетилена. Теплоты плавления находятся в диапазоне 6 – 29 кДж/моль, что типично для ароматических углеводородов.

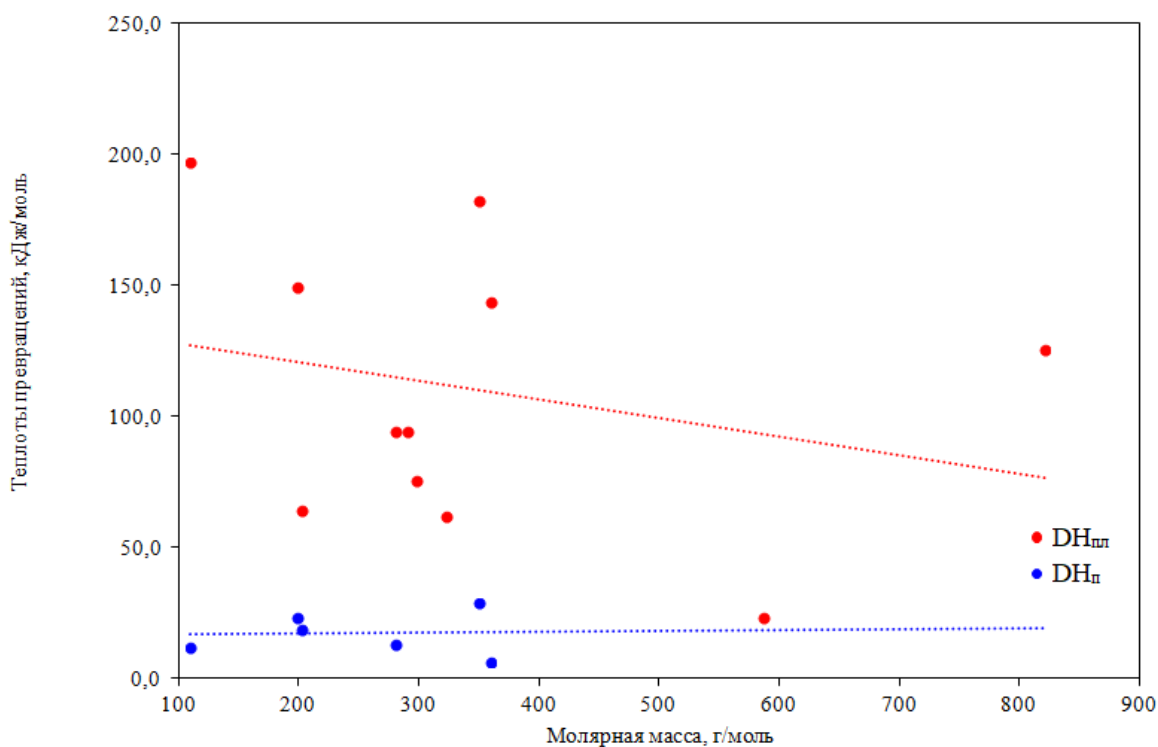


Рисунок 3.20 – Зависимость теплот превращений этинильных и бутадиеновых производных от их молярной массы: $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления, $\Delta H_{\text{п}}$ – теплота полимеризации

На рисунке 3.21 представлена зависимость потери массы образца при термоллизе от молекулярной массы. В общем величина потери массы не превышала 70 масс.%. Такое большое значение для этого связано с высоким значением испарения до полимеризации (46 масс. %). В целом же величина испарения не превышает 20 масс.%. А для большего количества соединений не превышает 10 масс.%.

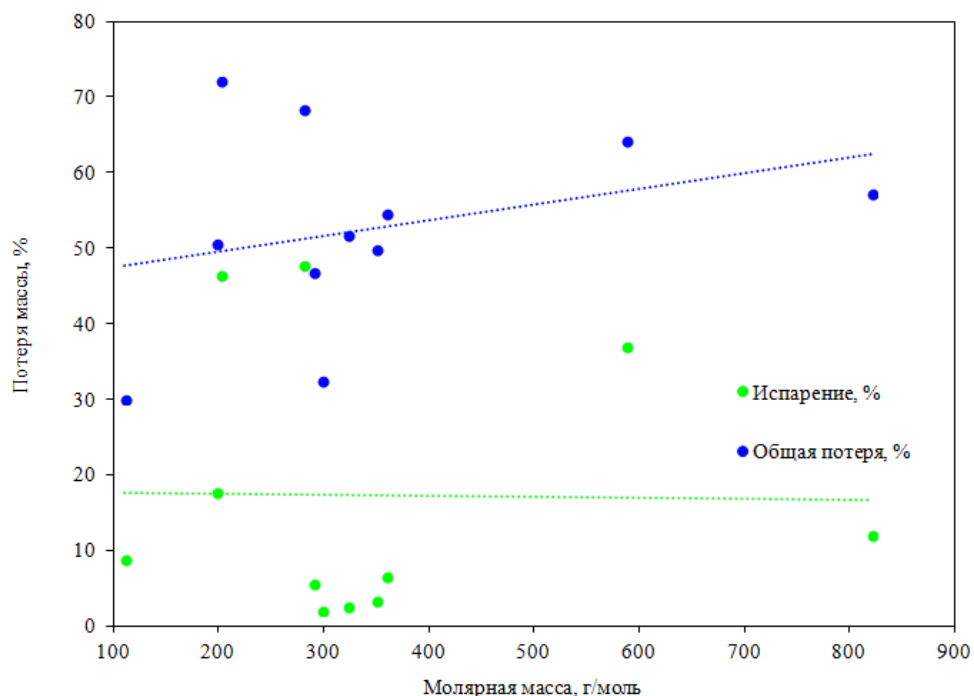


Рисунок 3.21 – Зависимость потери массы этинильных и бутадиеновых производных от их молярной массы

Для симметричных ароматических производных, содержащих бутадиеновую группу, такая зависимость все-таки существует (рисунок 3.22). Испарение в целом снижается с ростом молекулярной массы, вследствие большего числа межмолекулярных контактов. Общая потеря массы тем не менее, растет. Это связано с увеличением как количества функциональных групп и увеличением их молекулярной массы. Так, например, наличия атомов брома, уходящих при термоллизе в виде HBr , вносят существенную часть потери массы.

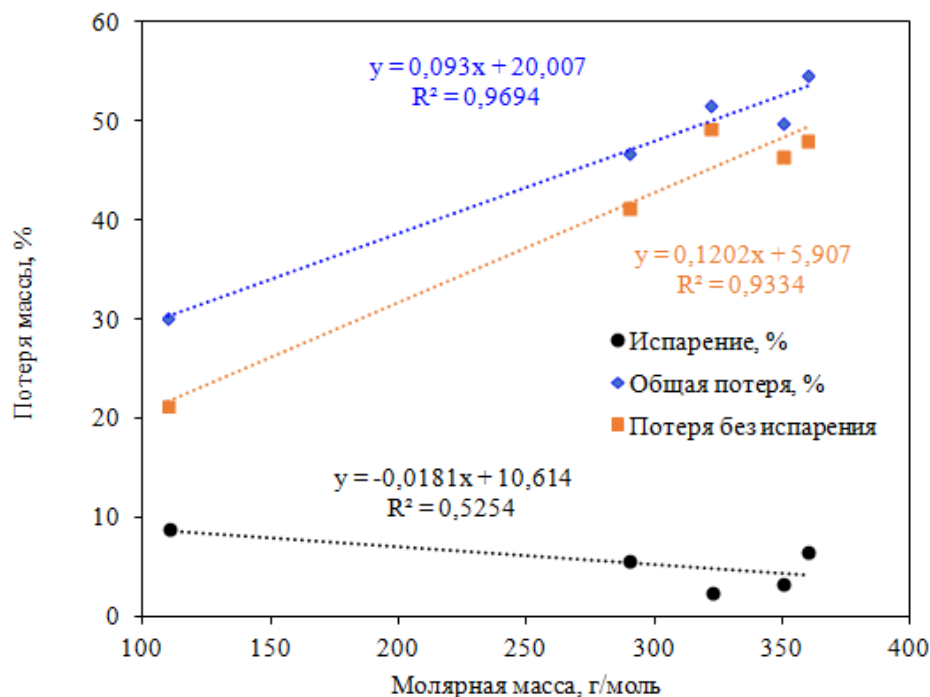


Рисунок 3.22 – Зависимость потери массы бутадииновых производных от их молярной массы

Выводы по главе 3

1. Предложены механизмы термоллиза ряда ароматических соединений, в том числе этинильных и бутадииновых производных, основанные на данных ТГ, ДСК, масс-спектропии летучих продуктов, а также элементного анализа твердых продуктов термоллиза.

2. Выявлена общая особенность термоллиза этинильных и бутадииновых производных: наличие экзотермического процесса в области 105–350 °С, предположительно, связанного с полимеризацией с раскрытием тройных связей.

3. Температура начала экзотермического процесса тем ниже, чем менее стерически заслоненной является бутадииновая группа.

4. Перспективы получения кристаллических аллотропных форм углерода можно связать с ароматическими соединениями, содержащими три и более бутадииновые группы, например, с 1,3,6,8– производными пирена

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные диссертационные исследования позволили выявить закономерности процесса термолиза этинильных, бутадииновых и полициклических соединений, приводящих к формированию аморфного углерода. Так уменьшение скорости проведения нагревания приводит к образованию углеродного продукта из ряда веществ без их перехода в жидкую фазу, особенно, если их плавление происходит выше 370 °С. Также формирование слоистой нанотекстуры углеродного продукта, образующегося при термолизе фенилфлуорона в твердом состоянии указывает на существование предпочтительного пространственного направления при соединении соседних молекул в кристалле. Это позволяет предложить медленный термолиз высокоплавких полициклических ароматических соединений в качестве перспективного метода получения новых кристаллических форм углерода. Термограммы ряда кислотно–основных и комплексонометрических индикаторов, кубовых красителей представляют большой практический интерес. С методической точки зрения важно то, что данные о температурах плавления и разложения веществ и механизме их термолиза могут сильно зависеть от скорости нагревания.

Впервые получены термоаналитические данные для этинильных и бутадииновых соединений. Что позволило выявить перспективные сочетания функциональных группы для осуществления термолиза без плавления вещества. Дальнейшие исследования, связанные с производными полициклических ароматических соединений, содержащих несколько бутадииновых групп (ди-, три- и более замещенные производные с нелинейным расположением бутадииновых групп относительно друг друга), возможно, позволят получить путем термолиза кристаллический углеродный материал с новой структурой.

По диссертации сделаны следующие 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 бутадииновые группы, например, с 1,3,6,8-производными пирена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Романенко, А.В. Углеродные материалы и их физико-химические свойства / А.В. Романенко, П.А. Симонов. – Калвис, 2007. – 109 с.
2. Уббелоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения: монография / А.Р. Уббелоде, Ф.А.Льюис. – М.: Мир, 1965. – 256 с.
3. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. Изд-во: Металлургия, 1990г. – 336 с.
4. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект-пресс, 1997. – 717 с.
5. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
6. Burchell, T.D. Carbon Materials for Advanced Technologies / T.D. Burchell. – Elsevier Science: Oxford, 1999. – 540 p.
7. Haiyan, S. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels / S. Haiyan, X. Zhen, G. Chao // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25. – P. 2554–2560.
8. Delhaes, P. Graphite and Precursors / P. Delhaes. – Amsterdam.: CRC Press, 2001. – 312 p.
9. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков // *Природа*. 2003. – №8. – С. 66–72.
10. Yasuda, E., Novel concepts to develop carbon science and technology. Introduction / E. Yasuda, M. Inagaki // *Carbon Alloys*. – 2003. – V. 1. – P. 3–11.
11. Графит в науке и ядерной технике: монография / Е.И. Жмуриков, И.А. Бубненко, В.В. Дрёмов и др. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, 2013. – 193 с.
12. Bundy, F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., et al. The Pressure–Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon: Updated Through / F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, et al. // *Carbon*. – 1996. – V. 34. – P. 141–153.

13. Chen, Y. Polishing of Diamond Materials / Y. Chen, L. Zhang – Engineering Materials and Pro, 2013. – 170 p.
14. Химическая энциклопедия / под. ред. И.Л. Кнунянц – М.: Сов. энцикл., 1998. – 668 с.
15. Губин, С. П. Графен и материалы на его основе / С. П. Губин, С.В Ткачев // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2010. – Т. 2. – С. 99–137.
16. Bucknum, M.J. A Hypothetical Dense 3,4-Connected Carbon Net and Related B₂C and CN₂ Nets Built from 1,4-Cyclohexadienoid Units / M.J. Bucknum, R. Hoffmann // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – P. 11456–11464.
17. Sheppard, R.G. Properties and characteristics of graphite for industrial applications / R.G. Sheppard, D. Morgan, D.M. Mathes, D.J. Bray // POCO Graphite, 2002. – 53 p.
18. Kasatochkin V.I. On the molecular structure of anisotropic carbon fibre / V.I. Kasatochkin, Z.S. Smutkina, M.E. Kazakov, N.P. Radimov, A.P. Nabatnikov, T.D. Yaresko // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1972. – V. 205. – P. 1090–1092
19. Perepelkin, K.E. Estimate of ultimate mechanical-properties of carbon-carbyne chain polymer / K.E. Perepelkin, V.V. Korshak, V.I. Kasatochkin // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1975. – V. 220. – P. 1375–1380.
20. Hoffmann, R. Extended hückel theory-v: Cumulenes, polyenes, polyacetylenes and C_n / R. Hoffmann // Tetrahedron. – 1966. – V. 22. – P. 521–538.
21. Stankevich, I.V. Heat-resistant Polymers: Technologically Useful Materials / I.V. Stankevich, O.B. Tomilin // Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. –1973. – P. 2605–2611.
22. Jeffrey, J.A. The structure of dimethyl-triacetylene / G.A. Jeffrey, J.S. Rollett // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1952. – V. 213. – P. 86–101.
23. Coles, B.F. Crystal and molecular structure of 1,8-bis(trimethylsilyl)octatetrayne / B.F. Coles, P.B. Hitchcock, R.M. David Walton // J. Chem. Soc. Dalton. – 1975. – V. 5. – P.442 – 445.

