

В.Н. ЗАХАРОВ, И.К. КУДРЯВЦЕВ, С.Ф. ДУНАЕВ, Л.А. АСЛАНОВ

КОВАЛЕНТНЫЕ ТРИАЗИНОВЫЕ КАРКАСЫ

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ, СВОЙСТВА

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

**В.Н. Захаров, И.К. Кудрявцев,
С.Ф. Дунаев, Л.А. Асланов**

**КОВАЛЕНТНЫЕ ТРИАЗИНОВЫЕ
КАРКАСЫ:
синтез, кристалличность, свойства**

Монография



МОСКВА – 2020

УДК 543.2

ББК 24.7

3-38

Данная работа поддержана грантом РФФИ 20-08-00097

Рецензенты:

О.А. Фёдорова – доктор химических наук, профессор ИНЭОС РАН;

Л.М. Кустов – доктор химических наук, профессор ИОХ РАН

Захаров В.Н., Кудрявцев И.К., Дунаев С.Ф., Асланов Л.А.

3-38 Ковалентные триазиновые каркасы: синтез, кристалличность, свойства : Монография / В.Н. Захаров, И.К. Кудрявцев, С.Ф. Дунаев, Л.А. Асланов. – Москва : МАКС Пресс, 2020. – 112 с.

ISBN 978-5-317-06454-9

<https://doi.org/10.29003/m1401.978-5-317-06454-9>

В монографии на основе детального анализа научной периодики за последние 5 лет (2015–2019) авторами исследована взаимозависимость кристалличности/аморфности, удельной площади поверхности и пористости в триазиновых полимерных каркасах (СТФ) в рамках учета термодинамического и кинетического контроля процессов получения данных полимеров. Для слоистых полимеров STF приводится множество примеров, подтверждающих известное правило, что структура и свойства материала с определенным составом зависят от способа и условий его синтеза.

Данная монография может быть полезна широкому кругу читателей и прежде всего студентам старших курсов, аспирантам, инженерам и научным работникам, специализирующимся в химическом синтезе, в современных нанотехнологиях на основе слоистых полимерных каркасов.

Ключевые слова: 2D полимеры, триазиновые ковалентные каркасы – STF, методы синтеза, термодинамический и кинетический контроль процесса, объемные и поверхностные свойства STF, адсорбция, фотокатализ, очистка сточных вод, медицинские и электротехнические приложения STF.

УДК 543.2

ББК 24.7

ISBN 978-5-317-06454-9

© Захаров В.Н., Кудрявцев И.К.,

Дунаев С.Ф., Асланов Л.А., 2020

© Оформление. ООО «МАКС Пресс», 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	5
2. Синтез.....	12
2.1. Синтез в расплаве ZnCl_2	12
2.1.1. Стандартный синтез из 1,4-дицианбензола	12
2.1.2. Синтез из 2,6-дицианопиридина.....	15
2.1.3. Синтез с фумаронитрилом	17
2.1.4. Синтез из разных дицианидов	17
2.2. Полимеризация динитрилов в трифторметансульфоновой кислоте	21
2.2.1. 1,4-дицианбензол	21
2.2.2. Прочие динитрилы.....	23
2.3. Конденсация аминов с альдегидами.....	25
2.3.1. Наноллисты с системой сопряженных связей.....	25
2.3.1.1. 2,4,6-трис (4- аминофенил)- триазин	25
2.3.1.2. Синтезы из иных прекурсоров триазина	29
2.3.2. Синтез полимеров без сопряженных связей.....	37
2.4. Синтез полимеров по реакции Фриделя–Крафтса	39
2.5. Прочие методы получения СТФ	43
2.6. Другие методы тримеризации нитрилов.....	48
3. Зависимость кристалличности, удельной поверхности, пористости СТФ от условий синтеза	52
3.1. СТФ, синтезированные в расплаве ZnCl_2	52
3.1.1. Стандартные условия	52
3.1.2. Разные температуры	55
3.1.3. Высокие температуры	60
3.2. СТФ с системой сопряженных связей.....	61
3.3. Полимеризация динитрилов в трифторметансульфоновой кислоте	62
3.3.1. Полимеризация 1,4-дицианбензола.....	63
3.3.2. Прочие динитрилы	64

