



М И Р Х И М И

И.И. Кулакова,
Г.В. Лисичкин

Химия
наноуглеродов.
Графен, нанотрубки,
наноалмаз

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2025

*Издано при финансовой поддержке Министерства цифрового развития,
связи и массовых коммуникаций Российской Федерации*

УДК 546.3

ББК 24.1

К90

Рецензенты:

*Д.х.н., профессор кафедры химической технологии и новых материалов
химического факультета МГУ, лауреат Гос. премии СССР Б.М. Булычев*

Д.х.н., профессор А.Я. Фридман

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

К90 Кулакова И.И., Лисичкин Г.В.

**Химия наноуглеродов. Графен, нанотрубки, наноалмаз
М.: ТЕХНОСФЕРА, 2025. – 368 с. ISBN 978-5-94836-719-4**

Книга посвящена систематическому изложению методов синтеза, особенностям строения, химическому модифицированию, исследованию свойств и применению основных наноуглеродных материалов: углеродных нанотрубок, графена и детонационного наноалмаза.

Химически модифицированные наноуглероды представляют собой гибридные материалы, физические свойства которых определяются, в основном, природой наночастицы, а химические – составом и строением привитого слоя.

Изложены основные направления практического применения модифицированных углеродных наночастиц и их конъюгатов с биологически активными и лекарственными веществами: селективная сорбция, сенсорика, биовизуализация, фармакология и др.

Цитируемый библиографический материал преимущественно охватывает публикации последних 10–15 лет.

Книга адресована широкому кругу научных работников, занимающихся применением и исследованием углеродных наночастиц при решении физико-химических, биомедицинских, технологических и материаловедческих задач. Она представляет интерес и для студентов и аспирантов, обучающихся по специальностям, связанным с нанотехнологиями.

УДК 546.3

ББК 24.1

© Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., 2025

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2025

ISBN 978-5-94836-719-4

Содержание

Предисловие	6
Глава 1. Аллотропные формы углерода	9
1.1. Классификация аллотропов углерода	10
1.2. Гипотетические и «экзотические» аллотропы углерода	17
1.3. Примеры необычных углеродных структур	24
1.4. Углеродные материалы	27
Список литературы к главе 1.....	31
Глава 2. Получение и строение основных наноуглеродов	39
2.1. Детонационный наноалмаз	39
2.1.1. История открытия детонационных наноалмазов	40
2.1.2. Получение детонационного наноалмаза	42
2.1.2.1. Синтез детонационного наноалмаза	42
2.1.2.2. Выделение детонационного наноалмаза из продуктов детонации	44
2.1.3. Строение частицы детонационного наноалмаза	49
2.1.4. Унифицирование физико-химических свойств детонационных наноалмазов промышленного производства	57
2.2. Графен.....	73
2.2.1. Терминология	74
2.2.2. Методы получения графена	75
2.2.3. Структура графенового листа	82
2.3. Углеродные нанотрубки	85
2.3.1. История открытия углеродных нанотрубок	85
2.3.2. Методы получения УНТ	88
2.3.3. Особенности строения углеродных нанотрубок	95
Список литературы к главе 2.....	98
Глава 3. Функционализация и модифицирование поверхности основных наноуглеродов.....	114
3.1. Строение поверхности углеродных наночастиц.....	115

3.2. Модифицирование поверхности углеродных наночастиц	122
3.2.1. Общие подходы к модифицированию поверхности углеродных наночастиц	123
3.2.2. Химическое модифицирование поверхности основных наноуглеродов	127
3.2.2.1. Детонационный наноалмаз	127
3.2.2.1.1. Функционализация	128
3.2.2.1.2. Ковалентная прививка	142
3.2.2.2. Графен	147
3.2.2.2.1. Функционализация	147
3.2.2.2.2. Ковалентная прививка	161
3.2.2.3. Углеродные нанотрубки	168
3.2.2.3.1. Функционализация	170
3.2.2.3.2. Ковалентная прививка	180
Список литературы к главе 3	190
Глава 4. О токсичности и биосовместимости углеродных наноматериалов	223
4.1. Биосовместимость и токсичность графеновых наноматериалов	224
4.2. Биосовместимость и токсичность углеродных нанотрубок	235
4.2.1. Биораспределение углеродных нанотрубок	235
4.2.2. Токсичность углеродных нанотрубок	239
4.2.3. Механизмы токсичности углеродных нанотрубок	244
4.3. Детонационный наноалмаз	250
4.3.1. Биораспределение детонационного наноалмаза	250
4.3.2. Биосовместимость и токсичность детонационного наноалмаза	264
Список литературы к главе 4	269
Глава 5. Перспективы применения углеродных наноматериалов	294
5.1. Сорбенты	294

5.2. Мембраны и фильтры	296
5.3. Газовые сенсоры.....	301
Список литературы к главе 5.....	307
Глава 6. Биосенсоры на основе графеновых наноматериалов.....	316
6.1. Биосенсорные устройства.....	317
6.2. Химическое модифицирование графена – необходимый этап в разработке биосенсоров	325
6.3. Примеры применения графеновых биосенсоров.....	328
6.3.1. Биосенсоры для обнаружения бактерий и вирусов	329
6.3.2. Биосенсоры для обнаружения маркеров социально значимых заболеваний	335
6.3.3. Биосенсоры на токсины.....	341
Список литературы к главе 6	347
Заключение	360
Список принятых сокращений.....	363

Предисловие

Настоящая книга обобщает один из важных этапов многолетних исследований химии углерода, проводимых на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Талантливый советский ученый заведующий лабораторией органического катализа с 1968 по 1994 г. профессор Александр Прокофьевич Руденко (1925–2004), известный своими представлениями о роли и механизмах процессов поликонденсации на поверхности катализаторов и созданной им теорией эволюции каталитических систем, инициировал в 1962 г. расширение экспериментальных исследований в области химии алмаза и других полиуглеродных веществ. Под его руководством доцент И.И. Кулакова вместе с аспирантами и дипломниками изучали процессы окисления алмаза под действием щелочных расплавов-растворов, содержащих ионы как щелочных, так других металлов, химию его поверхности, возможность химического синтеза алмаза из простых углеродсодержащих молекул. В 1990-х гг. эти исследования переросли в обширный комплекс работ по химическому модифицированию поверхности алмазных наночастиц и применению конъюгатов наноалмазов с биологически активными веществами в биомедицине и фармакологии.

Модифицирование поверхности дисперсных углеродных материалов относится к области химии привитых поверхностных соединений — разделу физической химии, который систематически разрабатывается в нашей лаборатории на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Важнейшим этапом научного исследования в области привитых поверхностных соединений является выяснение состава и строения привитого слоя. Серьезные трудности возникают при изучении привитых слоев на носителях с низкой величиной удельной поверхности (грубодисперсные материалы, грани монокристаллов, фольга). Подобные образцы содержат на своей поверхности исчезающе малое количество привитого вещества, поэтому подавляющее большинство экспериментальных работ в

рассматриваемой области выполнено на объектах, обладающих развитой поверхностью, — углеродных наноматериалах.

Перспективное направление практического применения модифицированных углеродных наночастиц — биомедицина. На основе этих материалов уже разработаны и проходят доклинические испытания средства направленного транспорта лекарственных веществ, сорбенты для связывания токсинов в целях их последующего выведения, селективные мембраны, высокочувствительные биосенсоры и др. В качестве носителей все большее внимание исследователей привлекают углеродные наночастицы — графен, детонационный наноалмаз и нанотрубки.

По нашему мнению, которое подтверждается и литературными данными, для биомедицинских направлений применения наиболее перспективны графен и его оксиды. Поэтому содержание книги имеет явно выраженный уклон в сторону графена и его производных. Детонационный наноалмаз менее токсичен, однако жесткая и трудно управляемая технология его синтеза затрудняют возможность получения продукта с воспроизводимыми свойствами. Кроме того, несколько процентов загрязняющих веществ, неминуемо поступающих в продукт в процессе синтеза, а также наличие неалмазного углерода в продуктах детонации требуют введения в технологию стадий очистки. Тем не менее наноалмаз детонационного синтеза вследствие его доступности и относительной дешевизны более предпочтителен, чем другие виды наноалмазов. В связи с этим мы сочли возможным ограничиться в книге обсуждением именно этой разновидности высокодисперсного алмаза.