24. Reitmeijer, F.J. Are crystalline C–(H–O–N) carbons the elusive meteoritic carbynes? / F.J. Reitmeijer // *Meteoritics*. – 1993. – V. 28. – P. 242–245.
25. Болотов, В.В. Влияние вандерваальсова взаимодействия на электронную структуру спаренных графеновых плоскостей / В.В. Болотов, В.А. Сачков // *Омский научный вестник*. – 2018. – Т. 3. – С. 64–67.
26. Сладков, А.М. Алмаз, графит, карбин – аллотропные формы углерода / А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев // *Природа*. – 1969. – Т. 5. – С. 37–44.
27. Макарова, Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35, Вып. 3. – С. 257–293.
28. Olson, J.R. Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200K and the isotope effect / J.R. Olson, R.O. Pohl // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 47. – P. 14850–14856.
29. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and application. / H.O. Pierson // Noyes, Park Ridge, New Jersey, 1993. – 402 p.
30. Obodovskiy, I. Radiation–Chemical nanotechnologies / I. Obodovskiy – *Radiation Fundamentals: App., Risks and Safety*, 2019. – 720 p.
31. Tanigaki, K. Superconductivity at 33 K in $CsxRbyC60$ / K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima // *Nature*. – 1991. – V. 352. – P. 222–223.
32. Ganin, A.Y. Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system / A.Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y.Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M.J. Rosseinsky, K. Prassides // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 367–371.
33. Беленков, Е.А. Влияние размеров кристаллов на межатомные расстояния в дисперсном углероде / Е.А. Беленков, Е.А. Карнаухов // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41. – С. 744–747.
34. More, R. Biomaterials: Carbon / R. More, J. Bokros // *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation, Second Edition Chapter*. – Wiley, 2006. – P. 296–308.

35. Uskokovic, V. A historical review of glassy carbon: synthesis, structure, properties and applications / V. Uskokovic // *Carbon Trends*. – 2021. – V. 5. – P. 100–116.
36. Ruz, P. Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in H₂ storage / P. Ruz, S. Banerjee, M. Pandey, V. Sudarsan, P. Sastry, R. Kshirsagar // *Solid State Sciences*. – 2016. – V. 62. – P. 105–111.
37. De Aza, P.N. Crystalline bioceramic materials / P.N. De Aza, A.H. De Aza, S. De Aza // *Bol. Soc. Esp. Ceram.* – 2005. – V. 44. – P. 135–145.
38. Беленков, Е.А. Новые каркасные наноструктуры из атомов углерода в состояниях sp^2 - и sp^3 -гибридизации / Е.А. Беленков, А.Л. Ивановский, С.Н. Ульянов, Ф.К. Шабиев // *Журн. Структур. химии*. – 2005. – Т. 46, № 6. – С. 1001–1007.
39. Углерод–керамические композиты. Материалы и покрытия в экстремальных условиях: в 2 т. / Е.А. Богачев, И.М. Буланов; под ред. С.В. Резника. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – Т.1. – 224 с.
40. Zhang, L. Porous 3D graphene–based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors / L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu et al. // *Scientific reports*. – 2013. – V. 3. – P. 1408–1418.
41. Schimmelpfennig, S. One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars / S. Schimmelpfennig, B. Glaser // *Journal of environmental quality*. – 2012. – V. 41. – P. 1001–1013.
42. Trenn, M. UV – surface treatment with 248 line beam system for large– scale production / M. Trenna, R. Delmdahl, A. Gillner // *Event: SPIE Optical Engin., App.* – 2019. – V. 111. – P. 502–509
43. Jurkiewicz, K. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes / K. Jurkiewicz, M. Pawlyta, A. Burian // *Journal of carbon research*. – 2018. – V. 4. – P. 1–48.
44. Коpec, М Polyacrylonitrile–derived nanostructured carbon materials / М. Коpec, М. Lamson, R. Yuan, C. Tang, M. Kruk, M. Zhong, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski // *Progress in Polymer Science*. – 2019. – V. 92. – P. 89–134.

45. Земскова, Л.А. Модифицированные сорбционно–активные углеродные волокнистые материалы / Л.А. Земскова, И.В. Шевелёва // Рос. Хим. Ж. – 2004. – Т. XLVIII. – С. 53–57.
46. Iovleva, M. The solubility of polyacrylonitrile / M. Iovleva, V. Smirnova, G. Budnitskii // Fibre Chem. – 2001. – V.33. – P. 262–264.
47. Eom, Y. Solubility parameter–based analysis of polyacrylonitrile solutions in N,N–dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide / Y. Eom, B.C. Kim // Polymer. – 2014. –V. 55. – P. 2570–2577.
48. Chand, S. Review Carbon Fibers for Composites / S. Chand // Journal of Materials Science. – 2000. – V. 35. – P. 1303–1313.
49. Bajaj, P. Thermal Stabilization of Acrylic Precursors for the Production of Carbon Fibers: An Overview / P. Bajaj, A. K. Roopanwal // Journal of Macromolecular Science. Part C. – 1997. – V. 37. – P. 97–147.
50. Huang, J.Y. Highly curved carbon nanostructures produced by ball milling / J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 303. – P. 130–134.
51. Chen, Y. Nanoporous carbon produced by ball milling / Y. Chen, J.F. Gerald, L.T. Chadderton, L. Chaffron // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 74. – P. 2782–2784.
52. Молодец, А.М. Структурные превращения аморфного углерода (стеклоуглерода) при высоких давлениях ударного сжатия / А.М. Молодец, А.А. Гольшев // ЖЭТФ. – 2018. – Т. 153. – С. 930–938.
53. Talyzin, A.V. Coronene Fusion by Heat Treatment: Road to Nanographenes / A.V. Talyzin, S.M. Luzan, K. Leifer, S. Akhtar, J. Fetzer, Y.O. Tsybin, C.W. Tai, A. Dzwilewski, E. Moons // J. Phys. Chem. – 2011. – V. 115. – P. 13207–13214.
54. Boenigk, W. Solid–state carbonization of large polycyclic aromatic hydrocarbons / W. Boenigk, M.W. Haenel, M. Zander // Fuel. – 1995. – V. 74. – P. 305–306.
55. Gibson, J. Amorphous Carbon / J. Gibson, M. Holohan, H.L. Riley // J. Chem. Soc. – 1946. – V. 87. – P. 456–461.

56. Wu, H.B. Metal–organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges / H.B. Wu, X.W. Lou // *Sci. Adv.* – 2017. – V. 3. – 16 p.

57. Полозов, М.А. Особенности термоллиза малеатов Cu и La / М.А. Полозов, С.А. Найферт, В.В. Полозова, Д.А. Жеребцов, Ч.П. Сактхидхаран, С.В. Мерзлов, В.В. Авдин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2019. – Вып. 11. – С. 39–48.

58. SakthiDharan, C.P. Features of the Thermolysis of Li, Na, and Cd Maleates / C.P. SakthiDharan, M.A. Polozov, V.V. Polozova et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2020. – V. 94. – P. 1311–1318.

59. Jordan, R.S. Synthesis of N = 8 Armchair Graphene Nanoribbons from Four Distinct Polydiacetylenes / R.S. Jordan, Y.L. Li, C.-W. Lin, R.D. McCurdy, J.B. Lin, J.L. Brosmer, K.L. Marsh, S.I. Khan, K.N. Houk, R.B. Kaner, Y. Rubin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 15878–15890.

60. Hoffmann, R. A Hypothetical Metallic Allotrope of Carbon / R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P.H. Bird // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – P. 4831–4832.

61. Belenkov, E.A. Diamond–Like Phases Obtained from Nanotubes and Three–Dimensional Graphites. / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *Physics of the Solid State.* – 2015. – V. 57. – P. 1253–1263.

62. Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57. – С. 1229–1239.

63. Беленков, Е.А. Структура 3D-графита / Е.А. Беленков, В.А. Али-Паша // *Кристаллография.* – 2011. – Т. 56. – С. 13–18.

64. Morin, J.-F. Recent advances in the chemistry of vat dyes for organic electronics / J.-F. Morin // *J. Mater. Chem.* – 2017. – V. 5. – P. 12298–12307.

65. Irie, M. Photoresponsive molecular tweezers. Photoregulated ion capture and release using thioindigo derivatives having ethylenedioxy side groups / M. Irie, M. Kato // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 1024–1028.

66. Pereira, R.C. Thioindigo and sulfonated thioindigo derivatives as solvent polarity dependent fluorescent on–off systems / R.C. Pereira, M. Pineiro, A.M. Galvão, J.S. Seixas de Melo // *Dye. Pigment.* – 2018. – V. 158. –P. 259–266.

67. Ibrahim, M. On the spectroscopic analyses of thioindigo dye / M. Ibrahim, M.M. El-Nahass, M.A. Kamel, A.A. El-Barbary et al. // *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2013. – V. 113. – P. 332–336.

68. McCullough, R.D. Self–assembly and disassembly of regioregular, water soluble polythiophenes: chemoselective ionchromatic sensing in water / R.D. McCullough, S. Tristram–Nagle, S.P. Williams, R.D. Lowe, M. Jayaraman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 4910–4911.

69. Hosseinezhad, M. Novel organic dyes based on thioindigo for dye–sensitized solar cells / M. Hosseinezhad, S. Moradian, K. Gharanjig // *Dyes and Pigments.* – 2015. – V. 123. – P. 147–153.

70. Stępien, M. Heterocyclic nanographenes and other polycyclic heteroaromatic compounds: synthetic routes, properties, and applications / M. Stępien, E. Gonka, M. Zyla, N. Sprutta // *Chemical Reviews.* – 2017. – V. 117. – P. 3479–3716.

71. Li, Q.Y. Topochemical polymerization of diacetylenes / Q.Y. Li, Y.F. Yao, G. Qiu, P. Zhang, H.L. Dong, W.P. Hu // *Chin. Scien. Bul.* – 2016. – V. 61. – P. 2688–2706.

72. Li, Y.L. Fjord–edge graphene nanoribbons with site–specific nitrogen substitution / Y.L. Li, C.-T. Zee, J.B. Lin, V.M. Basile, M. Muni et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. –P. 18093–18102.

73. Amsharov, K.Yu. Combinatorial approach for the synthesis of precursors for chirality–controlled synthesis of SWCNTs / K.Yu. Amsharov // *Physica Status Solidi (B) Basic Research.* – 2015. – V. 252. – P. 2466 – 2471.

74. Kabdulov, M. Bottom–Up C₆₀ fullerene construction from a fluorinated C₆₀H₂₁F₉ precursor by laser–induced tandem cyclization / M. Kabdulov, M. Jansen, K.Yu. Amsharov // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V.19. – P. 17262 – 17266.

75. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A.C. Ferrari // *Solid state comm.* – 2007. V. 143. – P. 47–57.

76. Cai, J. Atomically precise bottom–up fabrication of graphene nanoribbons / J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun et al. // *Nature.* – 2010. – V. 466. – P. 470–473.

77. Li, G. Efficient bottom–up preparation of graphene nanoribbons by mild suzuki–miyaura polymerization of simple triaryl monomers / G. Li, K.-Y. Yoon, X. Zhong, X. Zhu, G. Dong // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – P. 9116–9120.

78. Yang, W. Bottom–up synthesis of soluble and narrow grapheme nanoribbons using alkyne benzannulations / W. Yang, A. Lucotti, M. Tommasini, W.A. Chalifoux // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. V. 138. – P. 9137–9144.

79. Gao, J. Ambipolar transport in solution–synthesized graphene nanoribbons / J. Gao, F.J. Uribe–Romo, J.D. Saathoff, H. Arslan,; C.R. Crick et al. // *ACS Nano.* – 2016. – V. 10. – P. 4847–4856.

80. Kinno, Y. Template synthesis of armchair–edge graphene nanoribbons inside carbon nanotubes / Y. Kinno, H. Omachi, H. Shinohara // *Appl. Phys. Express.* – 2020. – V. 13. – P. 1–5.

81. Enkelmann, V. Structural aspects of the topochemical polymerization of diacetylenes / V. Enkelmann // *Adv. Polym. Sci.* – 1984. – V. 63. – P. 91–136.

82. Baughman, R.H. Solid–state polymerization of diacetylenes / R.H. Baughman // *J Appl Phys.* – 1972. – V. 43. – P. 4362–4370.

83. Inoue, K. Synthesis and characterization of 1–phenyl–1,3–butadiyne polymers having a persistent nitroxide group on the phenyl ring / K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 9803–9810.

84. Wegner, G. Topochemical reactions of monomers with conjugated triple–bonds. Polymerization of bis–(para–toluene sulfonate) of 2,4–hexadiin–1,6–diol / G. Wegner // *Makromol. Chem.* – 1971. – V. 145. – P. 85–94.

85. Chance, R.R. Urethane–substituted polydiacetylenes in crystallographically ordered polymers / R.R. Chance, H. Eckhardt, M. Swerdloff

et al. // *Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 337. – P. 140–151.

86. Eckhardt, H, Energetics of diacetylene photopolymerization: A calorimetric study / H. Eckhardt, T. Prusik, R.R. Chance // *Macromolecules.* – 1983. – V. 16. – P. 732–736.

87. Prock, A, Solid–state photopolymerization of diacetylenes / A. Prock, M.L. Shand, R.R. Chance // *Macromolecules.* – 1982. – V. 15. – P. 238–241.

88. Patel, G.N. Solid state phase transformation of a diacetylene by salvation / G.N. Patel, E.N. Duesler, D.Y. Curtin et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – P. 461–466.

89. Fowler, F.W. A rational design of molecular materials / F.W. Fowler, J.W. Lauher // *J. Phys. Org. Chem.* – 2000. – V. 13. – P. 850–857.

90. Lauher, J.W. Single–crystal–to–single–crystal topochemical polymerizations by design / J.W. Lauher, F.W. Fowler, N.S. Goroff // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – P. 1215–1229.

91. Sakamoto, J. Two–dimensional polymers: just a dream of synthetic chemists? / J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin // Dieter Schlüter *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2009. – V. 48. – P. 1030–1069.

92. Warman, J.M. Charge mobilities in organic semiconducting materials determined by pulse–radiolysis time–resolved microwave conductivity: Π –bond–conjugated polymers versus stacked discotics / J.M. Warman, M.P. de Haas, G. Dicker et al. // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 4600–4609.

93. Yang, Y. Drift velocity measurements in thin film polydiacetylene single crystals / Y. Yang, J.Y. Lee, P. Miller et al. // *Solid State Commun.* – 1991. – V. 77. – P. 763–765.

94. Kato, T. High carrier mobility of $3.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in polydiacetylene thin films polymerized by electron beam irradiation / T. Kato, M. Yasumatsu, C. Origuchi et al. // *Appl. Phys. Express.* – 2011. – V. 4. – P 601–604.