3.4. Конденсация аминов с альдегидами.....	64
3.4.1. Каркасы с системой сопряженных связей	64
3.4.1.1. 2,4,6-трис (4-аминофенил)-триазин	64
3.4.1.2. Другие прекурсоры СТФ	66
3.4.2. Каркасы без системы сопряженных связей	68
3.5. Прочие методы получения СТФ.....	70
3.5.1. Конденсация Кновенагеля.....	70
3.5.2. Синтез из хлоридов и аминов или иминов	71
3.5.3. Реакция Сузеуки–Мияура	73
3.5.4. Реакция Фриделя–Крафтса.....	74
3.6. Кристалличность СТФ о термодинамическом и кинетическом контроле реакций	76
4. Применение СТФ	78
4.1. Сорбционные свойства триазиновых полимеров	78
4.1.1. Сорбция радиоактивного йода.....	78
4.1.2. Сорбция антибиотиков из воды.....	79
4.1.3. Сорбция фенолов и ПАВ из воды	79
4.1.4. Сорбция газов	80
4.2. Катализ.....	83
4.2.1. Фотокатализаторы	83
4.2.2. Другие каталитические свойства.....	88
4.3. Материалы для электродов	90
4.4. Мембраны	95
4.5. Медицинские приложения	96
4.6. Электротехнические применения	97
5. Выводы.....	99
Список литературы.....	102

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение способов получения и свойств 2D-нанолистов – одно из важнейших направлений развития современной химии, начиная с графена [1]. Полученные методом эксфолиации кристаллов [2] или химическим синтезом [3] 2D-нанокристаллы (нанолисты) в зависимости от их слоистости обладают разными свойствами [3], поэтому требуется разработка методов получения 2D-нанолистов с определенным количеством слоев.

2D-нанокристаллы одноатомной толщины (однослойные нанолисты), изгибаясь, легко деформируются, что приводит к утрате трансляционной симметрии, т.е. однослойные 2D-нанокристаллы скорее являются полимерами, чем кристаллами. Разнообразные, однослойные 2D-полимеры – реальная перспектива получения плоских структур одноатомной толщины – синтезируются в последнее десятилетие и получили название COF (covalent organic framework).

Имеется множество названий 2D-полимеров кроме вышеупомянутого и их аббревиатур, отражающих особенности их состава, строения и свойств. Например, CMP (conjugated microporous polymers), CPN (covalent polymer networks), CTF (covalent triazine frameworks), MOP (microporous organic polymers), PIM (polymers of intrinsic microporosity), PON (porous organic networks), PPN (porous polymer networks) и многие другие. Общепринятой номенклатуры в этой новой области знания пока не существует. Литература о полимерах, состоящих из нанолистов, огромна, поэтому мы ограничимся рассмотрением литературы за последние пять лет и только тех полимеров, которые содержат в своем составе триазиновые циклы [4–118]. Благодаря их присутствию полимеры приобретают гидрофильные свойства тем в большей мере, чем больше содержится в полимере триазиновых циклов. Во многих применениях полимеров гидрофильно-гидрофобный баланс является их важной характеристикой. С более полной информацией о разнообразных CTF можно ознакомиться по обзорным статьям [119–125].

В нашей монографии мы будем пользоваться аббревиатурой СТФ, принятой в международной литературе. При этом среди всех СТФ мы будем отличать СМР от полимеров без сопряженной системы связей между атомами в силу различия их свойств: электропроводностью обладают только полимеры с сопряженными химическими связями, а сорбенты могут иметь любую структуру химических связей.

Гидрофильно-гидрофобный баланс СТФ зависит не только от триазиновых циклов, но и от линкеров – фрагментов СТФ, соединяющих триазиновые циклы: углеводородные линкеры способствуют сдвигу свойств в сторону гидрофобности, а при наличии в линкере атомов азота или кислорода гидрофильность полимера увеличивается.

СТФ с системой сопряженных связей обладают преимущественно плоской структурой молекул, при наложении которых друг на друга возникает кристалличность вещества. Этот процесс весьма неоднозначен и его особенности обсуждаются ниже.

Одной из важнейших проблем, интересующих исследователей в последнее время, является определение факторов, определяющих образование и кристаллизацию различных каркасных структур из раствора. Несмотря на интенсивное исследование реакций осаждения, об их эволюции во времени известно крайне мало. И вопросы о том, какой тип контроля – термодинамический или кинетический – реализуется во время синтеза и насколько нуклеация в случае кристаллизации осадка следует классической или неклассической схеме нуклеации и роста, являются в настоящий момент одними из самых актуальных.