Не все аспекты физикохимии углеродных наноматериалов охвачены в книге. Особое место в ряду наноуглеродов занимают фуллерены: их структура уникальна и эстетически совершенна, их можно рассматривать как родоначальников новых классов химических соединений. Поэтому за прошедшие почти 40 лет с их открытия вследствие подключения к их исследованию многочисленных групп ученых возникла огромная область науки — химия фуллеренов. Опубликованы сотни обзоров и монографий, посвященных получению фуллеренов, синтезу их разнообразных производных и поискам направлений практического применения

как исходных фуллеренов, так и продуктов их дериватизации (см., например, фундаментальную коллективную монографию *Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены.* — М.: Экзамен, 2005. — 690 с.). Поэтому мы сосредоточили внимание на первых трех наноуглеродах и намеренно почти не касаемся фуллеренов.

В книге слабо отражена тематика, связанная с математическим моделированием поверхности и квантово-химическими расчетами; по-видимому, имеются и другие пробелы. Мы будем благодарны читателям за любые замечания и рекомендации.

Цитируемый библиографический материал охватывает преимущественно публикации последних 10–15 лет. В связи со все возрастающим потоком информации нами для удобства читателей приведены достаточно обширные библиографические списки, включающие как оригинальные, так и обзорные работы.

Книга предназначена для широкого круга физикохимиков, материаловедов, фармакологов, биохимиков, химиков-аналитиков, в первую очередь для специалистов, занимающихся применением наночастиц в практике. Она представляет интерес и для студентов и аспирантов, обучающихся по специальностям, связанным с нанотехнологиями.

Благодарим сотрудников и аспирантов лаборатории химии поверхности Анастасию Викторовну Валуеву, Алексея Владимировича Карпухина, Владимира Владимировича Королькова, Андрея Сергеевича Соломатина, Руслана Юрьевича Яковлева, материалы которых были использованы при написании этой книги, также мы благодарны к.х.н. А.А. Кудринскому и к.х.н. Р.Ю. Яковлеву за помощь в подготовке оригинал-макета книги. Считаю своим долгом выразить искреннюю признательность рецензентам книги — профессору, д-ру химических наук Б.М. Булычеву (МГУ им. М.В. Ломоносова) и профессору, д-ру химических наук А.Я. Фридману (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) за полезные обсуждения и замечания.

И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин
Август 2024 г.

*Лаборатория химии поверхности
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

ГЛАВА I

АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

Ни один элемент Периодической системы не обладает тем многообразием свойств, иногда прямо противоположных, которое присуще различным формам углерода. Это эталон прозрачности и «абсолютно черное тело»; диа- и парамагнетик; диэлектрик и металл; полупроводник и полуметалл; сверхтвердый и сверхмягкий материал; теплоизолятор и один из лучших проводников тепла. Столь уникальный набор свойств — причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в бесчисленных технических процессах. Значение углерода в современной науке и технике трудно переоценить.

П. Уокер, бывший редактор книжной серии Chemistry and Physics of Carbon, полвека назад писал, что прогресс в разработке новых углеродных материалов будет продолжаться как глава всеобщей истории материаловедения, и называл углерод *«старым, но всегда новым материалом»* [1]. Это выражение, не потерявшее своей актуальности и сегодня, многократно подтверждалось в течение всех минувших лет, и особенно последних двух десятилетий.

До начала 1960-х гг. считали, что в природе существуют только две кристаллические формы чистого углерода, а именно трех- и двумерные полимеры, то есть алмаз и графит: алмаз — трехмерный (или пространственный) полимер углерода — образован атомами углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, а в графите — двумерном (или плоскостном) полимере — все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации. Однако многие исследователи считали нелогичным, что существование элемента с самой богатой химией ограничивается лишь двумя аллотропными модификациями. Явно не хватало линейной формы с sp -гибридизованным углеродом.

Одномерный полимер – карбин был синтезирован в 1960 г. в виде полииновой, или полиацетиленовой $(-C\equiv C-)_n$, и кумуленовой $(=C=C=)_n$ форм линейного углерода [2, 3]. Следует отметить, что название «карбин» несколько неудачно, так как совпадает с термином, принятым Международным союзом фундаментальной и прикладной химии (IUPAC) для обозначения органических трирадикалов. Несмотря на это, название быстро укоренилось и широко используется до настоящего времени исследователями, которые занимаются линейными формами углерода, наряду с термином «линейный цепочечный углерод» [4].

1.1. Классификация аллотропов углерода

В конце XX в. были открыты фуллерены (1985) [5], углеродные нанотрубки (1991) [6, 7], а в 2004 г. был получен однослойный 2D-материал – графен [8]. Авторы этих открытий были удостоены Нобелевских премий.

Постоянно публикуются научные статьи, в которых авторы заявляют о синтезе новой кристаллической формы, или аллотропной модификации, углерода, об открытии или предсказании расчетным путем новых форм углерода, число которых непрерывно увеличивается и которые исследователи относят к индивидуальным аллотропам. Но можно ли считать их самостоятельными аллотропными модификациями и что представляет собой это множество других форм; сколько независимых аллотропных форм элементного углерода может существовать в природе и по каким критериям их следует выделять из множества других углеродных материалов? Чтобы ответить на эти вопросы, обратимся сначала к понятиям аллотропии, полиморфизма и политипизма, поскольку нельзя исключить ошибку в классификации, не дав точного определения таким понятиям.

Аллотропия (от др.-греч. ἄλλος – «другой» + τρόπος – «поворот, свойство») – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента (например, кислород O_2 и озон O_3 , орто-водород $o-H_2$ и пара-водород $p-H_2$). Применительно к химическим элементам, находящимся в твердом состоянии, **аллотропия** – это существование нескольких форм одного и того же элемента в твердом кристаллическом состоянии, которые отличаются

пространственным расположением атомов. Поскольку взаимные превращения аллотропных форм связаны с изменением состояния вещества, его энергии, термин «аллотропия» следует использовать исключительно в термодинамическом смысле. Термин «аллотропия» используется только для элементов, но не для соединений.

Полиморфизм (от др.-греч. πολύμορφος — «многообразный») — способность вещества существовать в различных кристаллических структурах, называемых *полиморфными модификациями*. Частный случай полиморфизма, характерного для некоторых плотноупакованных и слоистых структур, представляет собой **политипизм** (от греч. πολύτιπος, «поли» — «много», «типос» — «форма, образец»). Это способность вещества кристаллизоваться в виде нескольких модификаций, каждая из которых при двух идентичных параметрах элементарной ячейки отличается лишь третьим, зависимым чаще всего от расстояния между соседними слоями. Политипизм нередко проявляется в структурах, эквивалентных кубической и гексагональной плотной упаковке атомов. В политипных модификациях ближайшее атомное окружение одинаково, а различия обусловлены характером вторых (или даже более удаленных) координационных сфер. Поэтому величины энергии их кристаллических решеток почти равны и, следовательно, физические свойства очень похожи. Из приведенных понятий аллотропии, полиморфизма и политипизма видно, что они перекрываются, и потому трудно вычленишь именно аллотропию, особенно для углерода.

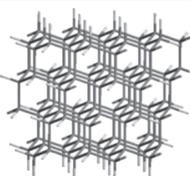
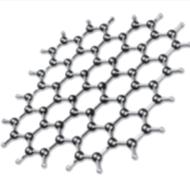
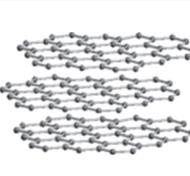
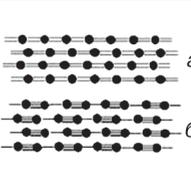
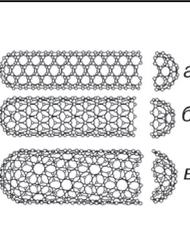
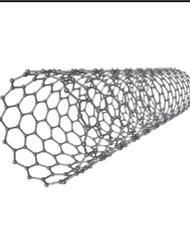
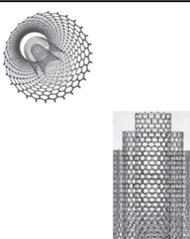
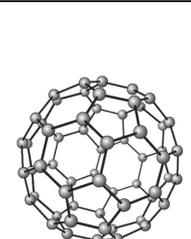
Многообразие аллотропных форм углерода обусловлено уникальной способностью атомов углерода находиться в разных типах гибридизации орбиталей их валентных электронов. Атомы углерода могут существовать в трех основных состояниях, соответствующих sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизациям их валентных орбиталей. Эти орбитали имеют строгое расположение в пространстве, поэтому каждое валентное состояние характеризует определенную аллотропную форму: sp^3 -тип гибридизации обуславливает образование полимера углерода пространственной (трехмерной) формы — алмаз, лонсдейлит, sp^2 -тип — плоскостной (двумерной) формы — графит, графен, а sp -тип — линейно-цепочечной (одномерной) формы — α - и β -карбин.