95. Hu, W.L. Optical waveguide based on a polarized polydiacetylene microtube / W.L. Hu, Y.K. Chen, H. Jiang et al. // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. –

P. 3136–3141.

96. Krol, D.M. Measurement of the nonlinear refractive index of single-crystal polydiacetylene channel waveguides / D.M. Krol, M. Thakur // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 56. – P. 1406–1408.

97. Luo, L. Room-temperature carbonization of poly(diiododiacetylene) by reaction with lewis bases / L. Luo, D. Resch, C. Wilhelm et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 19274–19277.

98. Schrettl, S. Functional carbon nanosheets prepared from hexayne amphiphile monolayers at room temperature / S. Schrettl, C. Stefaniu, C. Schwieger et al. // *Nat. Chem.* – 2014. – V. 6. – P. 468–476.

99. Xu, W.L. Single crystal to single crystal polymerization of a self-assembled diacetylene macrocycle affords columnar polydiacetylenes / W.L. Xu, M.D. Smith, J.A. Krause et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – P. 993–1002

100. Hsu, T.J. Preparation and structure of a tubular addition polymer: A true synthetic nanotube / T.J. Hsu, F.W. Fowler, J.W. Lauher // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 134. – P. 142–145.

101. Xu, Y.W. Thermal reaction of a columnar assembled diacetylene macrocycle / Y.W. Xu, M.D. Smith, M.F. Geer et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 5334–5335.

102. Rondeau-Gagne, S. Topochemical polymerization of phenylacetylene macrocycles: A new strategy for the preparation of organic nanorods / S. Rondeau-Gagne, J.R. Neabo, M. Desroches et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 110–113.

103. Park, I.S. Low temperature thermochromic polydiacetylenes: Design, colorimetric properties, and nanofiber formation / I.S. Park, H.J. Park, W. Jeong et al. // *Macromolecules.* – 2016. – V. 49. – P. 1270–1278.

104. Yuan, Z. Reversible thermochromism in hydrogen-bonded polymers containing polydiacetylenes / Z. Yuan, C.W. Lee, S.H. Lee. // *Angew. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 4197–4200.

105. Tokura, Y. Photochromism and photoinduced bond–structure change in the conjugated polymer polydiacetylene / Y. Tokura, K. Ishikawa, T. Kanetake et al. // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36. – P. 2913–2915.

106. Mino, N. Photoreactivity of 10,12–pentacosadiynoic acid monolayers and color transitions of the polymerized monolayers on an aqueous subphase / N. Mino, H. Tamura, K. Ogawa // *Langmuir.* – 1992. – V. 8. – P. 594–598.

107. Peng, H. Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres / H. Peng, X. Sun, F. Cai et al. // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – V. 4. – P. 738–741.

108. Chen, X.L. Magnetochromatic polydiacetylene by incorporation of Fe₃O₄ nanoparticles / X.L. Chen, L. Li, X.M. Sun et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 5486–5489.

109. Wang, L. Conjugated microporous polymer nanosheets for overall water splitting using visible light / L. Wang, Y. Wan, Y. Ding, Si. Wu et al. // *Advanced Materials.* – 2017. – V. 1702428. – P. 1–8.

110. Темкин, О.Н. Химия ацетиленов: «Ацетиленовое дерево» в органической химии XXI века / О.Н. Темкин // *Соросовский образовательный журнал.* – 2001. – Т. 7. – С. 32–41.

111. Шостаковский, М.Ф. Химия диацетиленов / М.Ф. Шостаковский, А.В. Богданова. – Наука, 1971. – 524 с.

112. Данилкина, Н.А. Научное наследие А.Е.Фаворского в современной органической химии: прототропная ацетилен–алленовая изомеризация и реакция "ацетиленовой молнии" / Н.А. Данилкина, А.А. Васильева, И.А. Балова // *Успехи химии.* – 2020. – Т.89, № 1. – С. 125–171.

113. Seechurn, C.J. Palladium–Catalyzed Cross–Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize / C.J. Seechurn, M.O. Kitching, T.J. Colacot, V. Snieckus // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 5062–5085.

114. Biffis, A. Pd Metal Catalysts for Cross–Couplings and Related Reactions in the 21st Century: A Critical Review / A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 118. – P. 2249–2295.

115. Kaur, N. A review on homo- and hetero- coupling reactions / N. Kaur, G. Kaur // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V. 48. – P. 1283–1300.
116. Cadot, P. Couplings of acetylenes / P. Cadot, W. Chodkiewicz // *Chemistry of acetylenes*. – New York: Marcel Dekker, 1969. – P. 597–647.
117. Alami, M. Coupling reactions between sp carbon centers. *comprehensive organic synthesis* / M. Alami, A. Hamze, S. Messaoudi // Elsevier. – 2014. – V. 3. – P. 528–579.
118. Wang, Z. *Comprehensive organic name reactions and reagents* / Z. Wang – Wiley, 2010. – 3824 p.
119. Knappke, C.E. 35 years of palladium-catalyzed cross-coupling with Grignard reagents: how far have we come? / C.E. Knappke, A. Jacobi von Wangelin // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 40. – P. 4948–4962.
120. Hu, X. Nickel-catalyzed cross coupling of non-activated alkyl halides: a mechanistic perspective / X. Hu // *Chem. Sci*. – 2011. – V. 2. – P. 1867–1886.
121. Li, J.J. *Name reactions: A collection of detailed reaction mechanisms* / J.J. Li. – Springer Science, 2006. – 653 p.
122. 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.
123. 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.
124. 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 et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – V. 139. – P. 1925–1929.
125. 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.

126. 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. Zharebtsov, F.V. Podgornov, Y.V. Matveychuk et al. // *Acta Crystallographica B*. – 2021. – V. 77. – P. 23–30.

127. 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.

128. Жеребцов, Д.А. Структура и оптические свойства ((2,9-дибромдibenzo[с,qr]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.

129. Provencher, F. Large electronic bandwidth in solution-processable pyrene crystals: The role of close-packed crystal structure / F. Provencher, N. Verube, J.-F. Laprade, G. Simard, J. Tant et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 137. – P. 43–70.

130. 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.

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

132. Zhang, P. Distance selected topochemical dehydro-diels-alder reaction of 1,4-diphenylbutadiyne towards crystalline graphitic nanoribbons / P. Zhang, X. Tang, Y. Wang, X. Wang, D. Gao et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – P. 17662–17669.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

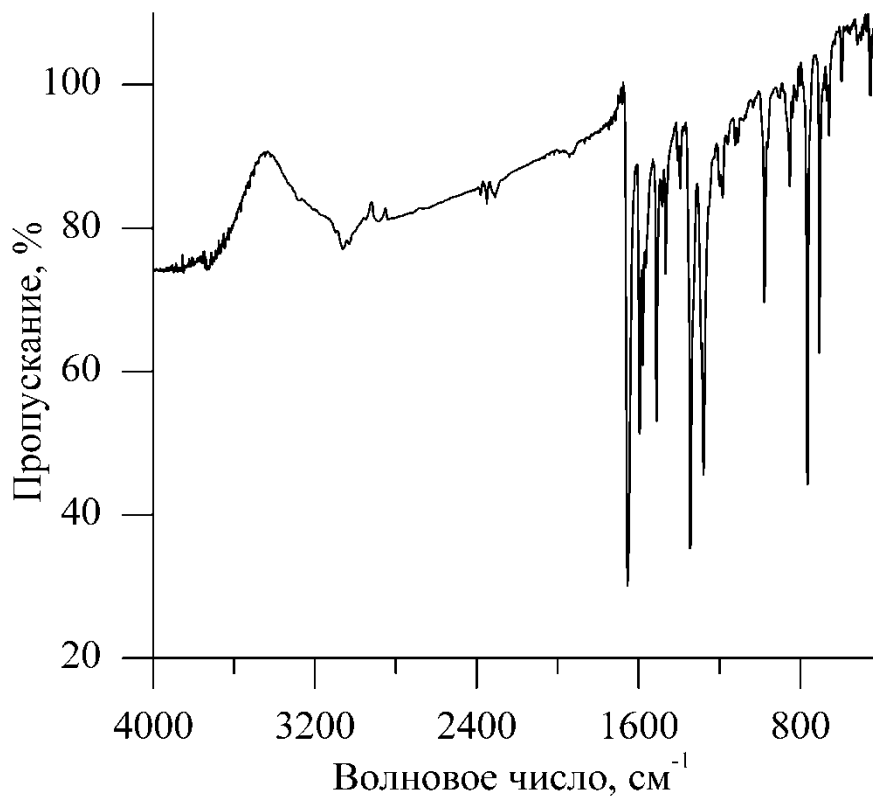


Рисунок П1– Инфракрасный спектр пропускания
2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинона **1**

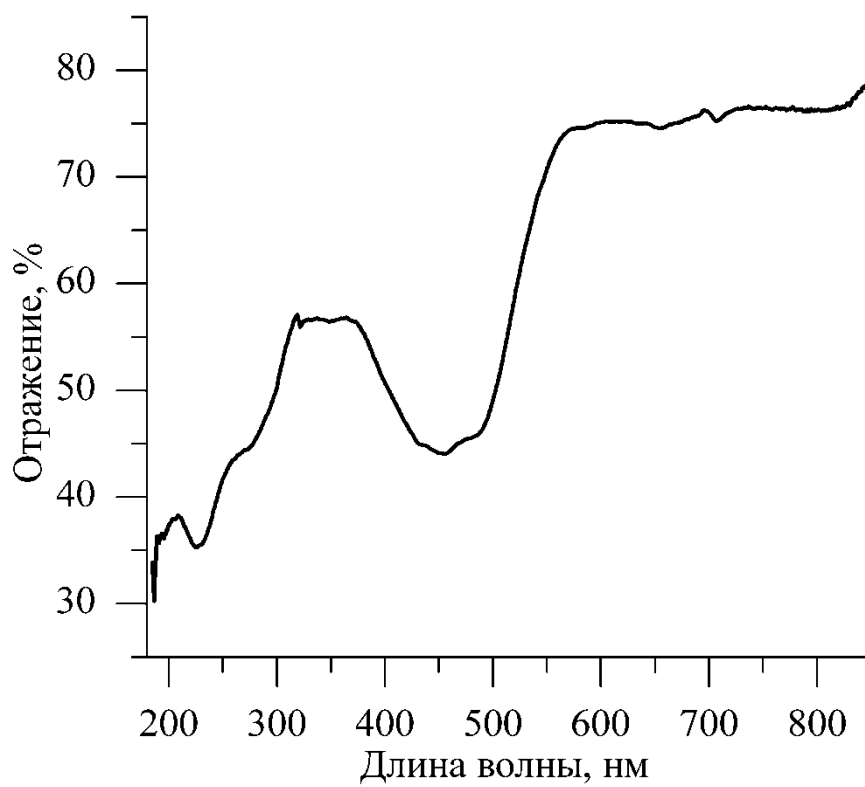


Рисунок П2 – Спектр отражения **1** в УФ–видимом диапазоне спектра

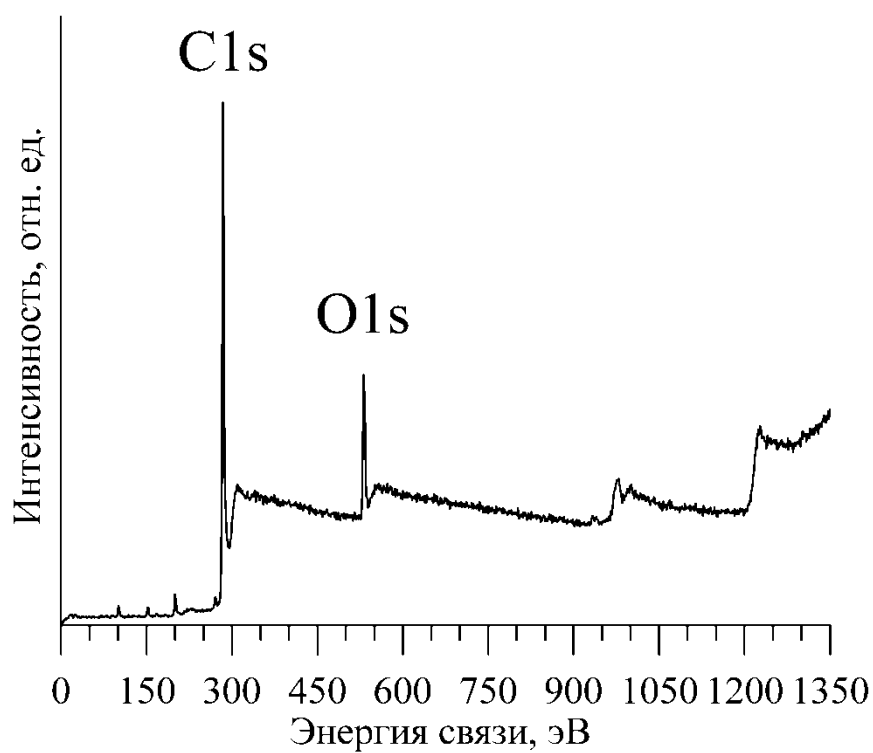


Рисунок ПЗ – XPS спектр 1

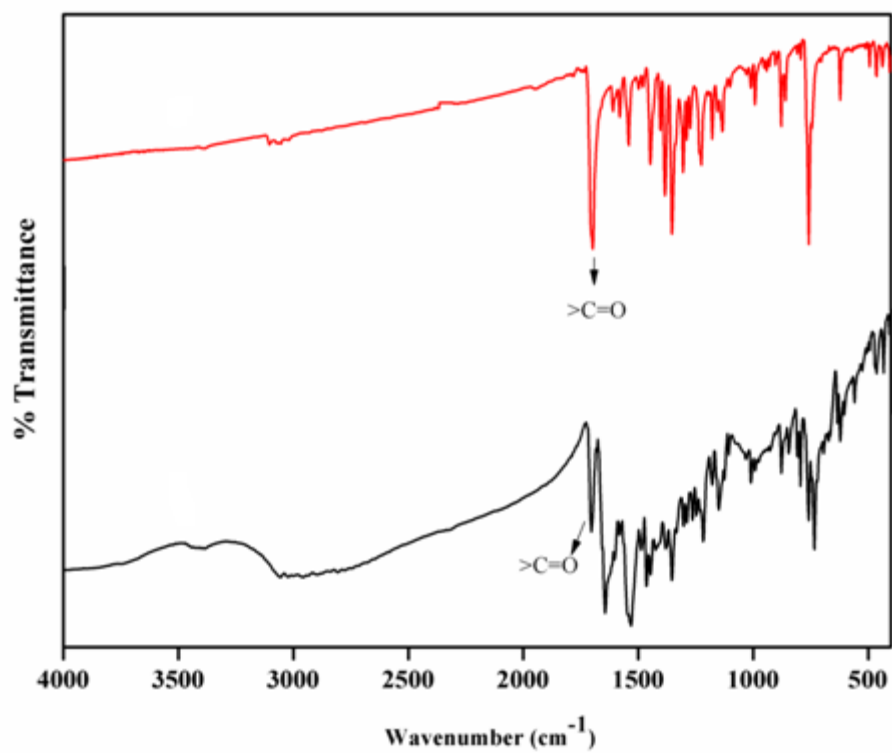


Рисунок П.4 – ИК-спектр полиморфов 2 (красная линия) и 3 (черная линия)