Существуют теоретические подходы, позволяющие исследовать возможные кинетические пути. В работе [126] развит общий подход исследования кинетических путей неравновесных систем с помощью интегралов по траекториям Фейнмана, который был применен к случаю генетического переключателя лямбда фага. Были рассмотрены динамические аспекты проблемы, в частности, возможности перехода между областями притяжения различных аттракторов и определены характерные времена таких переходов.

Была построена топология возможных путей. Этот общий подход применим к любым неравновесным системам, хотя реализация его весьма затруднительна.

Применительно к синтезу ковалентных органических каркасов вопросы термодинамического и кинетического контроля тоже обсуждаются [127–129] или постулируются [130]. Согласно [128] при термодинамическом контроле распределение продуктов реакции напрямую связано с их относительными стабильностями. При кинетическом контроле соотношение продуктов скоррелировано с относительными скоростями их образования, что непосредственно связано с относительной величиной энергий активации. В свою очередь, реализация типа контроля определяется условиями реакции. Высокие температуры, наличие катализаторов, преднамеренно длительное время реагирования прекурсоров и кристаллизации полученных веществ способствуют получению термодинамически равновесных продуктов, тогда как низкие температуры и преднамеренно краткие времена реакции и кристаллизации благоприятствуют кинетическому контролю. Конечно, чисто термодинамический и чисто кинетический контроль являются предельными случаями, в реальности, в зависимости от параметров, возможны различные их комбинации.

Взаимосвязь между параметрами, определяющими, какой контроль, кинетический или термодинамический, реализуется во время синтеза, открывает путь к многообразию результатов, получаемых при его осуществлении. Такими параметрами, например, могут служить температура, pH среды, концентрации реагентов, скорости и порядок смешения реагентов и т.д.

Всегда полагали, что традиционный органический синтез использует кинетически контролируемые реакции. В то же время в популярной на данный момент динамической комбинаторной химии (ДКХ) считается, что органические реакции являются термодинамически контролируемыми. Основой ДКХ является динамические комбинаторные библиотеки (ДКБ), т.е. такие реакционные среды, которые содержат прекурсоры и промежуточные, возникающие в процессе синтеза «строительные блоки», образующие в результате

взаимодействия между собой продукты реакции. Взаимодействие носит либо ковалентный характер, либо включает ряд специфических нековалентных взаимодействий. В процессе эволюции реакционная смесь движется в сторону термодинамического равновесия, соответствующего абсолютному минимуму энергии системы, но может попасть в кинетическую ловушку [129].

Кинетические ловушки химики используют в своей работе давно. Например, закалка высокотемпературной кристаллической модификации вещества в жидком азоте или воде издавна позволяла изучать высокотемпературные полиморфы при комнатной температуре и даже получать металлы в аморфном состоянии. В настоящее время представления о кинетическом контроле систематизируются и обогащаются новыми представлениями. Стало допускаться, что в органических ДКБ возможен кинетический контроль [128], как бы разделяя тем самым ДКБ на «классические» (только термодинамический контроль) и «неклассические» (возможен кинетический контроль). Во втором случае ситуация определяется взаимной величиной барьеров обратимых и необратимых реакций, скорость необратимых реакций существенно выше. В качестве примеров приводятся кинетическая необратимая фиксация с помощью кинетических ловушек (с выделением отдельных членов библиотеки), хиральное разделение (способ разделения энантиомеров в рацемической смеси), кинетическая самосортировка, саморепликация.

Уточнение концепций характерно не только для органической химии. Похожая ситуация наблюдается в синтезе металлоорганических каркасов (МОК). Классический синтез МОК подразумевает термодинамический контроль. Однако существуют примеры синтеза при кинетическом контроле [131]. Например, в случае координационной цепочки кадмия $[\text{Cd}(\text{bpy})(\text{bdc})]$ (bpy: 4,4'-бипиридин, bdc: бензолдикарбоксилат), могут быть синтезированы как взаимонепроникающие цепочки (низкие температуры и высокие концентрации – кинетический контроль), так и взаимопроникающие цепочки (высокие температуры, низкие концентрации – термодинамический контроль). В этом примере мы видим как способ различить продукты, полученные при различных видах контро-

ля, так и параметры, влияющие на то, какой вид контроля реализуется. Для случая гибридных каркасов, включающих как металлоорганические координационные полимеры, так и протяженные неорганические гибриды (системы, содержащие протяженные неорганические участки) было замечено, что эти каркасы при гидротермальных условиях синтеза являются результатом процессов, протекающих скорее при термодинамическом, чем кинетическом контроле [132].