В силу ряда причин может происходить искажение гибридизации орбиталей, и тогда степень гибридизации имеет промежуточное (дробное) значение, то есть sp^n будет $1 < n < 2$ или $2 < n \ll 3$. Последнее наблюдается в углеродных нанотрубках, фуллеренах и др. Структуры некоторых аллотропов углерода приведены в табл. 1.1.

Согласно [1, 9], в зависимости от наличия в аллотропе атомов углерода в той или иной степени гибридизации различают:

- **чистые формы** (sp^3 -, sp^2 -, sp -) – алмаз, лонсдейлит, графит, графен, карбин;
- **промежуточные формы** (sp^n , где $2 < n \ll 3$) – фуллерены, углеродные нанотрубки, углеродные луковичы (sp^n , где $1 < n < 2$) – моно[N]циклы, N = 18, 24, 30;
- **смешанные формы углерода** ($sp^3 + sp^2 + sp$) – аморфный углерод, сажа, стеклоуглерод, алмазоподобный углерод, пленки α -СН и др.

Таблица 1.1. Структуры основных аллотропов углерода [9]

			
Алмаз (Csp^3)	Графен (Csp^2)	Графит (Csp^2)	Карбин (Csp)*
			
Углеродные нанотрубки (Csp^n , $2 < n \ll 3$)			
Однослойные		Многослойные	
Цилиндрические**	Коническая	Коническая и цилиндрическая	
			Фуллерен (Csp^n , $2 < n < 3$)

* a – кумуленовая форма, b – полииновая, или полиацетиленовая форма;

** a – зигзагообразная, b – кресельная, v – хиральная конфигурация.



Рис. 1.1. Тройная диаграмма аллотропных форм углерода. П/Г – соотношение пента- и гексагонов; А/Г – алмазо-графитные гибриды (по [1])

Положение аллотропов углерода в соответствии с их гибридизацией представлено на тройной диаграмме (рис. 1.1).

Среди представленных в табл. 1.1 и на рис. 1.1 аллотропов углерода алмаз, графит и карбин могут быть как макро-, так и наноразмеров, тогда как к наномиру относятся графен, углеродные нанотрубки и фуллерены [10].

Атомы углерода в алмазе находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, а кристаллическая решетка алмаза – кубическая гранцентрированная. Каждый атом углерода в структуре алмаза расположен в центре тетраэдра и связан σ -связями с четырьмя ближайшими атомами углерода, находящимися в вершинах этого тетраэдра. Именно такая прочная связь атомов углерода объясняет высокую твердость алмаза. Известен политип алмаза – лонсдейлит, также называемый гексагональным алмазом (рис. 1.2).

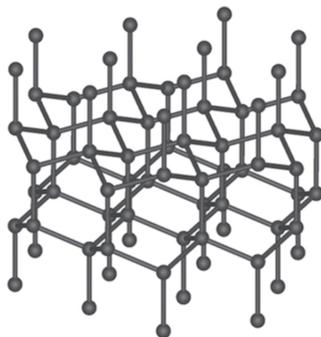


Рис. 1.2. Кристаллическая структура лонсдейлита [1]

Он представляет собой аллотроп углерода с гексагональной решеткой, в отличие от кубической решетки обычного алмаза. Отличие заключается в том, что элементарная ячейка лонсдейлита содержит четыре атома, а ячейка алмаза – восемь. Он оказался на 58 процентов тверже алмаза. Алмаз и лонсдейлит – политипы, так же как α - и β -карбины, α -графит (гексагональный) и β -графит (ромбоэдрический).

Лонсдейлит встречается в природе в обломках метеоритов [11]; также он был синтезирован в лаборатории путем статического сжатия и нагревания графита [12, 13].

В графите атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации образуют слабоволнистые, почти плоские слои из шестичленных колец атомов углерода. У графита тоже две формы: гексагональная и ромбоэдрическая, отличающиеся типом чередования углеродных слоев (АВАВ и АВСА соответственно), что приводит к образованию целого ряда политипов, с симметрией от гексагональной сингонии (дигексагонально-дипирамидальный) до тригональной (дитригонально-скаленоэдрический).

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода – представляет собой слой атомов углерода толщиной в один атом [14, 15]. Атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и соединены посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Графен можно представить как одну плоскость слоистого графита, отделенную от объемного кристалла (рис. 1.3) [9, 16].

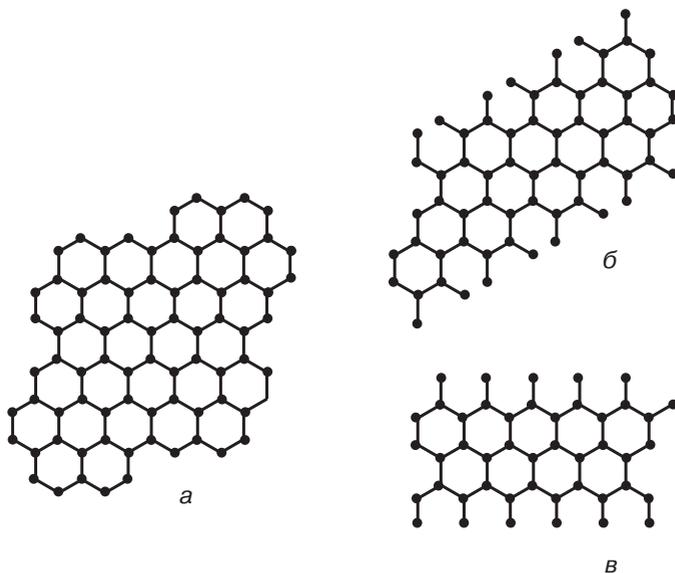


Рис. 1.3. Гексагональная структура графенового слоя: базальная плоскость (а); типы краев графенового листа: край «кресло» (б) и край «зигзаг» (в) [9]

Карбин (линейный ацетиленовый углерод, линейно-цепочечный углерод) — аллотропная форма углерода на основе *sp*-гибридизованных атомов углерода. Она состоит из углеродных фрагментов с чередующимися тройными и одинарными связями $—C\equiv C—C\equiv C—$ (полииновая форма, α -карбин) или только с двойными $=C=C=C=C=$ связями (кумуленовая форма, β -карбин) [17, 18]. Для карбина до настоящего времени описаны только политипные модификации: α - и β -карбин, чаоит и несколько форм, не имеющих названий, а просто обозначаемых порядковыми номерами при углероде, например CVI, CVIII–XII. Политипы карбина различаются длиной линейных цепочек углерода, которая, по-видимому, в некоторых случаях зависит от температуры их образования.

Искажение орбиталей может приводить к образованию замкнутых углеродных моноциклов (рис. 1.4) [19, 20], фуллеренов [5] — сферических молекул, которые при нормальных условиях не образуют полимерных структур, то есть являются нуль-размерными.