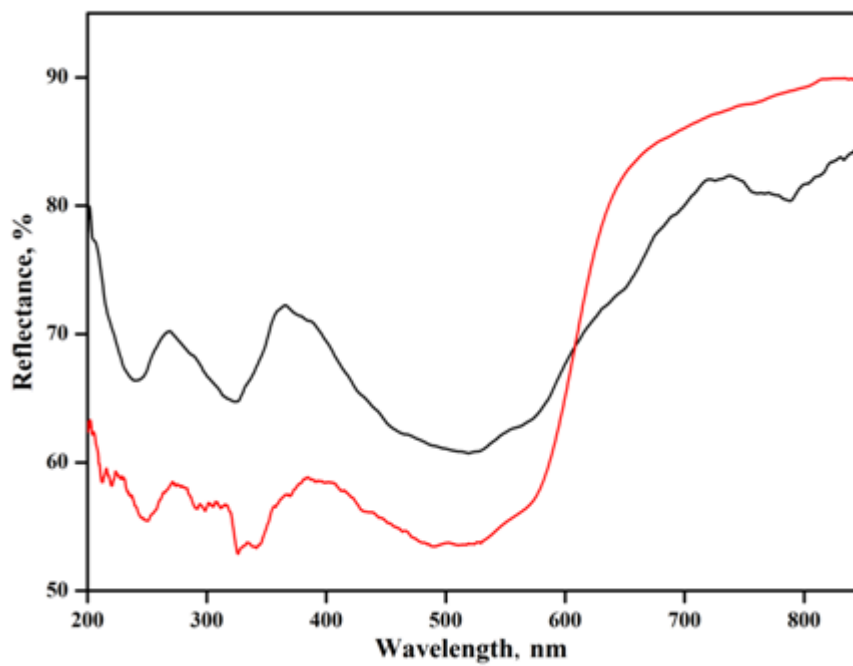


Рисунок П.5 – УФ-видимый спектр полиморфов **2** (красная линия) и **3** (черная линия)

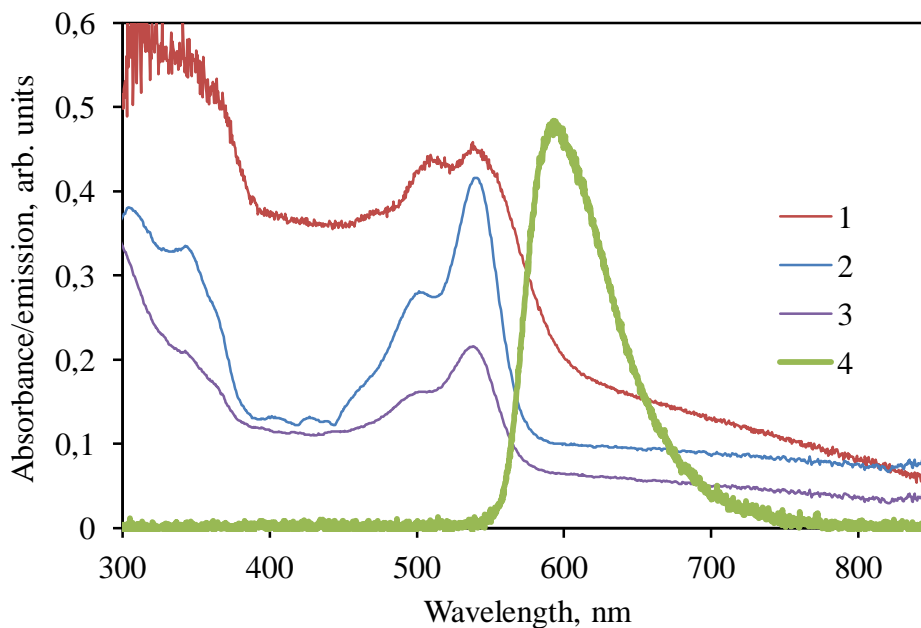


Рисунок П.6 – Уф-видимый спектр: порошка (1); растворов в о-дихлорбензоле(2) и в бензоле (3), а также спектр фотолюминесценции в о-дихлорбензоле (4) для полиморфа **3.2**.

– Уф-видимый спектр: порошка (красная линия); растворов в о-дихлорбензоле(синяя линия) и в бензоле (фиолетовая линия), а также спектр фотолюминесценции в о-дихлорбензоле (зеленая линия) для полиморфа **3.2**

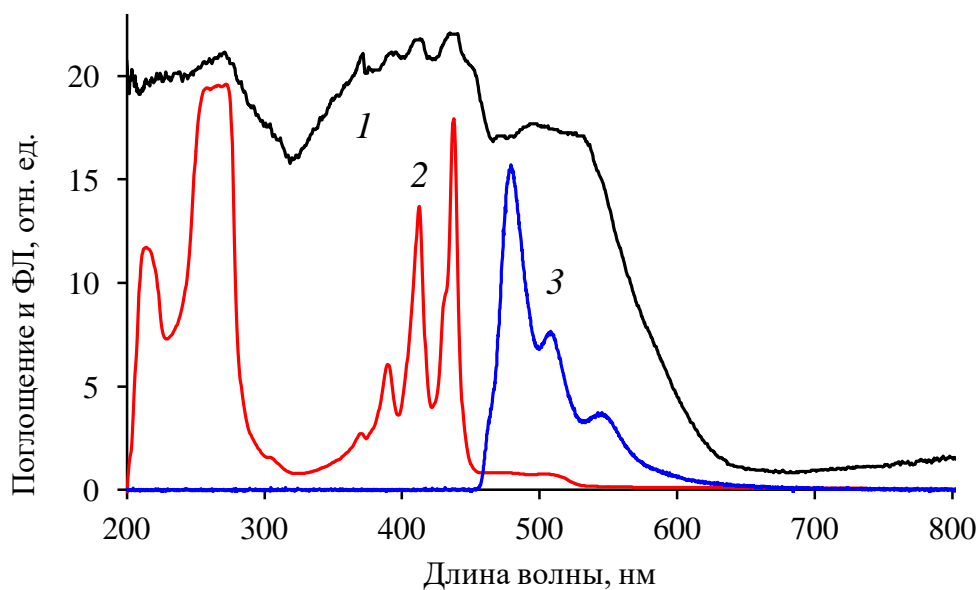


Рисунок П.7 – Спектры соединения **6**: поглощения в твердом состоянии (1),
поглощения в растворе в хлороформе (2),
фотолюминесценции в растворе в о-дихлорбензоле (3).

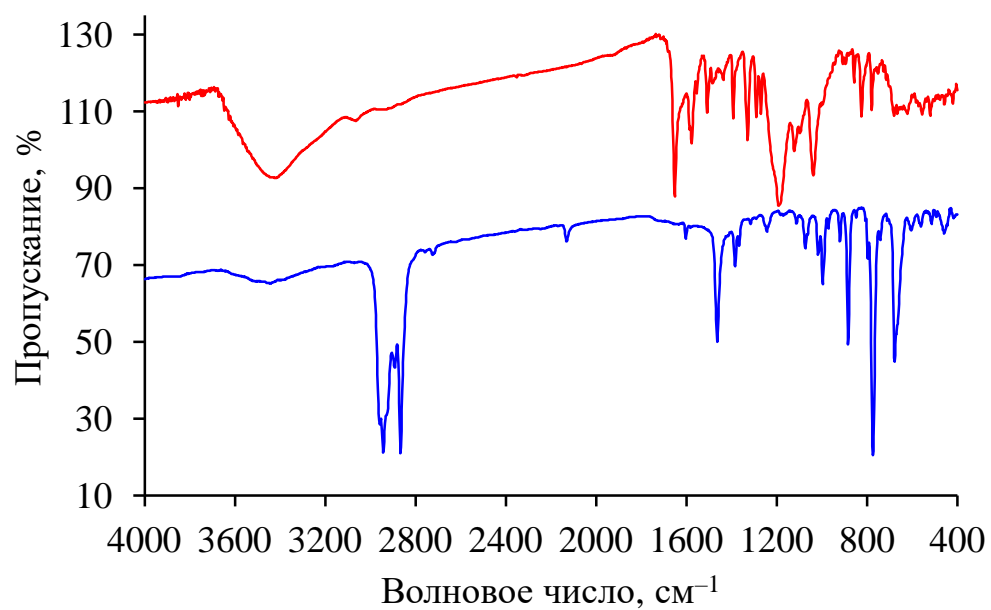


Рисунок П.8 – ИК-спектры **7** (синяя линия) и 2,9–дибромодибензо[*c,pqr*]тетрафен–7,14–диона (красная линия), который смещен по ординате на 50%.