Естественно возникает вопрос, существуют ли различия между каркасами, синтезированными при разных типах контроля. В работе [131] утверждается, что кинетическая сборка приводит к возникновению более крупных пор и менее плотных каркасов, а также к появлению реакционно-способных узлов, в которых отсутствуют коннекторы (металлоузлы, соединяющие линкеры) или линкеры (рис. 1).

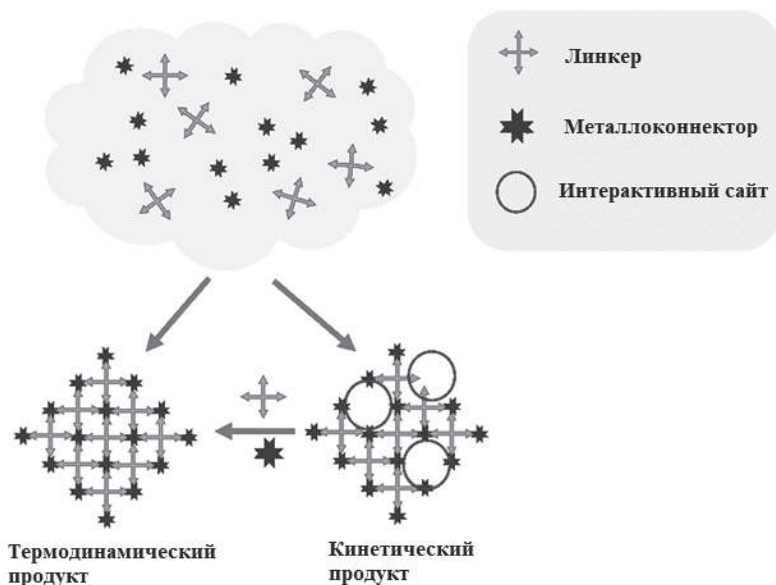


Рис. 1. Схематическое изображение кинетической и термодинамической сборки координационных полимеров [131]

Эти реакционно-способные поры могут взаимодействовать с гостевыми молекулами. Разработка способов контроля над путем реакции (термодинамическим или кинетическим) – это овладение контролем над составом и структурой материалов. Различие структур, полученных под кинетическим и термодинамическим контролем, иллюстрирует рис. 2.

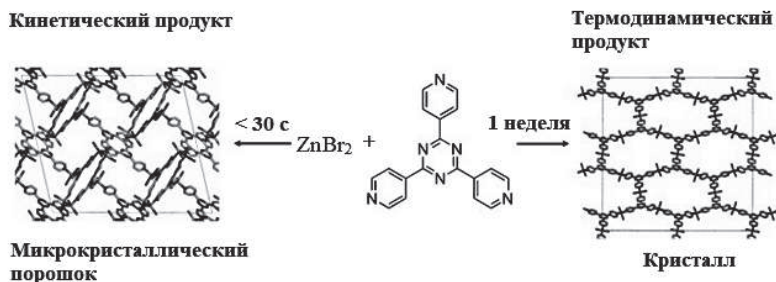


Рис. 2. Структура полимера, полученного при кинетическом и термодинамическом контроле реакции [133]

Для материалов кроме состава и строения молекул важное значение имеет кристалличность, а следовательно, механизм образования кристаллических структур из пересыщенного раствора. Обычно рассматривают следующую схему [134]: образовавшиеся из пересыщенного раствора зародыши эволюционируют согласно классической теории нуклеации и роста кристаллов до достижения ими мезоскопических размеров (порядка микрометров). При этом предполагалось, что необходимую информацию о реакциях осаждения можно получить из кристаллической структуры, размеров и морфологии конечных продуктов. Однако экспериментальные факты свидетельствуют о том, что классическая теория хорошо работает только при низких пересыщениях. При высоких же пересыщениях картина гораздо более сложная [135].