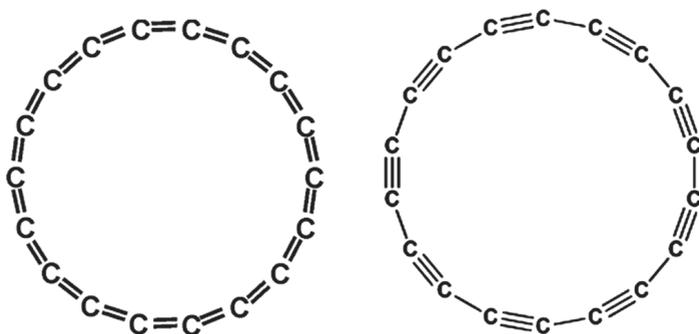


Рис. 1.4. Углеродные моноциклы: слева – C_{18} -кумулен, справа – C_{24} -полиин [21]

Углеродные нанотрубки – модификация углерода, представляющая собой цилиндрическую структуру диаметром от десятых долей нм до нескольких десятков нм и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров. Эти структуры можно представить как гипотетические свертки достаточно длинных полос различной конфигурации, вырезанных из графитового листа. При этом в зависимости от ориентации этих полос относительно оси свертка могут быть кресельная, зигзагообразная и хиральная нанотрубки.

Фуллерены – это аллотропы углерода, представленные молекулярными соединениями – выпуклыми замкнутыми многогранниками, составленными из трехкоординированных атомов углерода с промежуточной степенью гибридизации. Например, в молекуле C_{60} , наиболее детально изученного члена семейства фуллеренов, атомы углерода имеют гибридизацию $sp^{2,28}$ [22].

Также различают кристаллические и аморфные аллотропы. **Кристаллические аллотропы** – это те, у которых есть повторяющийся узор атомов в пространстве, тогда как в **аморфных аллотропах** атомы углерода в одном состоянии гибридизации образуют фрагменты с ближним порядком, которые расположены беспорядочно, и в твердом теле не существует двух одинаковых областей. Аморфный углерод можно представить как своего рода пористую губку с множеством произвольно расположенных гексагональных и тетраэдрических сеток. Сетки способны улавливать другие

элементы, которые могут уплотнять или расширять такую губку. В зависимости от процентного содержания углерода получают различные типы аморфного углерода, такие как сажа (технический углерод), древесный уголь, антрацит, кокс и активированный уголь. Аморфные углероды имеют различное происхождение. Растительный углерод, как следует из названия, является продуктом преобразования растительных масс, в том числе и древесины, а технический углерод и кокс являются продуктами переработки природного газа и каменного угля.

Следует отметить, что рассмотренная выше диаграмма форм углерода (см. рис. 1.1) в полной мере отражает общность, взаимосвязь и многообразие форм углерода, как давно известных, так и открытых в последние десятилетия, а также гипотетических.

1.2. Гипотетические и «экзотические» аллотропы углерода

В разд. 1.1 мы рассмотрели некоторые хорошо известные и нашедшие практическое применение аллотропы углерода (алмаз, графит, карбин, фуллерены, нанотрубки и графен). Обратили внимание на смешанные формы углерода (стеклоуглерод, аморфный углерод, техническая сажа и пр.). Вместе с тем интерес научного сообщества к синтезу и изучению свойств аллотропных форм углерода не ослабевает. В настоящее время конструирование новых углеродных аллотропов очень популярно. Постоянно появляются многочисленные сообщения различных научных групп во всем мире о создании новых гипотетических форм углерода. Однако ошибки в классификации и наименованиях углеродных аллотропов почти неизбежны из-за огромного объема несистематизированных данных [23]. Кроме того, многие аллотропы были повторно открыты несколько раз различными исследовательскими группами.

Но, как пишут авторы работы [23]: *«Цитировать мы должны, цитировать мы обязаны. Мы цитируем, потому что мы — звенья одной цепи, используем свойства и методы, подтвержденные другими.»*

Мы также цитируем, чтобы договориться о влиянии. И чтобы быть справедливыми. Изложив причины цитирования, мы используем два примера амнезии цитирования в области гипотетических аллотропов углерода, чтобы представить компьютерный инструмент поиска (SACADA) в этой подобласти...».

В литературе описано множество **гипотетических** и «**экзотических**» углеродных форм [24]. Гипотетические аллотропы – это те, которые были сгенерированы компьютерной программой, но химически недоступны и не синтезированы. Однако постоянное совершенствование вычислительных программ и разработка новых математических методов позволяют конструировать структуры, которые реально могут быть синтезированы. И тогда гипотетические аллотропы переходят в разряд «экзотических».

Для иллюстрации этого приведем пару примеров.

Некоторые аллотропные формы в виде полициклических углеродных сеток содержат напряженные циклы, и авторы работы 2003 г. [1] классифицировали их как гипотетические промежуточные аллотропы (рис. 1.5). Ученые подозревали, что иное, чем в графене, расположение атомов углерода может придать другим двумерным формам их собственные уникальные качества.

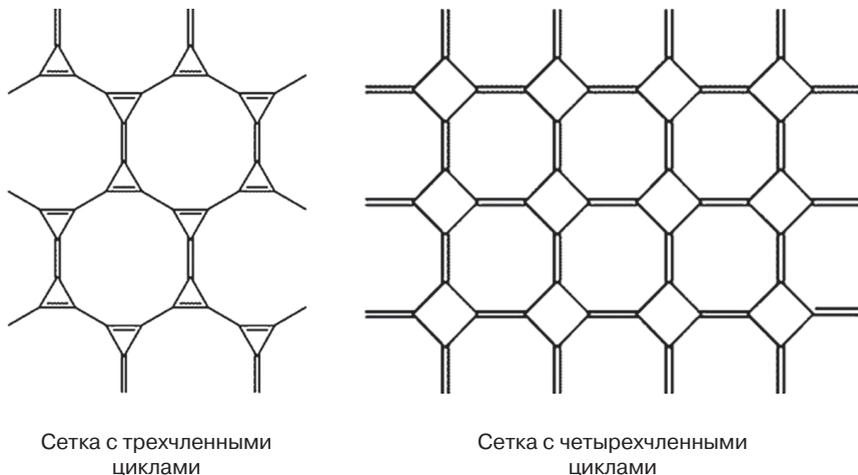


Рис. 1.5. Гипотетические формы в виде полициклических сеток с напряженными трех- и четырехчленными циклами [1]

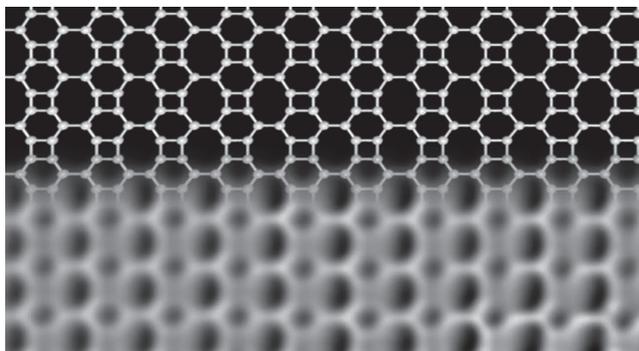


Рис. 1.6. Схема сети атомов углерода, составляющих бифенилен (сверху), в сочетании с изображением материала, полученным с помощью сканирующей зондовой микроскопии (внизу) (по [25])

Хотя эти углеродные материалы были теоретически предсказаны, ни один из них долгое время не был синтезирован. Но ученые из Марбургского университета в Германии и Университета Аалто в Финляндии совершили научный прорыв. В 2021 г. авторы работы [25] сообщили о восходящем росте ультраплоской бифениленовой сетки с периодически расположенными четырех-, шести- и восьмичленными кольцами sp^2 -гибридизованных атомов углерода в результате реакции дегидрофторирования интерполимера на поверхности (рис. 1.6).

Эта бифениленовая сетка была охарактеризована методами сканирующего зондирования. Аллотроп перешел в категорию «экзотических».

А это пример иного рода. В упомянутой выше статье [1] приведен гипотетический аллотроп углерода смешанного типа (рис. 1.7), названный «супералмазом» потому, что, согласно расчетам, его твердость должна быть выше твердости кубического алмаза.

Однако за 5 лет до этой публикации в работе [26] было исследовано влияние условий газофазного осаждения на структуру и состав

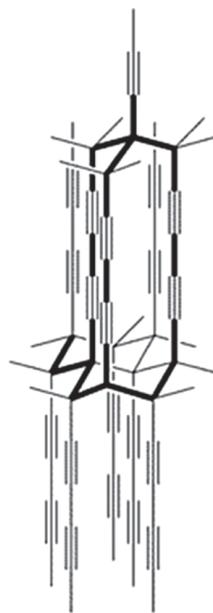


Рис. 1.7. Структура «супералмаза» [1]

α -C:H (алмазоподобных) пленок. Было обнаружено, что эти пленки образованы углеродом в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. При этом твердость этих пленок была достаточно велика, что авторы объяснили образованием смешанных структур, подобных приведенным на рис. 1.7. В результате был получен реальный углеродный наноматериал, который может иметь достаточно широкое применение.