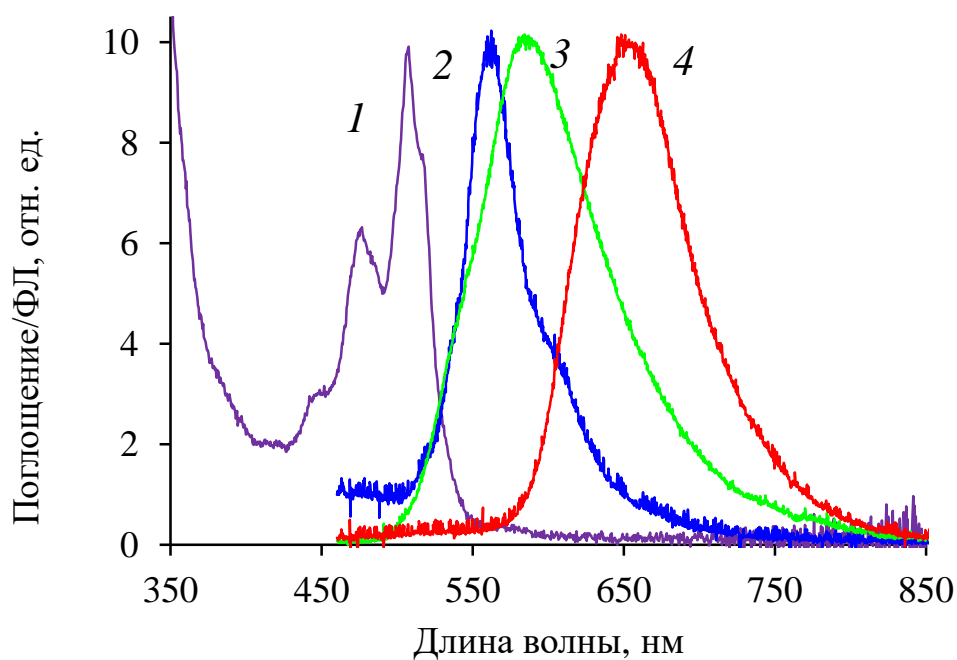
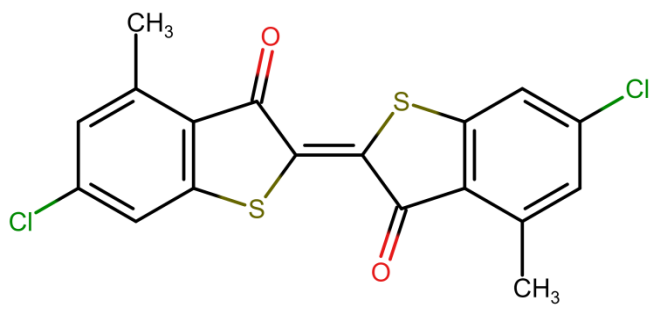
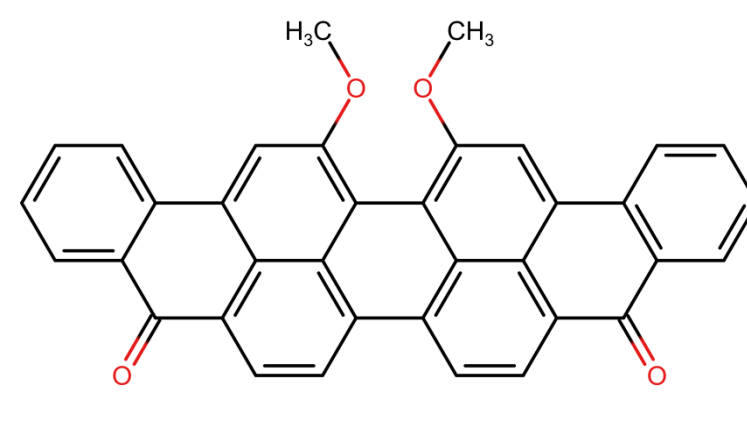
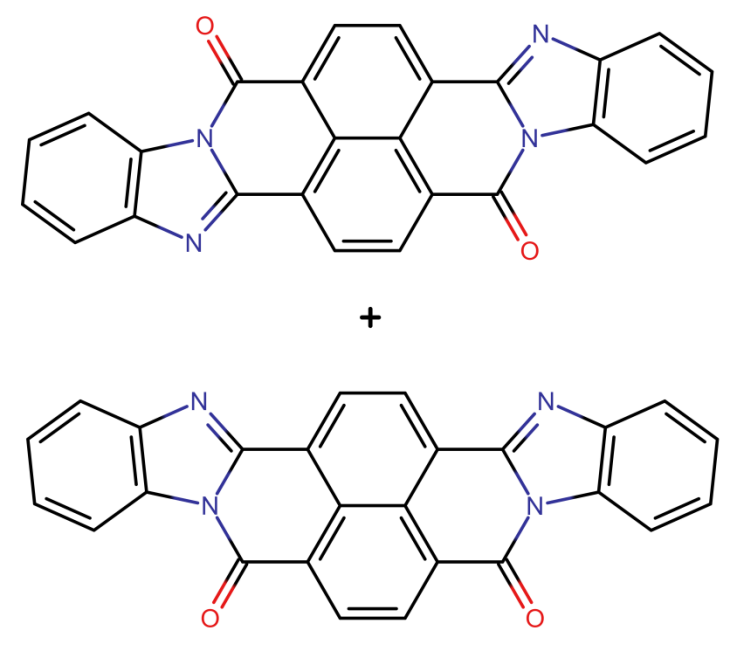
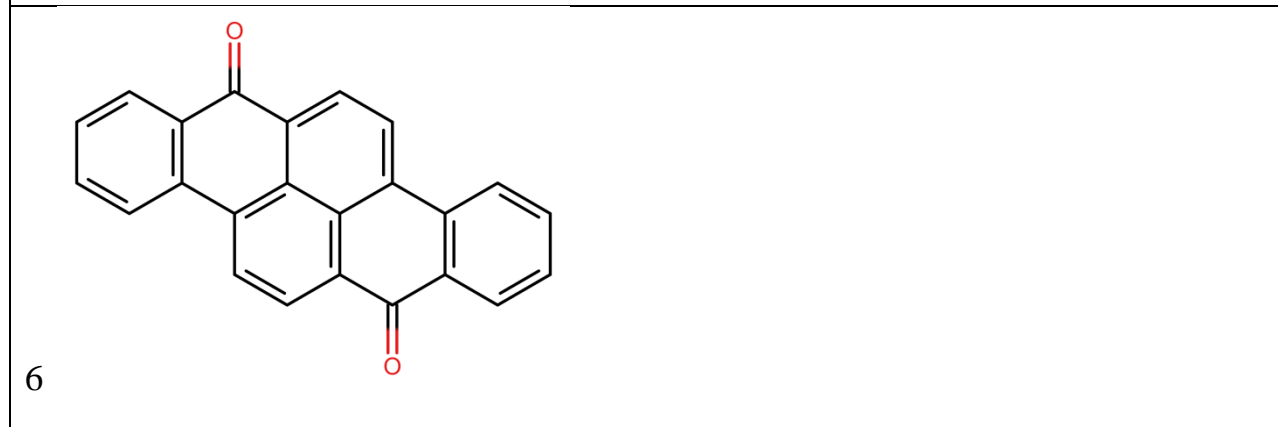
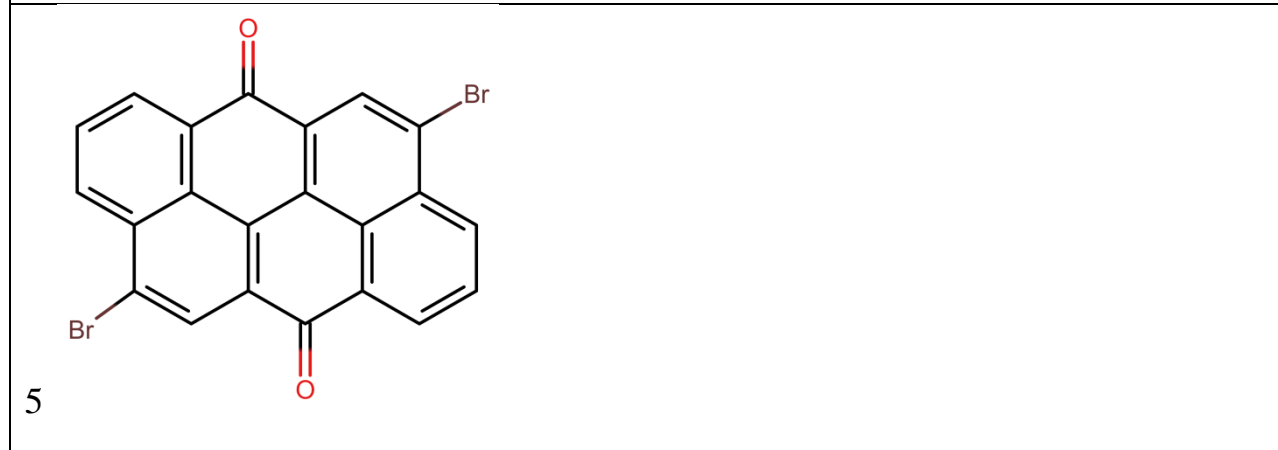
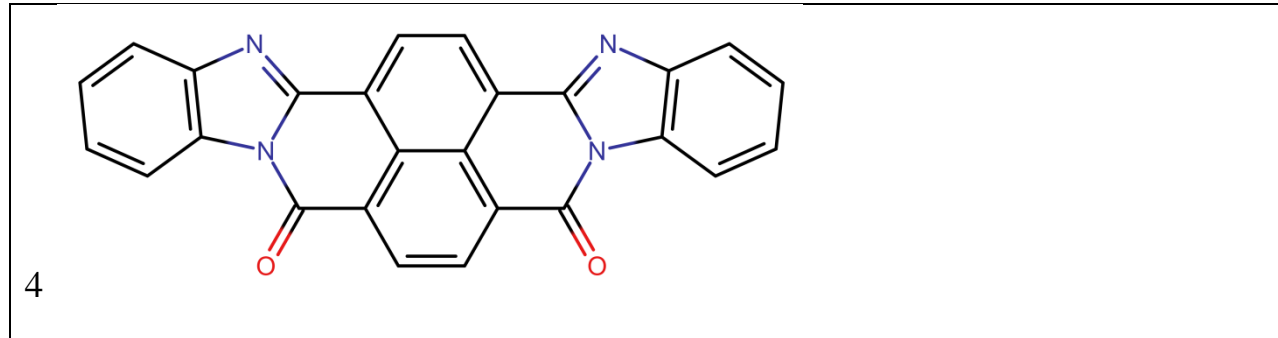
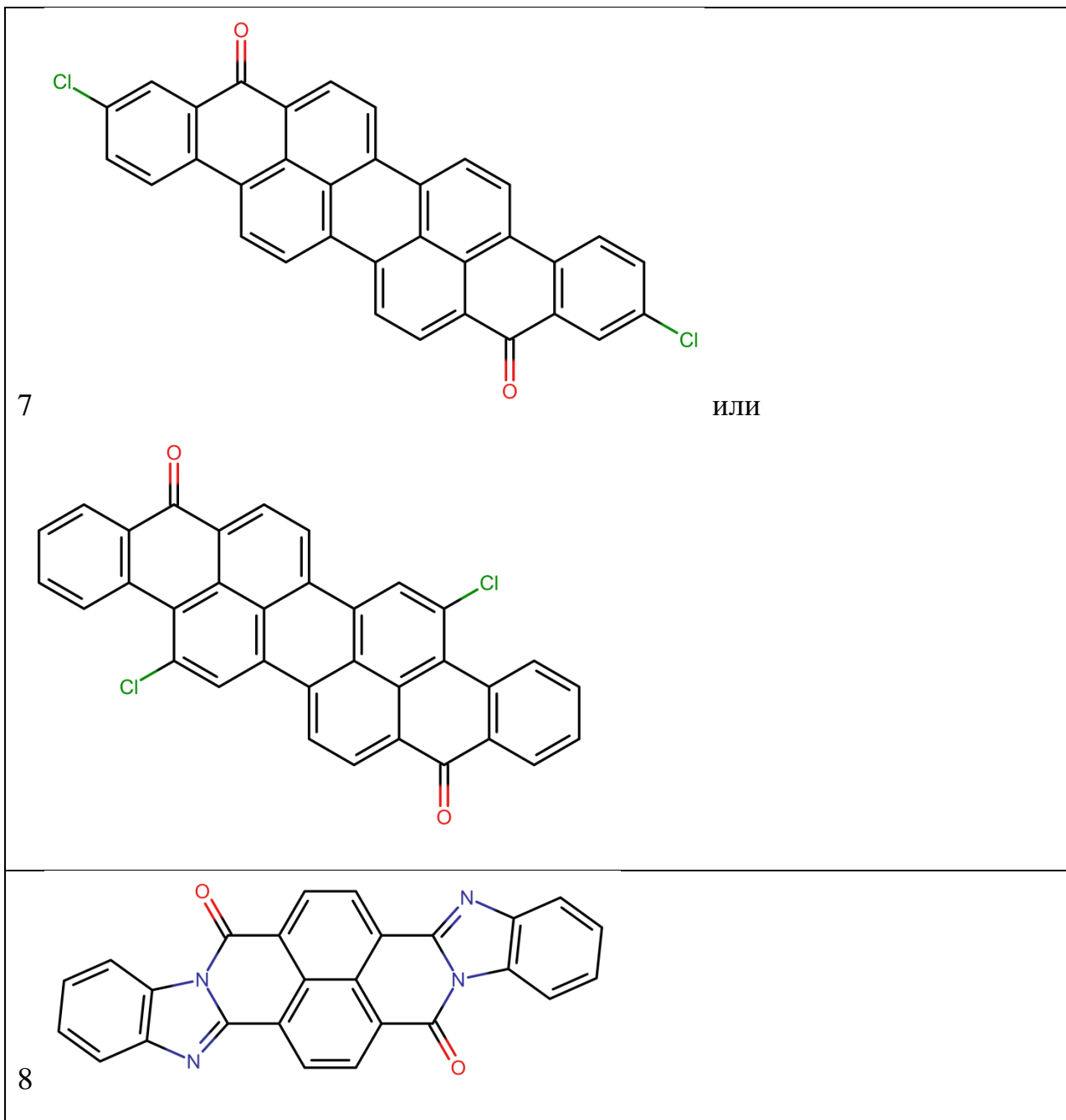


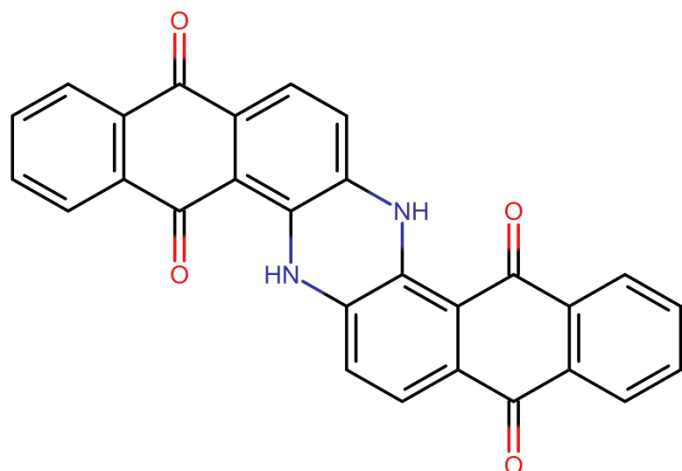
Рисунок П.9 – Спектры кристалла **5**: поглощения в растворе в гексане (1), фотолюминесценции в растворе в CHCl_3 (2), фотолюминесценции исходного хинона в растворе в ортодихлорбензоле (3), фотолюминесценции в твердом состоянии (4).