Самым известным, существенным и далеко не единственным недостатком классической теории кристаллообразования является несовпадение экспериментальных и теоретических данных о скоростях нуклеации на несколько порядков величины. Поэтому ныне

развивается так называемая неклассическая теория кристаллизации, объясняющая образование термодинамически стабильной (соответствующей минимуму свободной энергии) макроскопической фазы. Согласно неклассической теории кристаллизации пересыщенный раствор превращается в коллоид, содержащий аморфные частицы кристаллизующегося вещества. В этих аморфных частицах и происходит образование зародышей кристаллов. Неклассическая теория предполагает, что различные параметры порядка играют различные роли в процессе перехода, а сами переходы являются многоступенчатыми, включающими метастабильные стадии.

С учетом современных представлений в монографии рассматривается влияние условий синтеза на кристалличность, пористость, величину удельной поверхности и свойства СТФ различных составов наряду с анализом возможности термодинамического и кинетического контроля реакций.

2. СИНТЕЗ

2.1. СИНТЕЗ В РАСПЛАВЕ ZnCl_2

Полимеры, молекулы которых пронизаны системой сопряженных связей, потенциально должны быть плоскими и могут обладать электропроводностью.

2.1.1. Стандартный синтез из 1,4-дицианбензола

Самым распространенным методом синтеза плоских полимерных молекул, содержащих триазиновые циклы, является полимеризация дицианидов в расплаве безводного хлорида цинка, причем среди исходных дицианидов преобладает 1,4-дицианбензол. Получающийся полимер часто обозначается в литературе СТФ-1. Схематическая структурная формула СТФ-1 приведена на рис. 3.

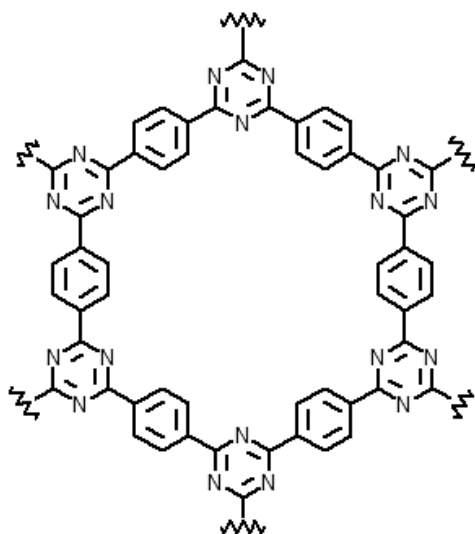


Рис. 3. Фрагмент структурной формулы СТФ-1

Обычно смесь безводных дихлорида цинка и 1,4-дицианбензола (или другого дицианового соединения) в соотношении $\text{ZnCl}_2 : 1,4\text{-дицианбензол} = 5 : 1$ готовится в сухой камере, чтобы избежать влаги в воздухе, запаивается в кварцевую или стеклянную ампулу и нагревается при 400°C в течение 40 часов. После охлаждения ампула вскрывается, смесь продуктов растирается в порошок в ступке или шаровой мельнице. Порошок отмывается от хлорида цинка разбавленной соляной кислотой, промывается водой, органическими растворителями и сушится в вакууме при повышенной температуре. Получается черное вещество с выходом от 75 до 95% [4].

Неоднократно отмечалось, что в этих условиях получающийся полимер, в том числе STF-1, частично обугливается [5]. Это подтверждается завышенным содержанием углерода по результатам CHN-элементного анализа STF-1: атомное соотношение C/N, теоретически равное 4, достигает 6 и даже превышает это соотношение [6, 7]. При повышении температуры синтеза до 600°C атомное соотношение C/N достигает почти 9 [7]. Несмотря на ничтожное содержание цинка в полимере, сумма масс углерода, азота и водорода, определяемая в результате анализа, меньше массы навески приблизительно на 10%, что обычно относят к массовой доле кислорода, т.е. полимер в результате синтеза не только обугливается, но и, по-видимому, окисляется, несмотря на изолированность от атмосферы.

В ряде случаев содержание углерода в STF-1 по результатам CHN-элементного анализа существенно не достигает расчетных 75,0% [8, 9]. Однако анализ химического состава поверхности с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывает атомное соотношение $\text{C/N} = 10$ [9]. Это означает, что обугливание STF-1 начинается с поверхности.