Химики Международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) Самарского технического университета (СамГТУ) предложили метод расчета новых вариантов структурных форм любых химических соединений, проверили метод на примере углерода и создали базу данных углеродных аллотропов SACADA-Samara [23, 27–29]. В этой базе собраны воедино данные о кристаллических структурах для всех уникальных трехпериодических углеродных аллотропов, содержащихся в научной литературе из баз данных Web of Science и Scopus, и проиндексировали их. Топологические характеристики структур были рассчитаны с помощью программы ADS, реализованной в ToposPro, и с помощью программы Systre [29]. Некоторые физические свойства аллотропов, рассчитанные с помощью теории функционала плотности (DFT), также включены в базу данных. Ученые вычислили механические свойства сгенерированных аллотропов и нашли простые зависимости между их плотностью, объемом и модулями сдвига. Эта разработка имеет большое значение как для фундаментальных исследований зависимостей между структурными характеристиками и свойствами аллотропов, так и для создания новых материалов. В отличие от аналогичных разработок, SACADA доступна для обычных персональных компьютеров. По словам авторов, разработанная модель отличается от известных аналогов тем, что способна перебрать все теоретически возможные структурные фазовые переходы, а также скромными требованиями к вычислительным ресурсам и высокой скоростью расчета.

SACADA включает структурные данные по представленным в ней соединениям (порядка 500). База данных основана на анализе опубликованных работ по аллотропам углерода, а также на топологических, геометрических и квантово-механических расчетах

самых авторов. SACADA может быть использована для идентификации структур углерода и для дизайна новых его аллотропов. В нее включены сведения как по известным аллотропам, так и по гипотетическим.

Один из авторов SACADA директор МНИЦТМ СамГТУ профессор В.А. Блатов комментирует: *«Наша топологическая модель твердофазных превращений дает возможность понять, как вещество из одного варианта строения переходит в другое, например, как графит преобразуется в алмаз. С ее помощью можно также прогнозировать строение новых веществ и материалов на основе любых неорганических соединений»*. А заведующий лабораторией синтеза новых кристаллических материалов МНИЦТМ СамГТУ Е.В. Александров отмечает: *«Есть определенный нюанс в поиске новых аллотропов углерода: непонятно, как их синтезировать. Несмотря на предсказание более 500 гипотетических аллотропов, их реальное количество на порядок меньше. Таким образом, новые аллотропы могут долго оставаться «на бумаге», пока химики не найдут подходящие условия синтеза. Важен фундаментальный вклад в виде обнаруженных закономерностей между структурными характеристиками и свойствами аллотропов»* [30].

Структурные формы углерода, как известные, так и гипотетические, сведены в базу SACADA и частично приведены в табл. 1.2, которая составлена на основании данных из Википедии [31].

Таблица 1.2. Аллотропы углерода

Степень гибридизации	Аллотропы	Примечания
sp^3	Алмаз	Модификации: алмаз (кубический) и алмаз (гексагональный) – лонсдейлит. Решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки: для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (...АВАВ...), где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему, для алмаза – трехслойная типа (...АВСАВС...), где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров. Алмаз в этом плане схож с α -графитом, только алмазная плоскость «гофрированная»

Таблица 1.2 (продолжение)

Степень гибридизации	Аллотропы	Примечания
sp^2	Графит	Модификации: α -графит (гексагональный P63/mmc) и β -графит (ромбоэдрический R(-3)m). Различаются упаковкой слоев: у α -графита – это АВАВ, а у β -графита – АВС АВС; межплоскостное расстояние 3,35 Å
	АА'-графит	Метастабильная форма графита; укладка графеновых плоскостей АА', где каждая графеновая плоскость отделена на 1/2 шестиугольника от зигзагообразной укладки АА или на 1/4 шестиугольника от кресла АВ; межплоскостное расстояние 3,53 Å
	Графен	Плоская одноатомная углеродная сетка
sp	Карбин (α - и β -)	Линейный цепочечный углерод
	Цикло[N] углероды	Циклический цепочечный углерод
Промежуточная sp^3/sp^2	Фуллерены	Представляют собой изогнутые (с положительной кривизной) молекулы различных размеров, имеют форму полой сферы, эллипсоида или трубки, полностью состоят из углерода
	Шварциты	Углеродные поверхности с отрицательной кривизной, первоначально предложенные для декорирования трехпериодических минимальных поверхностей атомами углерода
	Нанотрубки	Цилиндрические углеродные наноструктуры
Промежуточная sp^3/sp^2	Нанопочки	Одностенные нанотрубки с ковалентно связанными фуллеренами
Смешанная sp^3+sp^2+sp	Аморфный углерод	Химически активный углерод, не имеющий кристаллической структуры
	Стеклоуглерод	Твердый продукт карбонизации термореактивных отвержденных смол, сочетающий физико-химические характеристики графита (термостабильность, термостойкость, высокая электропроводность) и стекла (устойчивость к коррозии, высокая твердость)
	Активированный уголь	Очищенный водяным паром продукт пиролиза растительного сырья

Таблица 1.2 (окончание)

Степень гибридизации	Аллотропы	Примечания
Смешанная sp^3+sp^2+sp	Технический углерод (сажа)	Продукт пиролиза природного газа
	Графитированная сажа	Сажа, частично окристаллизованная пиролизом
	Древесный уголь	Продукт пиролиза древесины
	Ископаемые угли	Широкий набор природных углей
	Углеродное волокно	Продукт пиролиза синтетических волокон
	Углеродная нанопена	Сетка из нанотрубок и их кластеров
	Q-углерод	Разновидность аморфного углерода, потенциально обладающего набором уникальных свойств. Подтверждений его получения пока нет
	C_3 (циклопропатриен)	Гипотетическое соединение C_3 , циклический кумулен
	C_6 (бензотриин)	Гипотетическое соединение C_6 . Молекула представляет собой кольцо из шести атомов углерода, соединенных чередующимися тройными и одинарными связями
C_6 (призман C_8)	Полициклический изомер бензола C_6H_6 (бензол Ладенбурга). Атомы углерода образуют шестиатомную треугольную призму	
Смешанная sp^3+sp^2+sp	Геккелиты	Трехкоординированные сетки атомов углерода, образованные периодически расположенными пятиугольниками, шестиугольниками и семиугольниками. Они пока не синтезированы, но являются предметом значительного количества теоретических работ
	Металлический углерод	Гипотетический аллотроп углерода, имеющий структуру, основанную на сочетании шестиугольных элементов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Предполагается, что он будет обладать металлической проводимостью
	Пентаграфен	Гипотетический аллотроп углерода, полностью состоящий из углеродных пятиугольников

В табл. 1.2 приведена лишь небольшая часть реальных и гипотетических углеродных структур, но, тем не менее, понятно, что множество таких структур открыто.

1.3. Примеры необычных углеродных структур

Углеродные нанопочки (NanoBuds) – структурная форма углерода, в которой фуллерены («почки») ковалентно прикреплены к внешним боковым стенкам углеродных нанотрубок (рис. 1.8) [32].