Таблица П1 – Структурные формулы соединений

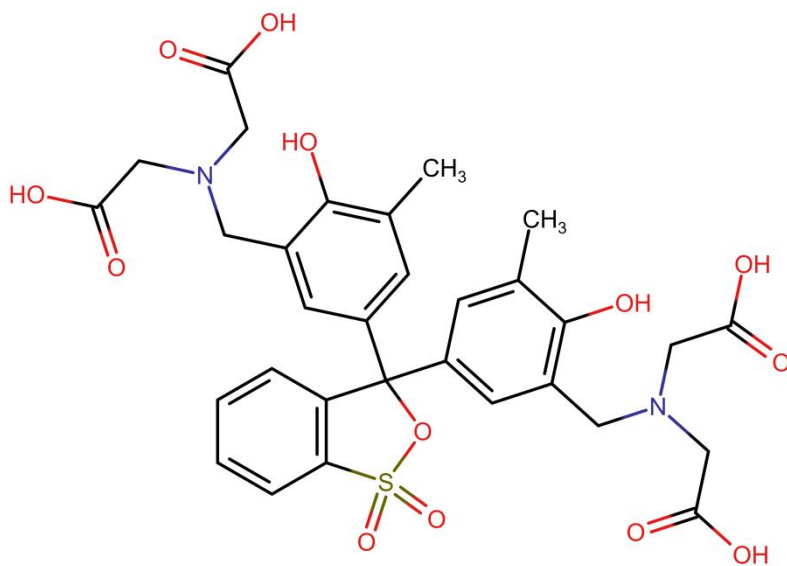
1	
2	
3	



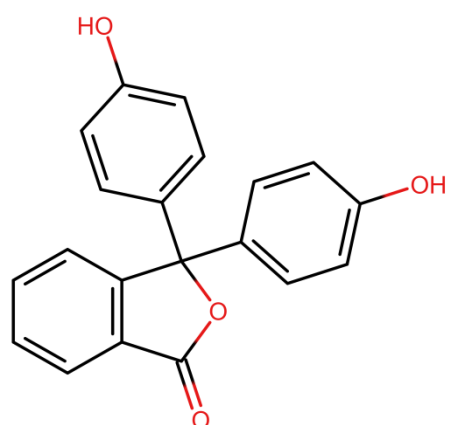




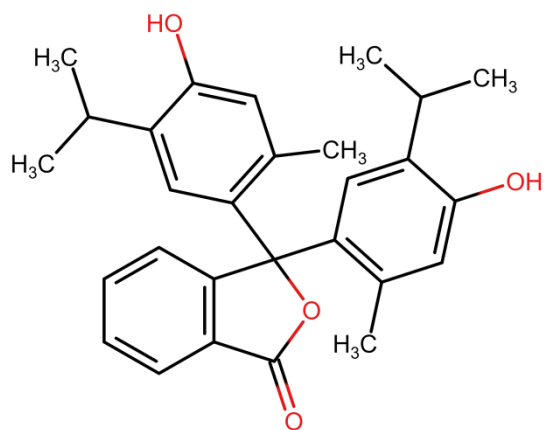
10



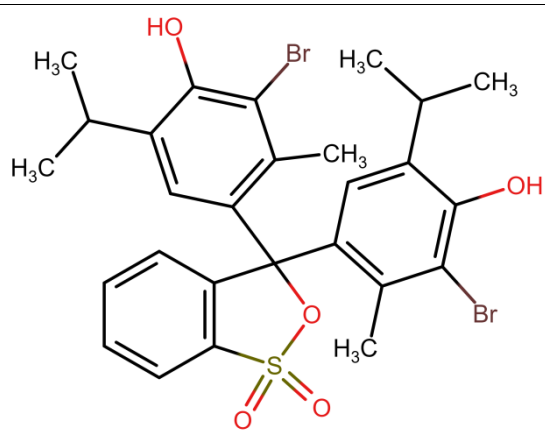
11



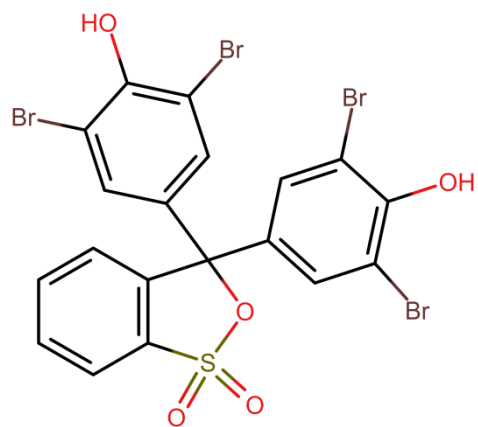
12



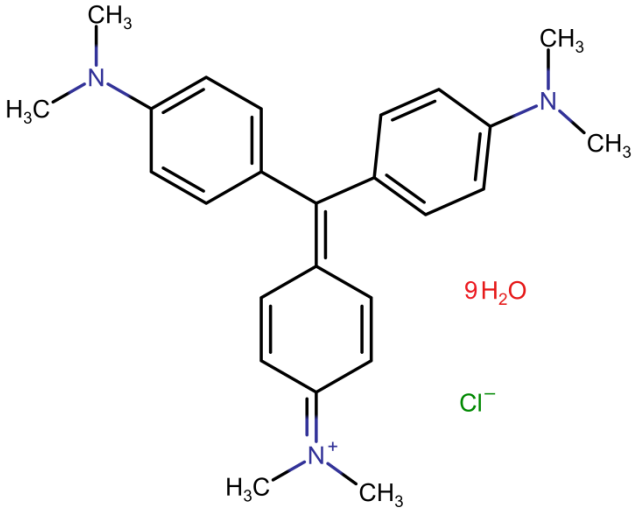
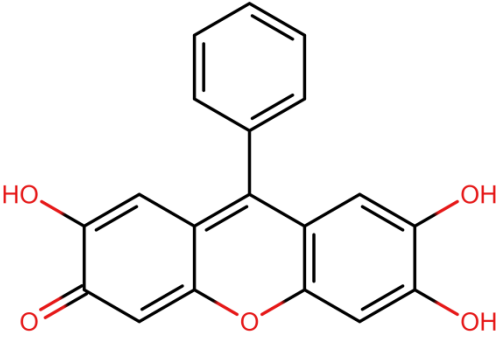
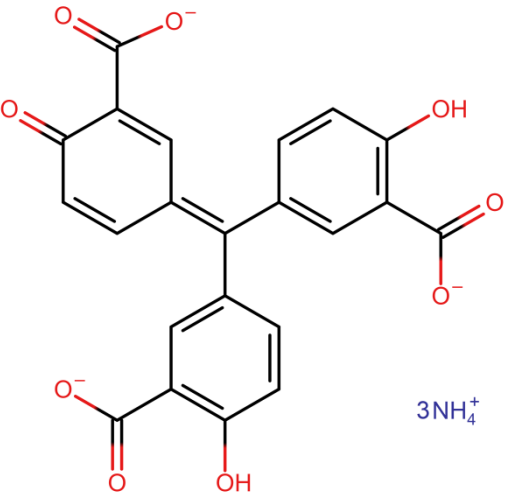
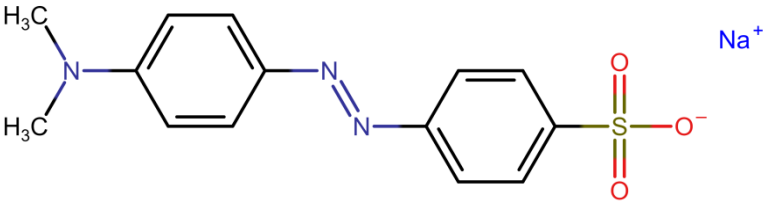
13



14



15

<p>16</p>	 <p>$9\text{H}_2\text{O}$ Cl^-</p>
<p>17</p>	
<p>18</p>	 <p>3NH_4^+</p>
<p>19</p>	 <p>Na^+</p>