Микропористый черный полимер STF-1 по существу неактивен в качестве фотокатализатора для выделения водорода из воды. Для получения фотоактивного полимера синтез ведут при 300°C в течение более длительного времени реакции – до 150 часов и более. Низкая температура реакции в значительной степе-

ни предотвращает обугливание и, таким образом, приводит к отношению углерода к азоту по массе, близкому к теоретическому значению 3,43. Обнаружена зависимость фотокаталитической активности STF-1 от степени полимеризации, что свидетельствует о значительной роли непрореагировавших нитрильных фрагментов в фотокаталитическом процессе. Если STF-1 синтезируется с избытком хлорида цинка, (молярное соотношение ZnCl_2 : 1,4-дицианбензол = 41 : 1), то повышается кристалличность, уменьшается удельная площадь поверхности, уменьшается гидрофобность и остается большее количество концевых нитрильных групп. Было установлено, что все это способствует существенному улучшению фотокаталитической активности по сравнению с полимером, полученным в смеси с соотношением ZnCl_2 : 1,4-дицианбензол = 1 : 1. Поскольку наблюдаемое улучшение активности, по-видимому, коррелирует с увеличением количества нитрильных фрагментов и упорядочением наложения слоев полимера друг на друга, авторы полагают, что, контролируя процесс полимеризации, можно значительно улучшить кинетику переноса заряда, которая до сих пор была лимитирующим фактором в органических фотокатализаторах [10].

Синтез STF-1 был выполнен при молярном соотношении ZnCl_2 : 1,4-дицианбензол = 100 : 1 при 400 °С в течение 20 часов и дополнительно 20 часов при 500 °С. Полимер состоял из наноллистов толщиной 3–20 нм (от 9 до 60 слоев), был плохо закристаллизован, но имел удельную площадь поверхности $537 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и объем микропор около $0,45 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Такие микропористые углеродистые полимерные наноллисты демонстрируют превосходную сорбцию газов [11].

Состав STF-1 характеризуется атомным соотношением $\text{C} : \text{N} = 4 : 1$. Содержание азота в полимере можно увеличить до $\text{C} : \text{N} = 3 : 1$, если в качестве исходного вещества использовать 1,3,5-трицианбензол [12]. Для данного случая фрагмент структуры полимера приведен на рис. 4.

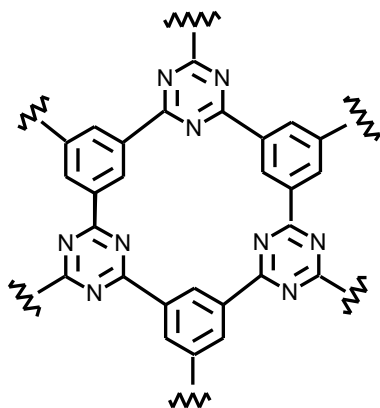


Рис. 4. Фрагмент структуры полимера, полученного из 1,3,5-трицианбензола [12]

2.1.2. Синтез из 2,6-дицианопиридина

Синтез полимера ведется [13, 14, 15] при 400 °С в течение 40 часов (все отклонения от деталей общей методики не принципиальны) в запаянной ампуле, и все последующие операции не отличаются от синтезов, описанных в предыдущем разделе. Структурная формула фрагмента одного слоя полимера, синтезированного из 2,6-дицианопиридина, приведена на рис. 5. На самом деле, молекулярная структура может быть не так проста и регулярна, как тот фрагмент, который представлен на рис. 5, где три макроцикла, состоящие из чередующихся трех триазиновых и трех пиридиновых колец, соединены тремя пиридиновыми циклами с образованием макроцикла, содержащего 6 триазиновых и шесть пиридиновых колец. В реальности поворот связующего пиридинового кольца на 180° вокруг связи С-С с триазиновым циклом нарушает эту структуру, и это ведет к тому, что кристаллическим такой полимер никогда не получается из-за отсутствия трансляционной симметрии внутри слоя. В работах [15, 16] были зафиксированы очень широкие пики на углах отражения около 26°, что соответствует расстоянию между слоями полимера в стопке нанолита около 3,4 Å. В других статьях [13, 14] не сообщается даже этого.