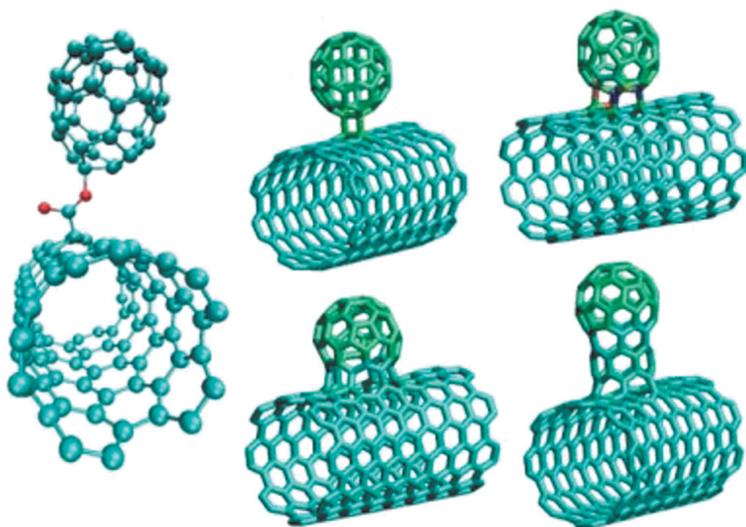


Рис. 1.8. Компьютерные модели нескольких стабильных структур нанопочек [32]

Некоторые исследователи считают такие структуры аллотропами. Однако, по мнению авторов работы [32], это «фуллерен-функционализованные SWNT», которые они назвали NanoBuds. Мы также считаем, что это химически модифицированные углеродные нанотрубки, к которым ковалентно привиты фуллерены, то есть *гибридный* материал, обладающий свойствами как фуллеренов, так и углеродных нанотрубок.

Шварциты представляют собой углеродные поверхности с отрицательной кривизной, первоначально предложенные для

декорирования трехпериодических минимальных поверхностей атомами углерода. Геометрическая топология структуры определяется наличием включений семиугольников и восьмиугольников в гексагональную сетку семиугольников и восьмиугольников, что приводит к изгибанию поверхности наружу, как седло, а не внутрь, как сфера, при наличии кольцевых дефектов в виде пятиугольников. Автор недавней работы [33] предполагает, что углерод в матрице цеолита ZTC может быть представлен именно шварцитом. Когда пары углеродсодержащих веществ вводятся в цеолит, они карбонизируются на стенках пор, создавая отрицательную кривизну. После термической обработки и растворения цеолита остается углерод в виде шварцита.

Углерод на основе карбидов — это семейство углеродных материалов с различной геометрией поверхности и упорядочением углерода, которые производятся путем селективного удаления металлов из предшественников карбидов металлов, таких как TiC, SiC и др. [34]. Этот синтез осуществляется с использованием обработки хлором, гидротермального синтеза или высокотемпературной селективной десорбции металлов в вакууме. В зависимости от метода синтеза, природы предшественника карбида и условий реакции можно получить несколько аллотропов углерода, включая эндоэдральные частицы, состоящие преимущественно из аморфного углерода, углеродные нанотрубки, эпитаксиальный графен, нанокристаллический алмаз, луковичный углерод и графитовые ленты. Эти структуры демонстрируют высокую пористость и удельную поверхность с легко регулируемым диаметром пор, что делает их перспективными материалами для накопления энергии в суперконденсаторах, в системах фильтрации воды и емкостного опреснения, а также для адсорбции и катализа.

Агрегированные алмазные наностержни (ADNR), или гипералмазы, представляют собой материал, который оказался самым твердым и менее сжимаемым из известных материалов. Модуль сжимаемости ADNR (не путать с прочностью на сжатие) — 491 гигапаскаль (ГПа), тогда как модуль традиционного алмаза — около 442 ГПа. Твердость гипералмаза может превышать 10 баллов по шкале твердости минералов Мооса. Он имеет нанокристалличе-

скую структуру и на 0,3% плотнее алмаза. ADNR также называют сверхтвердым фуллеритом (он получается при прессовании фуллерита) [35].

Углеродная нанолента Мёбиуса. Технологии создания топологических углеродных наноструктур значительно продвинули вперед синтетическую химию и материаловедение. Простые молекулярные нанокуглероды с ленточной топологией были впервые получены в 2017 г. Авторы работы [36] сообщили о первом химическом синтезе полипарафениленового кольца – ультракороткой углеродной нанотрубки.

Аналогичные углеродные нанопленки, но с закручиванием, то есть углеродные нанопленки Мёбиуса (MCNB), долгое время не были синтезированы из-за их высокой внутренней деформации. Расчеты энергий деформации показали, что большие MCNB синтетически более доступны [37]. На рис. 1.9а представлена компьютерная модель MCNB.

Разработка макроциклического предшественника с нечетным числом повторяющихся звеньев привела к успешному синтезу (14 стадий) с помощью Z-селективных реакций Виттига и реакций внутримолекулярного гомоприсоединения. ЯМР-спектроскопия и теоретические расчеты показывают, что закрученный фрагмент полосы Мёбиуса быстро перемещается вокруг молекулы MCNB в растворе (рис. 1.9б). Топологическая хиральность, обусловленная структурой Мёбиуса, была подтверждена экспериментально с помощью хирального ВЭЖХ-разделения и спектроскопии кругового дихроизма.

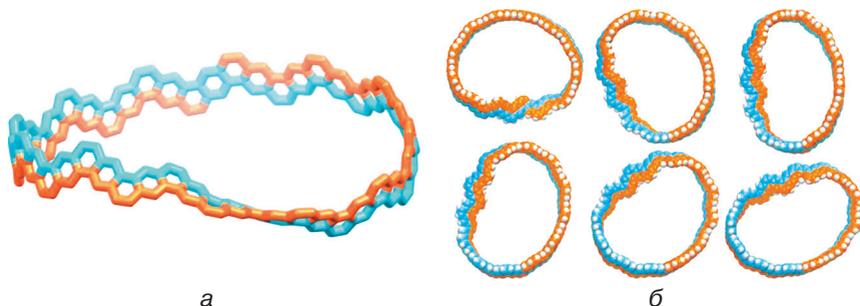


Рис. 1.9. Смоделированные изображения лент Мёбиуса [37]

Еще один способ изготовить углеродную наноленту разработал Ясутомо Сегава из Института молекулярных наук в Оказаки, Япония [37]. Он и его коллеги показали, что наноленты можно собирать по частям из набора более мелких молекулярных блоков посредством серии химических реакций.

1.4. Углеродные материалы

Углеродные вещества и материалы (УМ) чрезвычайно многообразны из-за уникальной особенности атома углерода связываться ковалентными связями в цепочки, плоские и трехмерные сетки, образуя различные аллотропные формы полимерного углерода. Они могут быть как природного (графит, алмаз), так и искусственного происхождения (фуллерены, нанотрубки, стеклоуглерод). Различают углеграфитовые материалы на основе природного или синтетического графита (конструкционные материалы, углеграфитовые ткани, пирографит, нитевидный графит) и углеродные материалы, к которым относят угли, технический углерод (сажа), кокс, стеклоуглерод [1]. В последние десятилетия созданы новые углеродные материалы: углерод-углеродные композиты, пористые углеродные материалы (сбунит, волокнистый углерод) [38]; углеродные наноструктуры (детонационный наноалмаз, углеродные нанотрубки, графен, углеродные нановолокна) [39].

Свойства УМ зависят от структуры углеродного остова (углеродной матрицы) [40] и химического состояния его поверхности [41, 43]. На поверхности любого УМ свободные валентности (или «оборванные» связи), образующиеся при разрыве ковалентных связей кристаллической решетки, насыщаются теми или иными функциональными группами (ФГ). В зависимости от структуры УМ количество этих связей разное, следовательно, различается и концентрация локализованных на них ФГ.

Так, в случае алмаза получить поверхность без функциональных групп практически невозможно. Даже при раскалывании кристалла алмаза в высоком вакууме только 1–1,5% поверхностных атомов углерода имеют неспаренный электрон [42–44]. Остальная часть оборванных связей рекомбинирует, что приводит к рекон-

струкции поверхности. В случае графита доля поверхностных атомов углерода, имеющих нескомпенсированные связи, невелика. Это атомы углерода, находящиеся на призматических гранях кристалла графита. Атомы углерода на базальных гранях кристалла образуют конденсированную ароматическую систему и не имеют свободных связей. В случае линейного цепочечного углерода – карбина – нескомпенсированные связи есть только на концах углеродной цепочки (по одной для полииновой и по две для кумуленовой) [17].

В последнее время пристальное внимание исследователей вызывают углеродные наноматериалы (УНМ). Этот постоянно нарастающий интерес обусловлен уникальными свойствами наночастиц и материалов, состоящих из них, поскольку свойства вещества в нанодисперсном состоянии разительно отличаются от свойств этого же вещества в массивном состоянии. В связи с усложнением задач, которые ставят перед собой современные наука и техника, назрел переход от микрообъектов к нанообъектам (синоним – ультрадисперсные объекты) [45]. Появились многочисленные методы получения и исследования физических и химических свойств наноматериалов. Большую долю среди последних составляют углеродные наноматериалы.