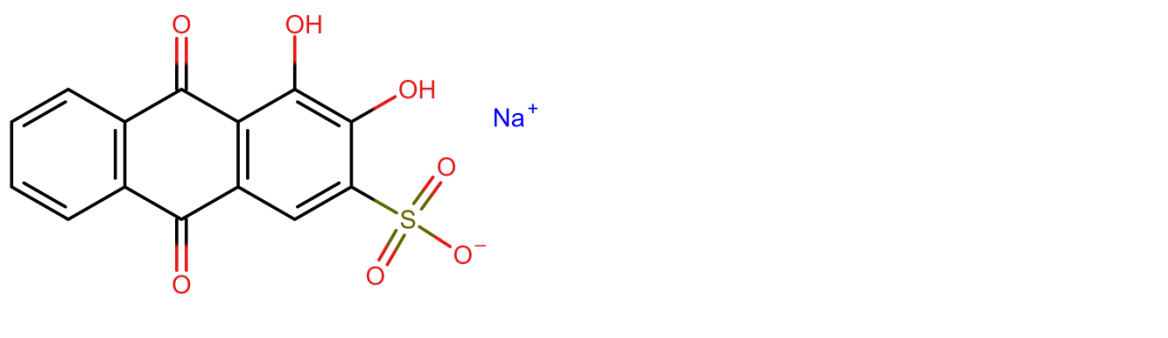
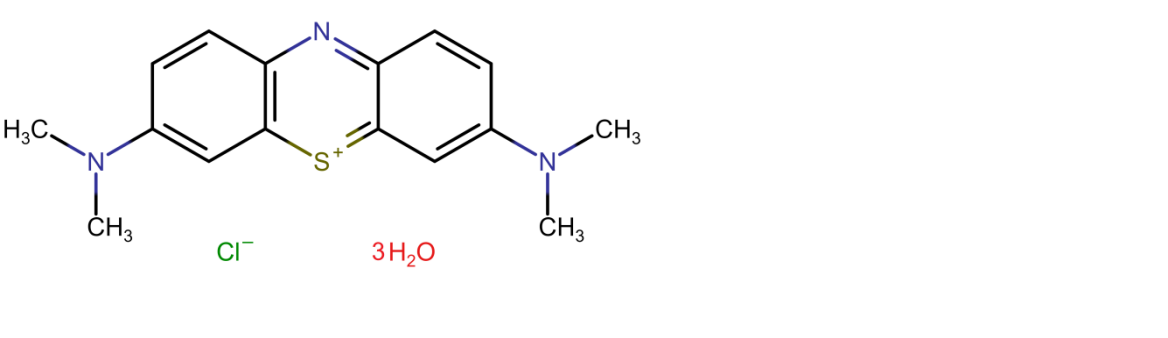
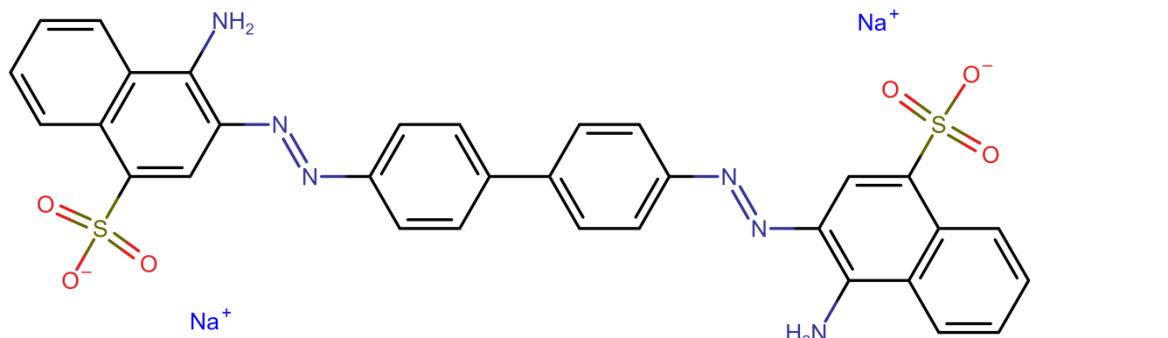
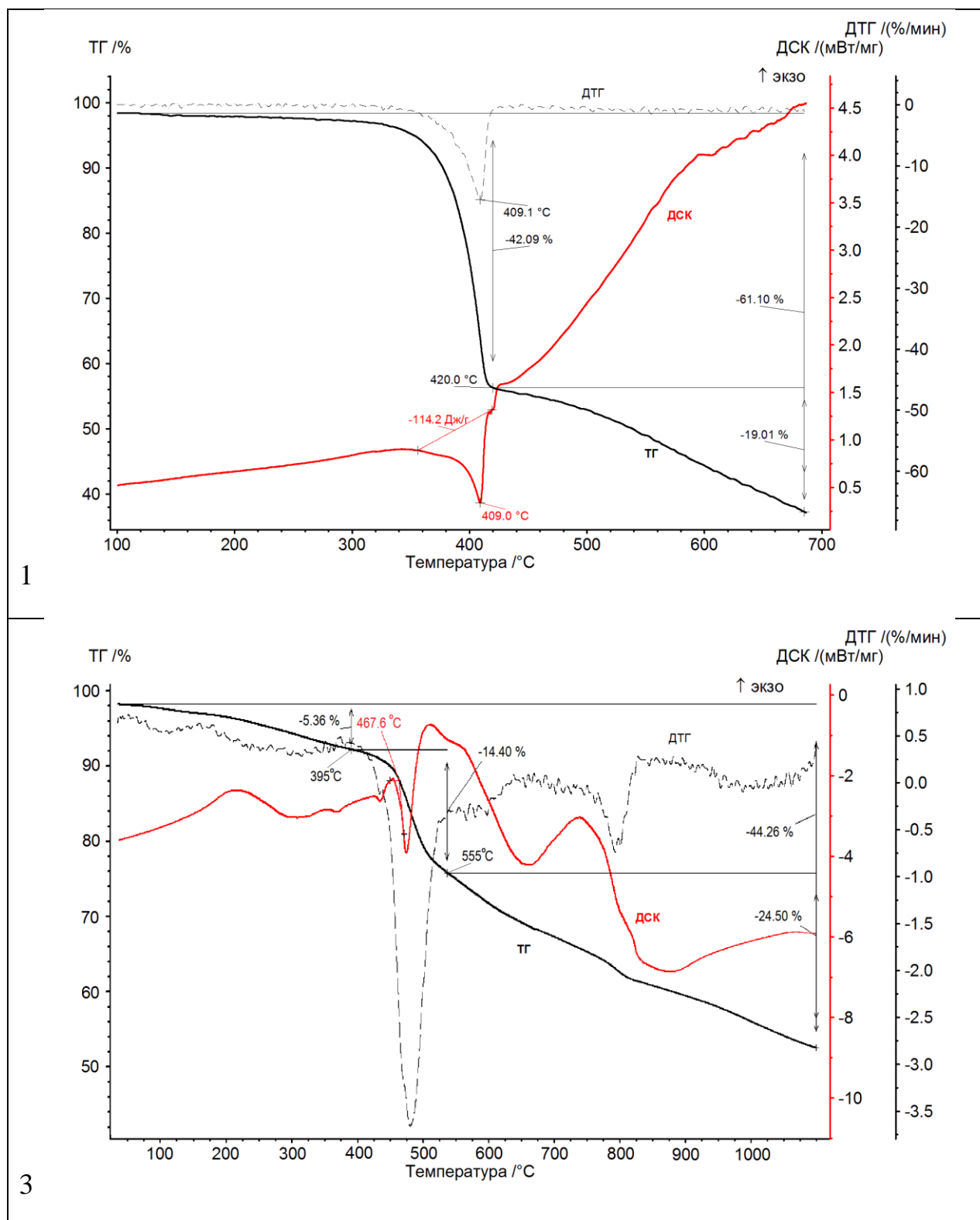
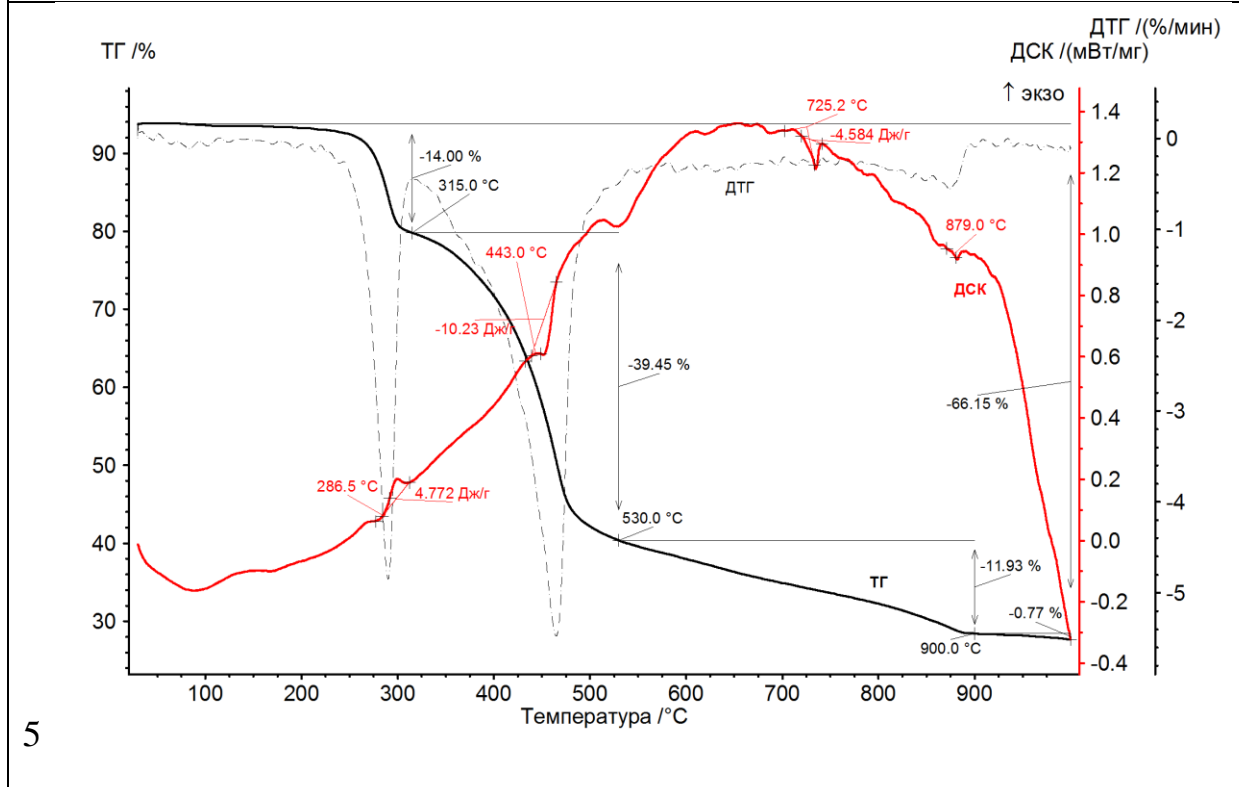
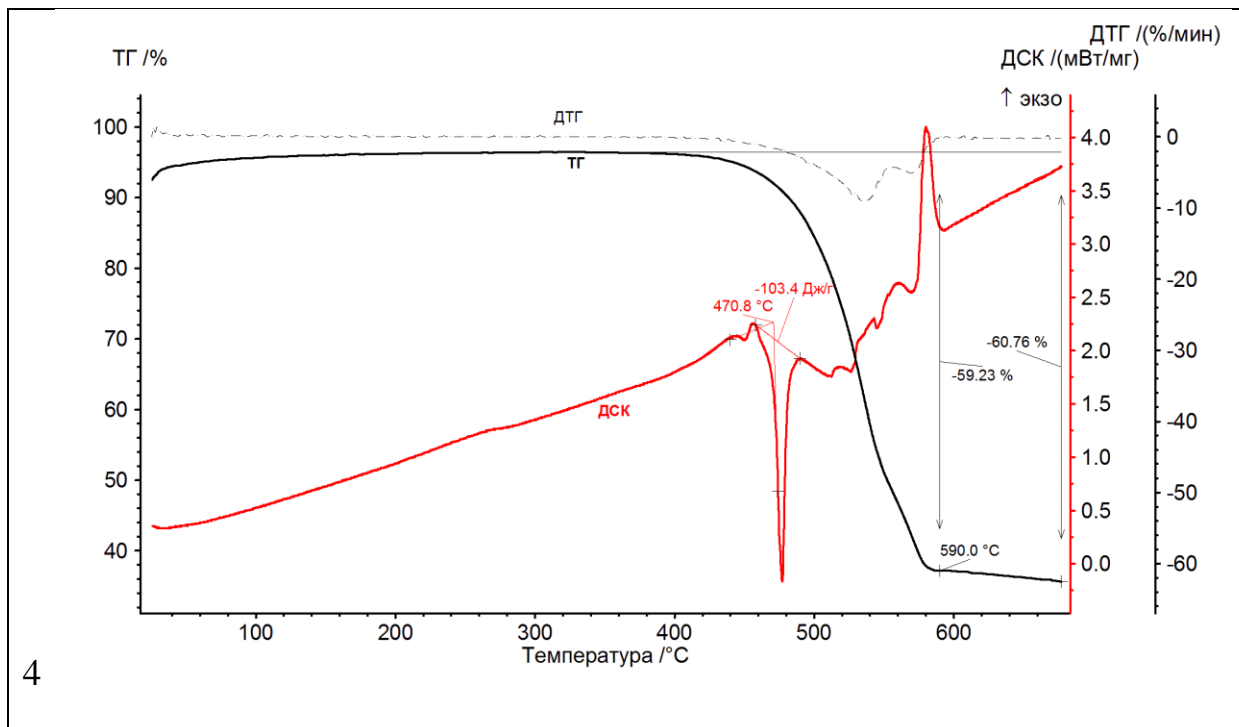
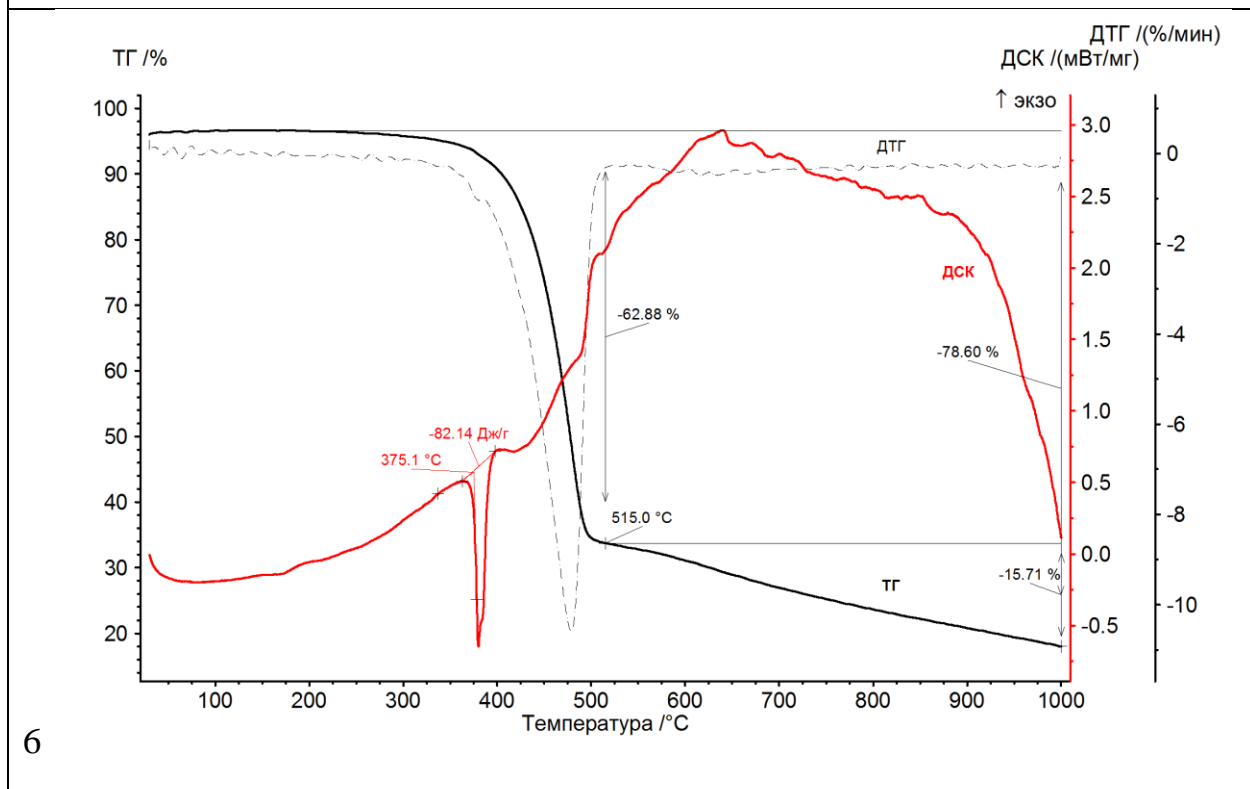
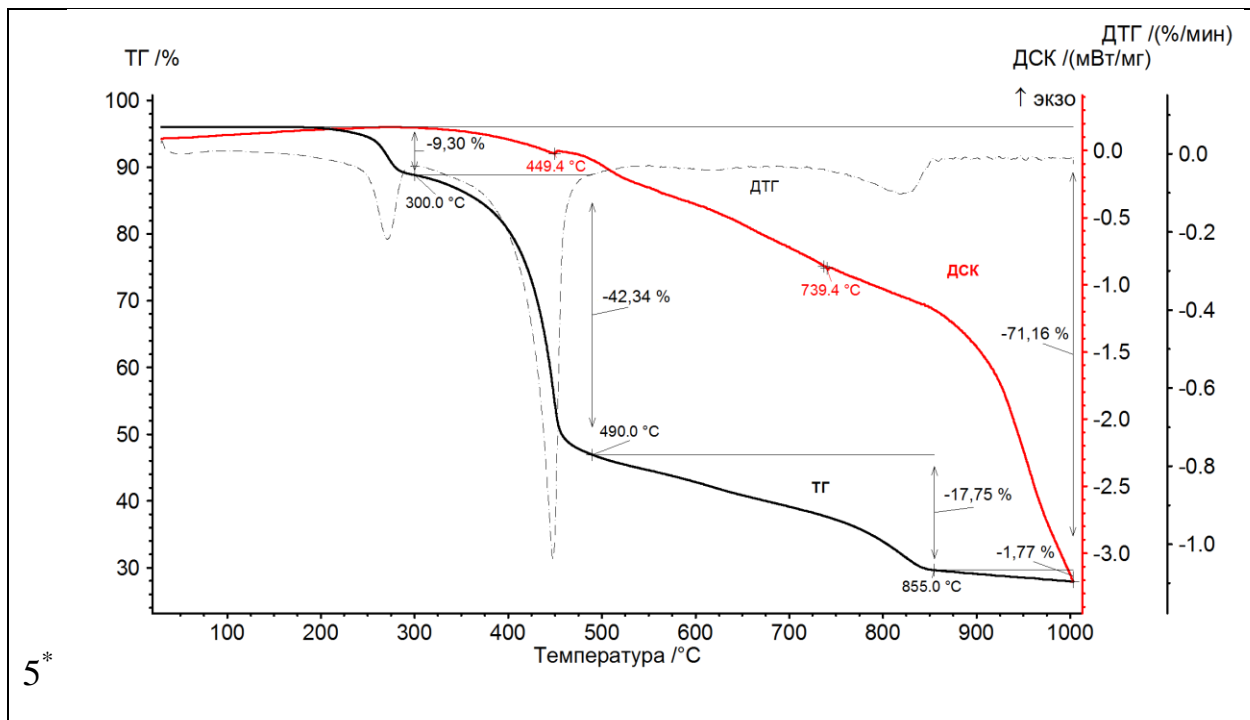
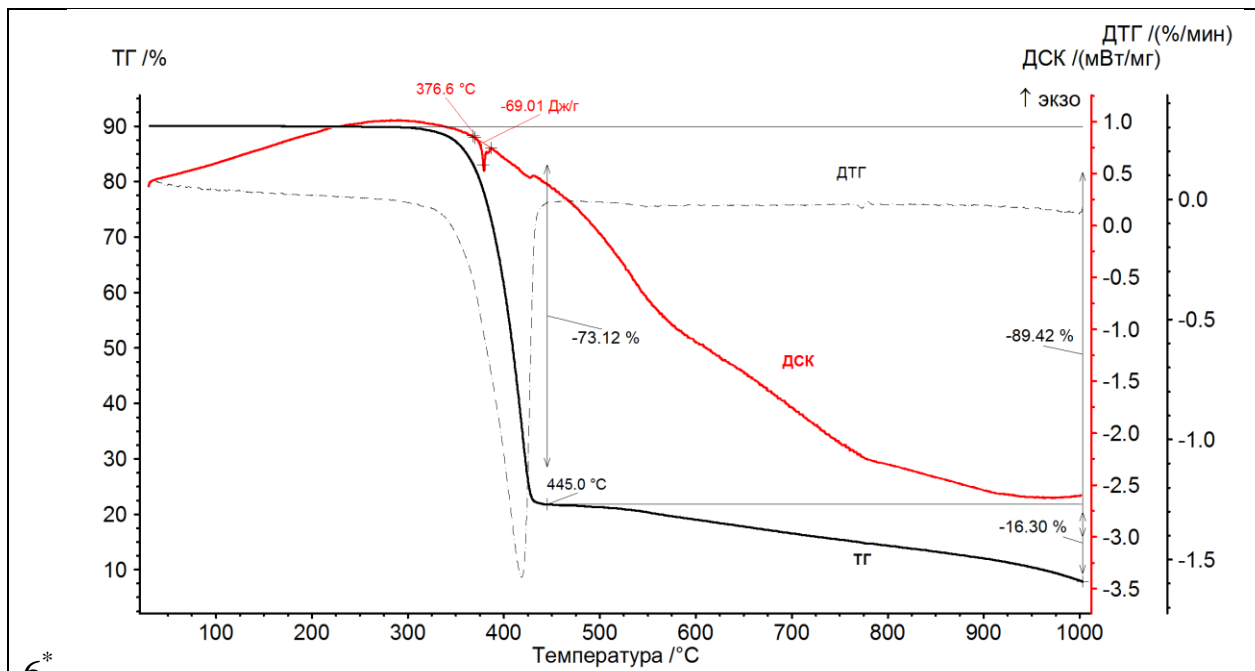
20	 <p>Chemical structure of a naphthoquinone derivative. It features a naphthalene ring system with two carbonyl groups (C=O) at the 1 and 4 positions. At the 5 position, there is a sulfonate group (-SO₃⁻). At the 6 and 7 positions, there are two hydroxyl groups (-OH). The structure is associated with a sodium ion (Na⁺).</p>
21	 <p>Chemical structure of a thiazine derivative. It consists of a central six-membered ring containing one nitrogen atom (N) and one sulfur atom (S⁺). The ring is fused to two benzene rings. Each benzene ring has a dimethylamino group (-N(CH₃)₂) attached. The structure is associated with a chloride ion (Cl⁻) and three water molecules (3H₂O).</p>
22	 <p>Chemical structure of a bis-azo dye derivative. It consists of two naphthalene rings connected by two azo groups (-N=N-). Each naphthalene ring has a sulfonate group (-SO₃⁻) and an amino group (-NH₂) attached. The structure is associated with a sodium ion (Na⁺).</p>

Таблица П2 – Термограммы соединений при их нагревании в аргоне со скоростью 10 °С/мин (* – со скоростью 1 °С/мин)