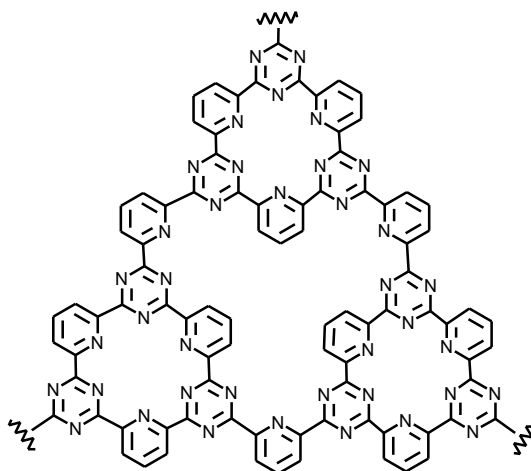


Рис. 5. Фрагмент структурной формулы одного слоя полимера, синтезированного из 2,6-дицианопиридина

По той же причине отсутствует кристалличность у полимера, получаемого из 1,3-дицианбензола [17]. На рис. 6 показано, что размеры макроциклов могут быть разными, что ведет к отсутствию трансляционной симметрии внутри слоя. С увеличением времени синтеза из-за обугливания уменьшаются содержание азота в полимере, удельная поверхность и пористость препарата [18].

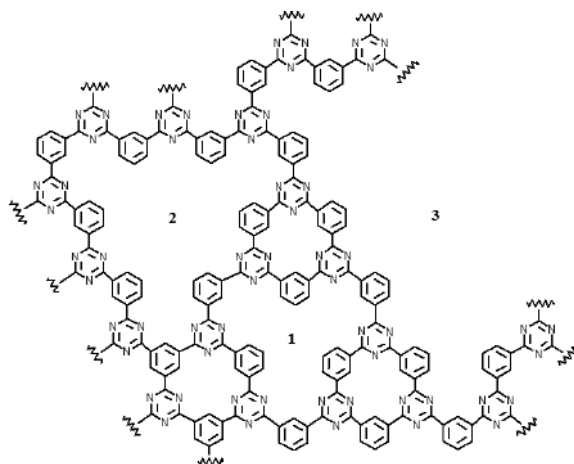


Рис. 6. Различие размеров макроциклов в полимере 1,3-дицианбензола: макроцикл (1) самый малый в указанном фрагменте слоя, цикл (2) больше, а незавершенный цикл (3) – самый большой [18]

2.1.3. Синтез с фумаронитрилом

Смесь фумаронитрила и ZnCl_2 в соотношении 1 : 2 нагревалась в запаянной ампуле 40 час. при температурах 350, 400 и 500 °С [19, 20]. Получался полимер, фрагмент структурной формулы которого приведен на рис. 7. Продукты получались рентгеноаморфными, несмотря на систему сопряженных связей по всей молекуле полимера.

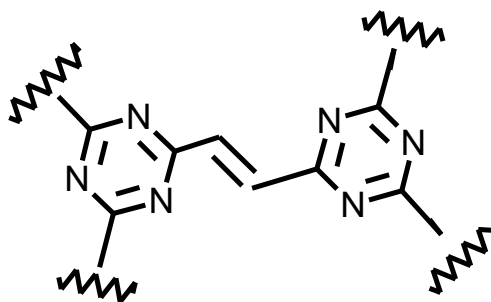


Рис. 7. Фрагмент структуры СТФ, получаемый через фумаронитрил [19, 20]

2.1.4. Синтез из разных дицианидов

Полимеризация тетрафтортерефталонитрила [21] в расплавленном ZnCl_2 при 400 °С в запаянной ампуле приводит к продукту, который после промывания и сушки содержит заметное количество фтора и демонстрирует каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления углекислого газа до метана. Если до промывки и сушки препарат, не охлаждая, дополнительно прокалить при температурах 700 и 900 °С в течение 2 ч, то получатся порошки, не содержащие фтора, но и не способные превратить углекислый газ в метан, несмотря на большую удельную поверхность препарата и его большую способность сорбировать углекислый газ.

Синтез нанолентов из 5,5'-дициано-2,2'-дипиридина в расплаве ZnCl_2 в течение 48 ч при $400\text{ }^\circ\text{C}$ [22, 23] дает полимер (рис. 8), в котором 2,2'-дипиридиновый фрагмент образует хелатные комплексы с ионами переходных металлов, обладающими каталитическими свойствами, т.е. полимер оказывается той подложкой, которая превращает соль переходного металла в гетерогенный катализатор с большой удельной поверхностью.