Детонационный наноалмаз (ДНА) представляет собой промышленно производимый наноматериал со средним размером первичных частиц 5 ± 1 нм [46–49].

Применение ДНА вызывает интерес исследователей в различных областях техники. Его используют как компонент электрохимических покрытий, в качестве присадок к моторным маслам и смазкам, добавок к полимерам и резинам, в пастах для финишного полирования, в пресс-инструментах, режущих инструментах по металлу, а также как сырье для получения новых композиционных и полупроводниковых материалов. Следует отметить важную особенность ДНА, которая существенно отличает его от многих других минеральных носителей: наличие на его поверхности широкого набора функциональных групп, которые связаны практически с каждым поверхностным атомом углерода, находящимся в состоянии sp^3 -гибридизации.

В последнее время интерес к применению ДНА все более смещается в область биологии и медицины. Благодаря ярко выраженной биологической активности и нетоксичности ДНА можно использовать в качестве сорбентов для биомолекул, в качестве биологических маркеров, носителей для направленного дозированного транспорта лекарственных веществ [50–55]. Определенные перспективы видятся в использовании наноалмазов как сорбентов для хроматографии и носителей катализаторов [46, 47, 56–60], биосенсоров [61].

Учет влияния управляющих факторов на процесс детонационного синтеза наноалмаза позволяет получать ДНА с заданными свойствами при использовании как индивидуальных, так и смесевых взрывчатых веществ [49]. ДНА могут быть получены в объемах, необходимых для их практического применения. Наноалмаз детонационного синтеза – один из немногих наноматериалов, производимых в нескольких научно-технических центрах России в масштабе нескольких тонн в год.

Графен – это одиночный плоский углеродный лист (2D-кристалл) [14, 15, 61–64]. Он очень прочен и гибок, хороший электрический проводник толщиной в один атомный слой, уникален тем, что способен проявлять свойства не только проводника, но и, в зависимости от химического состояния поверхности, полупроводника.

Графен был открыт сравнительно недавно (2004 г.). Вследствие обнадеживающих научно-технических перспектив он привлекает все больше и больше коммерческих структур по всему миру, в том числе и в России [65]. Многие инновационные компании срочно включают графен и продукты на его основе в свои стратегические планы.

К числу возможных сфер применения графена, этого сверхтонкого и невероятно прочного материала, относятся полупроводниковые устройства, гибкие сенсорные экраны, покрытия, композитные материалы, прозрачные проводящие слои, устройства для хранения энергии, сенсоры, биомедицина, фотоника, наноэлектроника и др. Многие эксперты считают, что графеновая

электроника способна конкурировать с кремниевыми технологиями и в будущем заменить их.

По отраслям конечных потенциальных пользователей рынок графена делится на электронику и телекоммуникации, биомедицину и здравоохранение, энергетику, аэрокосмическую и оборонную промышленность.

Углеродные нанотрубки (УНТ), одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ), рассматриваются как компоненты большого числа современных наукоемких материалов. Композиты с УНТ представляют интерес для создания автоэлектронных эмиттеров, носителей катализаторов и электрокатализаторов, электродов суперконденсаторов и литий-ионных источников тока, рабочих элементов транзисторов, сенсоров, биосенсоров, актюаторов (включая искусственные мышцы), солнечных батарей, радиозащитных, теплозащитных, антистатических и антифрикционных покрытий, молниезащитных панелей самолетов, демпфирующих устройств, люминесцентных экранов, светодиодов и иных оптоэлектронных приборов, тепловых стоков, сенсорных экранов, меняющих прозрачность окон, среды для выращивания нервных клеток и других биологических объектов и материалов, фильтров для агрессивных сред и ряда других применений [66–69].

УНТ, наряду с графеном, в настоящее время один из наиболее исследуемых наноматериалов. Существенно, что налажено опытно-промышленное производство УНТ. Так, компания OCSiAl [70–72] разработала и запустила первую промышленную технологию получения одностенных нанотрубок, основанную на исследованиях академика РАН М.Р. Предтеченского — научного руководителя компании OCSiAl. Уникальность этой технологии заключается в возможности ее масштабирования до крупных объемов производства, а также в невысокой цене синтезируемого материала. Существенно снизить стоимость нанотрубок удалось за счет принципиально новой идеи. Авторы работы [35] пишут: *«Вместо выращивания нанотрубок на подложке (в установке «Графетрон») были использованы наночастицы катализатора, летящие в углеводородном газе, например метане, разогретом свыше*



1000 градусов». На каждой наночастице растет нанотрубка, что позволяет получить материал Tuball с довольно хорошим выходом и высокого качества, но только в виде толстых жгутов, разделение которых на индивидуальные нанотрубки — особая технологическая задача, по трудоемкости сравнимая или даже превосходящая процесс производства самих трубок.

ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов, Россия) производит углеродный наноматериал «Таунит» нескольких марок, который представляет собой клубки спутанных пучков многостенных трубок (МУНТ) длиной более 2 мкм с наружным диаметром от 15 до 50 нм и внутренним диаметром 5–20 нм [73, 74].

Технологии получения и применения углеродных наноматериалов являются сегодня в мире одним из ключевых направлений современного материаловедения.

Список литературы к главе 1

1. Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е. Аллотропия углерода // Природа. — 2003. № 8. — С. 62–67.
2. Коршак В.В., Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., Усынбаев К. О синтезе и свойствах полиацетилена // Докл. АН СССР. 1961. — Т. 136. № 6. — С. 1342–1344.
3. Сладков А.М., Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П. Диплом на открытие № 107 // Бюлл. изобрет. — 1972. № 6.
4. Александров А.Ф., Гусева М.Б., Новиков Н.Д., Савченко Н.Ф., Стрелецкий О.А., Хвостов В.В., Якунин В.Г. Медико-биологические свойства линейно-цепочечного углерода // Новые углеродные наноматериалы: получение, исследование, перспективы применения. — М.: Наука, 2013. — С. 31–43.
5. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.C. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. — 1985. V. 318. — P. 162–163. doi: 10.1038/318162a0.
6. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. — 1991. V. 354. N 6348. — P. 56–58.

7. *Iijima S., Ichihashi T.* Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. — 1993. V. 363. — P. 603–605.
8. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. — 2004. V. 306. N 5696. — P. 666–669.
9. *Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова И.И.* Химия поверхности неорганических наночастиц. — М.: Техносфера, 2020. — С. 228–379.
10. *Georgakilas V., Perman J.A., Tucek J., Zboril R.* Broad Family of Carbon allotropes: Classification, Chemistry and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures // *Chem. Rev.* — 2015. V. 15. V. 11. — P. 4744–4822.
11. *Fron del K., Marvin W.B.* Lonsdale, a new hexagonal polymorph of diamond // *Nature*. — 1967. V. 214. N 5088. — P. 587–589.
12. *Bundy F.P., Kasper J.S.* Hexagonal diamond is a new form of carbon // *J. Chemical Physics*. — 1967. V. 46. N 9. — P. 3437–3446. doi: 10.1063/1.1841236.
13. *He H., Sekine T., Kobayashi T.* Direct transformation of a cubic diamond into a hexagonal diamond // *Letters on applied physics*. — 2002. V. 81. N 4. — P. 610–612. doi:10.1063/1.149507.
14. *Губин С.П., Ткачев С.В.* Графен и родственные наноформы углерода. — М.: URSS, 2019. — 112 с.
15. *Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.Дж., Федоров В.Е.* Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // *Усп. химии*. — 2011. Т. 80. № 8. — С. 784–804.
16. *Кулакова И.И., Лисичкин Г.В.* Химическое модифицирование графена // *Журнал общей химии*. — 2020. Т. 90. № 10. — С. 1601–1626. doi: 10.31857/S0044460X201001X57.
17. *Булычев Б.М., Удод И.А.* Линейный углерод (карбин): подходы к синтезу, идентификации структуры и интеркалированию // *Росс. хим. журнал*. — 1995. Т. 3. № 2. — С. 9–18.

18. Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф., Новиков Н.Д., Хвостов В.В., Флад П. Высокоориентированные пленки sp^1 -углерода // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. № 3. – С. 16–27.
19. Diederich F., Rubin Y., Knobler C.B., Whetten R.L., Schriver K.E., Houk K.N., Li Y. All-Carbon Molecules: Evidence for the Generation of Cyclo[18]carbon from a Stable Organic Precursor // Science. – 1989. V. 245. – P. 1088–1090.
20. Anderson H.L., Patrick C.W., Scriven L.M., Woltering S.L. A Short History of Cyclocarbons // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2021. V. 94. – P. 798–811. doi: 10.1246/bcsj.20200345.
21. Kozáková S., Alharzali N., Černušák I. Cyclo[n]carbons and catenanes from different perspectives: disentangling the molecular thread // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2023. V. 8. N 25(43). – P. 29386–29403. doi: 10.1039/d3cp03887d.
22. Haddon R.C. The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors // Phil. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A – Phys. Sci. Eng. – 1993. V. 343. – P. 53–62.
23. Hoffmann R., Kabanov A.A., Golov A.A., Proserpio D.M. Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. 55. – P. 10962–10976. German Edition: doi: 10.1002/anie.201600655.
24. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Классификация структурных разновидностей углерода // Физика твердого тела. – 2013. Т. 55. Вып. 8. – С. 1640–1650.
25. Fan Q., Yan L., Tripp M.W., Krejčí O., Dimosthenous S., Kachel S.R., Chen M., Foster A.S., Koert U., Liljeroth P., Gottfried J.M. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope // Science. – 2021. V. 372. N 6544. – P. 852–856. doi: 10.1126/science.abg4509.
26. Sleptsov V.V., Khots G.E., Gulina V.L., Antipov A.N., Rudenko A.P., Kulakova I.I. Influence of Deposition Conditions on Structure and Composition of α -C:H Films // Chem. Vap. Deposition. – 1998. V. 6. N 4. – P. 314–322.

27. *Golov A.A., Kabanov A.A., Proserpio D.M., Blatov V.A.* SACADA – the database of three periodic carbon allotropes // *Acta Cryst A.* – 2015. V. A71. – P. 356–356. doi: 10.1107/S205327331509468.
28. *Голов А.А., Кабанов А.А., Прозерпио Д.М., Блатов В.А.* SACADA (Samara carbon allotropes database). № свидетельства: RU 2017620431 публ. 17.04.2017.
29. <https://www.sacada.info>.
30. <https://xn--mlacy.xn--plai/news/uchastniki-injenerii-budushego-nashli-allotrop-kotorii-tverje-almaza1614956059>.
31. https://ru.abcdef.wiki/wiki/Allotropes_of_carbon.
32. *Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H., Brown D.P., Krashe-ninnikov A.V., Anisimov A.S., Queipo P., Moisala A., Gonzalez D., Lientschnig G., Hassanien A., Shandakov S., Lolli G., Resasco D.E., Choi M., Tomanek D., Kauppinen E.I.* A novel hybrid carbon material // *Nat. Nanotechnology.* – 2007. V. 2. N. – P. 156–161. doi: 10.1038/nnano.2007.37.
33. *Голов А.А.* Взаимосвязь сорбционных и геометрикотопологических кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных полимеров / автореферат дис. к.х.н. – Самара: ФГБОУ ВО Самарский национальный исследовательский университет, 2019. – 24 с.
34. *Presser W., Heon M., Gogotsi Y.* Carbide-derived carbon – from porous meshes to nanotubes and grapheme // *Prospective Functional Materials.* – 2011. V. 21. N 5. – P. 810–833. doi: 10.1002/adfm.201002094 (2011).
35. https://ru.wikiital.com/wiki/Diamante_aggregato_nanorod.
36. *Segawa Y., Yagi A., Itami K.* Chemical Synthesis of Cycloparaphenylenes // *Chemistry of Carbon Nanostructures* / Ed. by: *Müllen K., Feng X.* – Berlin, Boston: De Gruyter, 2017. Chapter 3. – 37 p. <https://doi.org/10.1515/9783110284645>.
37. *Segawa Y., Watanabe T., Yamanoue K., Kuwayama M., Watanabe K., Pirillo J., Hijikata Y., Itami K.* Synthesis of a Möbius carbon nanobelt // *Nature Synthesis.* – 2022. V. 1. – P. 535–541. <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00075-8>.

38. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Углеродные материалы семейства сибунит и некоторые методы регулирования их свойств // Химия твердого топлива. – 2014. № 6. – С. 26–32.
39. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K.S., Roche S., Boggild P., Borini S., Koppens F.H., Palermo V., Pugno N., Garrido J.A., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioja J., Marinelli C., Ryhänen T., Morpurgo A., Coleman J.N., Nicolosi V., Colombo L., Fert A., Garcia-Hernandez M., Bachtold A., Schneider G.F., Guinea F., Dekker C., Barbone M., Sun Z., Galiotis C., Grigorenko A.N., Konstantatos G., Kis A., Katsnelson M., Vandersypen L., Loiseau A., Morandi V., Neumaier D., Treossi E., Pellegrini V., Polini M., Tredicucci A., Williams G.M., Hong B.H., Ahn J.-H., Kim J.M., Zirath H., van Wees B.J., VanderZant H., Occhipinti L., DiMatteo A., Kinloch I.A., Seyller T., Quesnel E., Feng X., Teo K., Rupasinghe N., Hakonen P., Neil S.R.T., Tannock Q., Löfwander T., Kinare J. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale*. – 2015. V. N 7. – P. 4598–4810.
40. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. – 284 с.
41. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. Т. 46. № 4. – С. 621–628.
42. Sappok R., Boehm H.P. Chemie der oberfläche des diamanten – I. Benetzungswarmen, electronenspinresonanz und infrarotspektren der oberflächenhydride, -halogenide und -oxide // *Carbon*. – 1968. V. 6. № 3. – P. 283–295.
43. Sappok R., Boehm H.P. Chemie der oberflashe des diamanten-II. Bildung, eigenschaften und structur der oberflächenoxide // *Carbon*. – 1968. V. 6. № 5. – P. 573–588.
44. Tabor D. The physical aspect of the diamond surface // *Diamond Research*. – 1975. – P. 9–12.
45. Елисейев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.

46. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. — СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2011. — 536 с.
47. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения / Под ред.: А.Я. Вуля и О.А. Шендеровой. — СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 2016. — 384 с.
48. Detonation Nanodiamonds — Science and Applications / Eds: A. Ya. Vul, O.A. Shenderova. — Pan Stanford Publishing, 2014. — 332 с.
49. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И., Бочечка А.А., Ланчук Н.М., Мюллюмаки В., Веханен А. Новые аспекты в теории и практике детонационного синтеза, свойствах и применении наноалмазов // Успехи химии. — 2020. Т. 89. № 12. — С. 1428–1462.
50. Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine Medicine / Ed.: Dean Ho. — New York—Dordrecht—Heidelberg—London: Springer, 2010. — 294 p.
51. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications // Critical Rev. Sol. State Mater. — Sci. 2009. V. 34. № 1. — P. 18–76.
52. Бондарь В.С., Пузырь А.П., Пуртов К.В., Могильная О.А., Выдрякова Г.А., Тюлькова Н.А., Родичева Э.К., Медведева С.И., Дегерменджи А.Г., Гительзон И.И. Детонационный наноалмаз: создание новых материалов и технологий для выделения белков // Росс. нанотехнологии. — 2008. № 5–6. — С. 42–45.
53. El-Say K.M. Nanodiamond as a drug delivery system: Applications and prospective // J. App. Pharm. Sci. — 2011. V. 1. N. 6. — P. 29–39.
54. Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Детонационный наноалмаз — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ // Рос. хим. журн. — 2012. Т. 58. № 3–4. — С. 114–125.
55. Яковлев Р.Ю., Осипова А.С., Соломатин А.С., Кулакова И.И., Муравьева Г.П., Авраменко Н.В., Леонидов Н.Б., Лисичкин Г.В. Подход к унифицированию физико-химических свойств детонационных наноалмазов промышленного производства // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). — 2013. Т. 57. № 5. — С. 86–96.