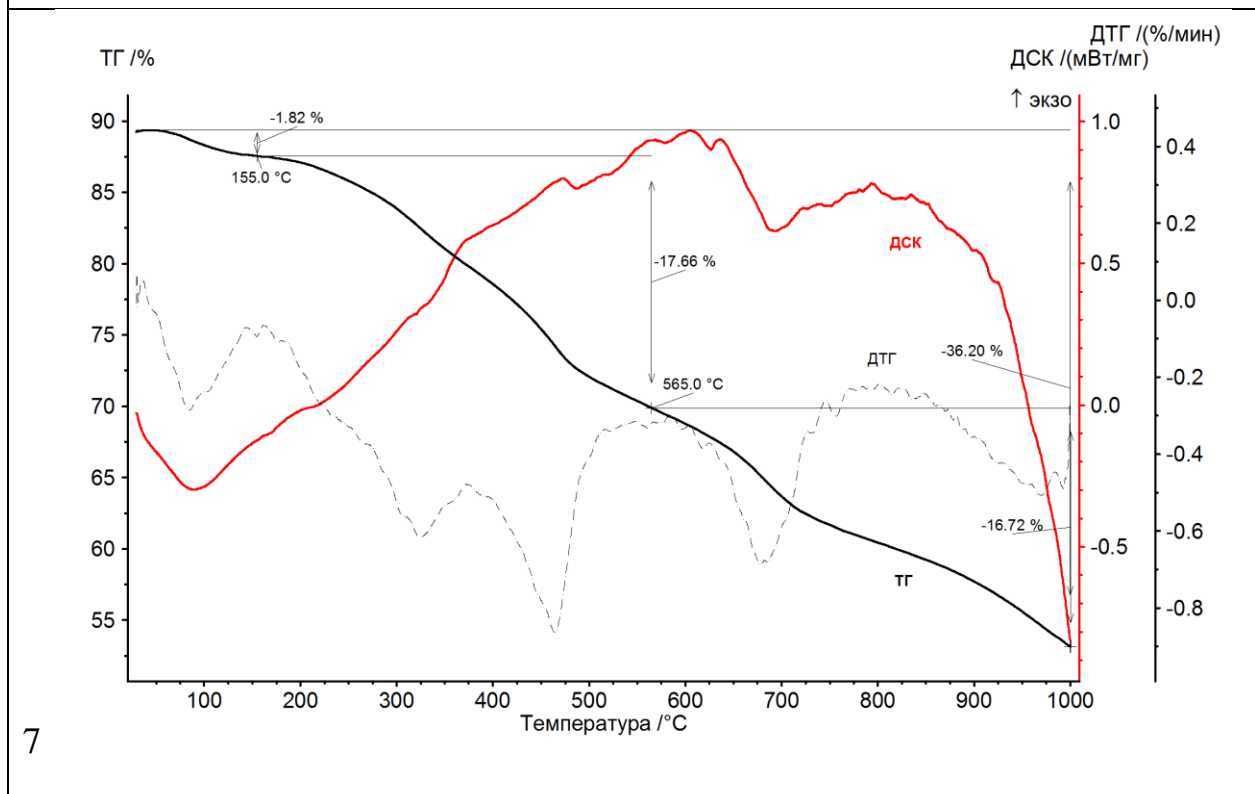




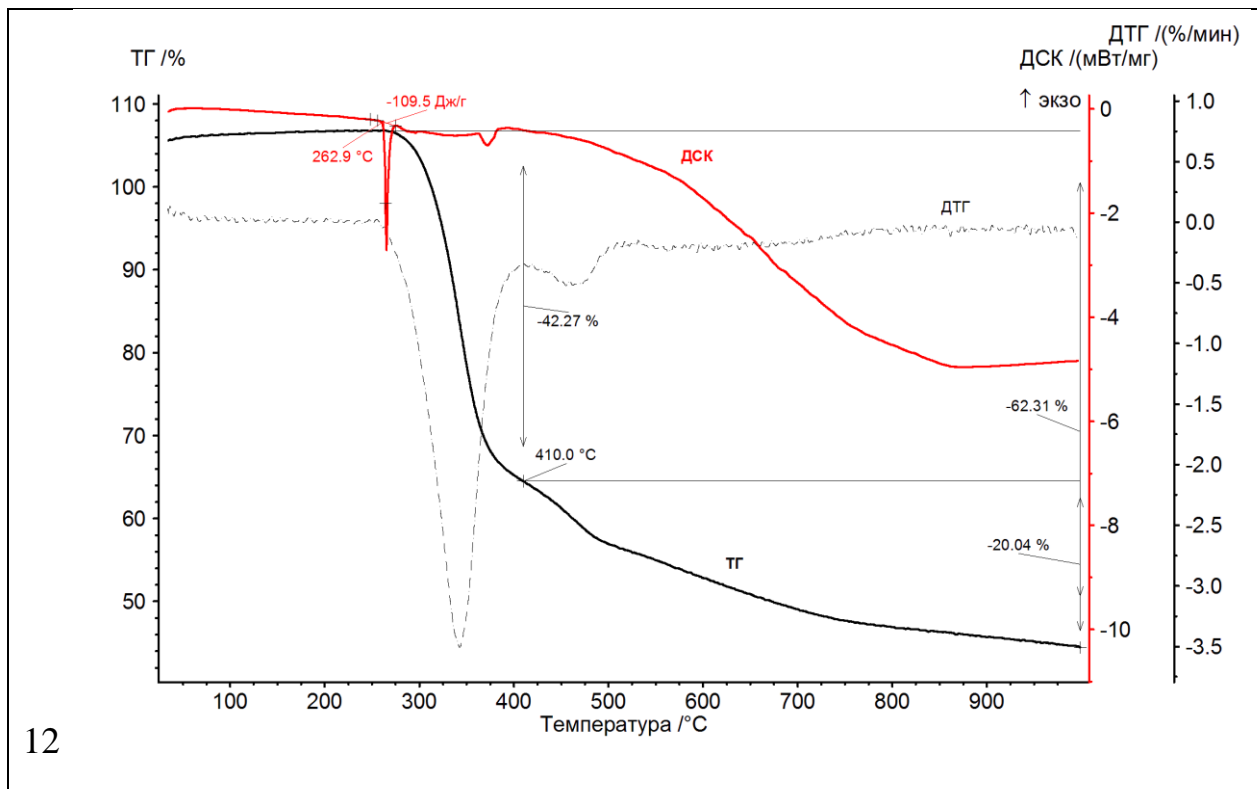




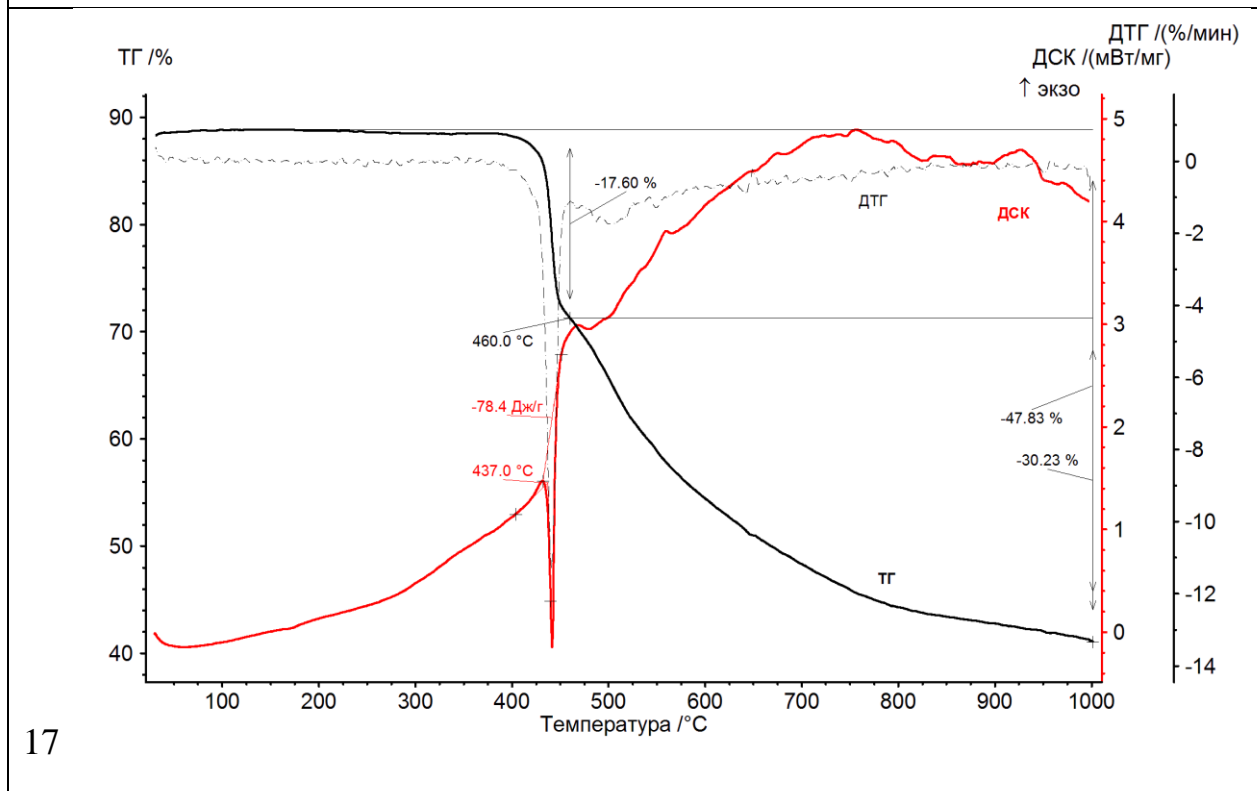
6*



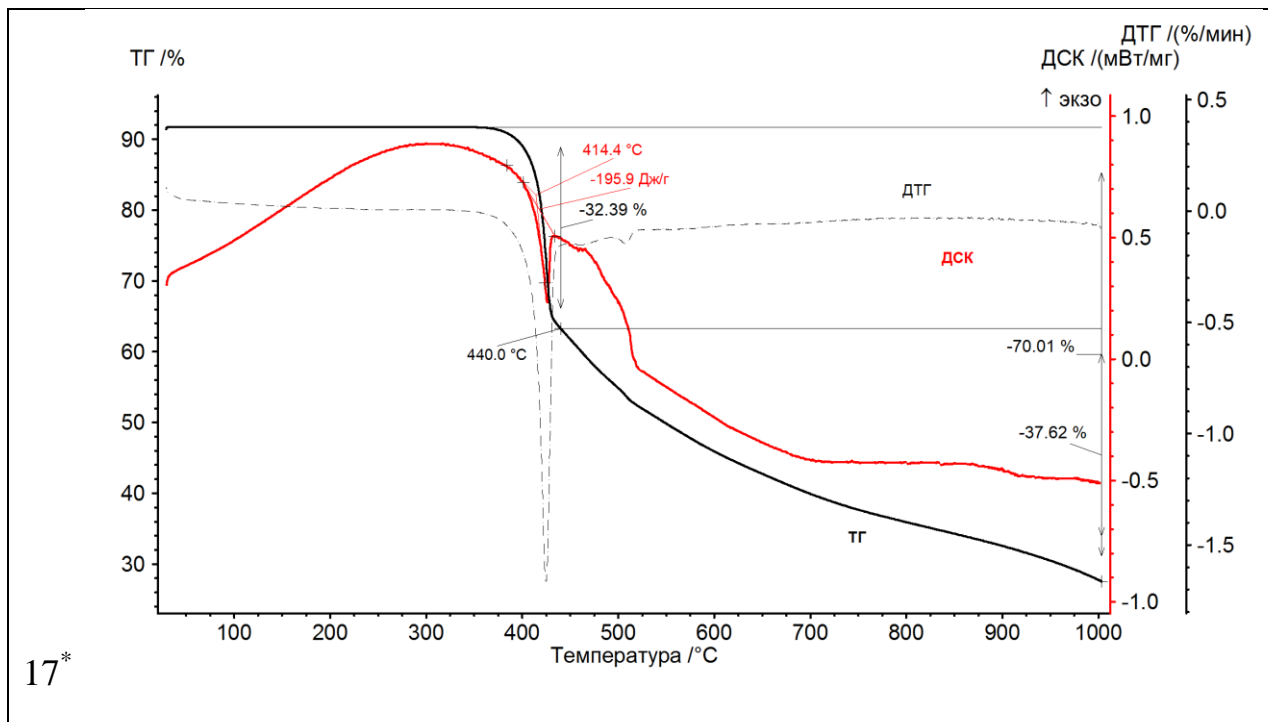
7



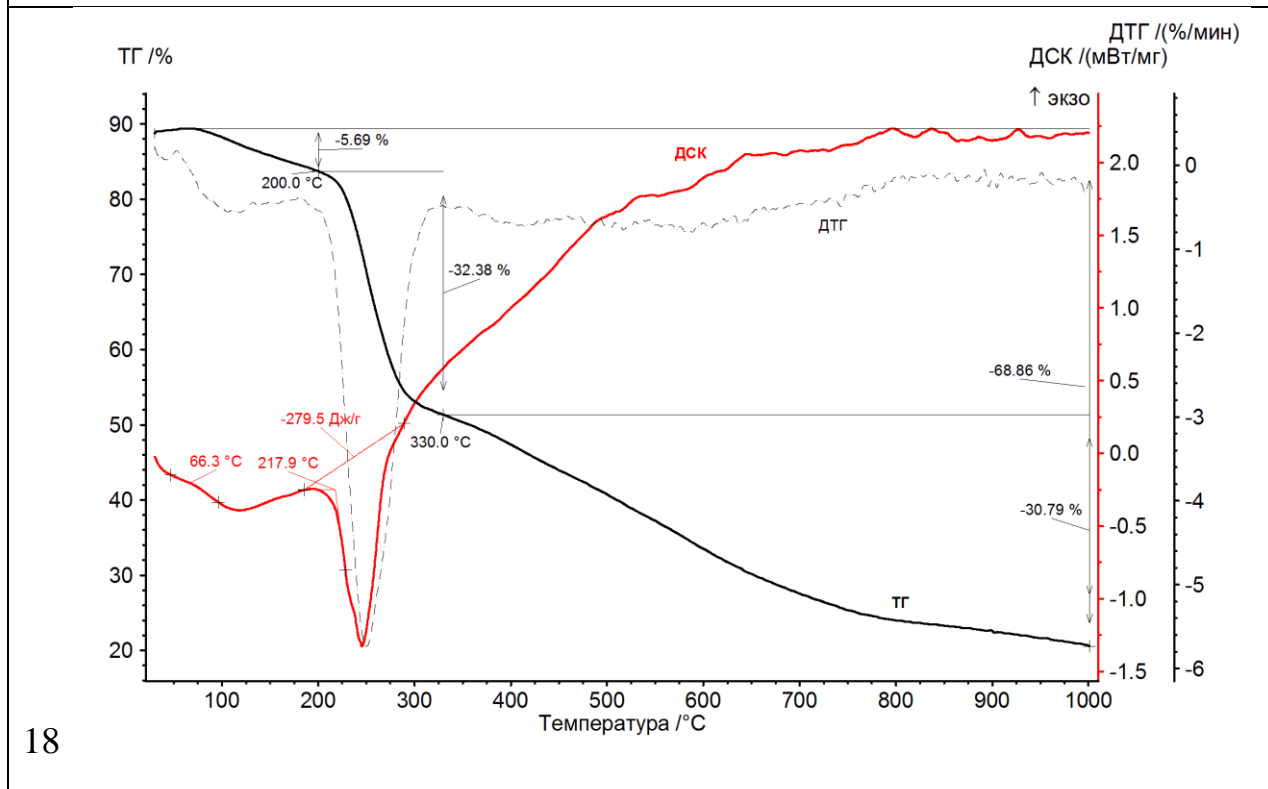
12



17



17*



18