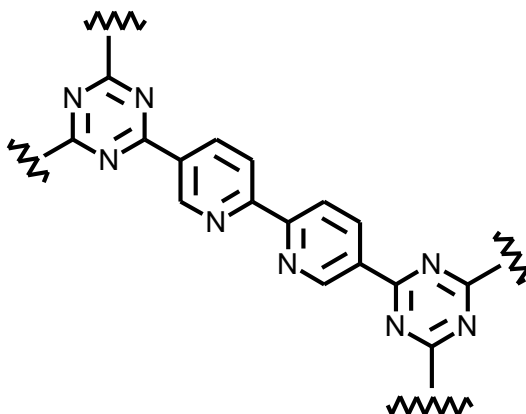


Рис. 8. Фрагмент структуры CTF, полученного в [22, 23]

Описан синтез CTF в расплаве ZnCl_2 , исходя из 1,4-дициано-нафталина [20]. Условия синтеза практически совпадают с теми, что изложены выше. Получается рентгеноаморфный порошок.

В ряде синтезов использовались исходные динитрилы [24, 25, 26, 27, 28, 29] более сложного состава, чем рассмотренные выше, однако условия синтеза в расплаве ZnCl_2 были стандартными. Все CTF оказались аморфными.

Иногда синтез CTF осуществлялся ради получения углерода, допированного азотом, посредством обугливания CTF. Такой углерод необходим для изготовления электродов. Так как обугливание полимеров ведется при температурах около $900\text{ }^\circ\text{C}$, то и синтез CTF ведут при повышенных температурах. Например, в работе [30] смесь расплава ZnCl_2 и 4,4'-дицианобифенила нагревалась при

700 °С в течение 24 часов. В другом случае [31] температуру синтеза 600 °С выбирали ради увеличения удельной поверхности получаемого препарата, мирясь с частичным обугливанием полимера. Наконец, высокой пористости препарата добиваются, намеренно делая полимерный нанолист иррегулярным и смешивая для этого разные динитрилы, например, 2,6-дицианопиридин и 4,4'-дицианобифенил [32], не меняя стандартных условий синтеза. Естественно, во всех таких случаях препараты получаются аморфными.

Повышенная пористость СТФ достигается в тех случаях, когда преднамеренно отказываются от системы сопряженных связей в нанолисте полимера. Например, *транс*-3-гексендинитрил полимеризовался в расплаве ZnCl_2 при температурах 400 и 500 °С и разных соотношениях динитрил : ZnCl_2 в течение 48 часов [33]. Получался аморфный материал, фрагмент нанолита которого в идеализированном виде представлен на рис. 9. Идеализация структуры полимера заключается в том, что шестичленный цикл может и не замыкаться из-за нарушенной системы сопряженных связей.

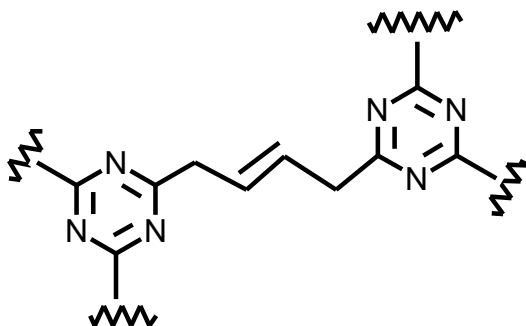


Рис. 9. Фрагмент нанолита СТФ, полученного из *транс*-3-гексендинитрила

Заведомо неплоская структура, а следовательно, высокая пористость полимера, должна была получиться при использовании такого исходного вещества как 1,3,5,7-тетрацианоадамантан (ТЦА) [5]. Обнаружилось, что при соотношении масс ZnCl_2 / ТЦА 2, 3 и 5 препараты обугливались. Образцы с соотношениями

ZnCl_2 / ТЦА 0,5 и 1 имели величины удельных поверхностей 760 и 870 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ соответственно.

При использовании дицианового производного основания Трогера (ДОТ) в качестве вещества, исходного для синтеза СТФ, максимальные удельная поверхность и пористость образца получались в стандартных условиях синтеза (40 ч при 400 °С и соотношении ZnCl_2 : ДОТ = 5 : 1) [34]. Фрагмент структуры полученного полимера изображен на рис. 10.

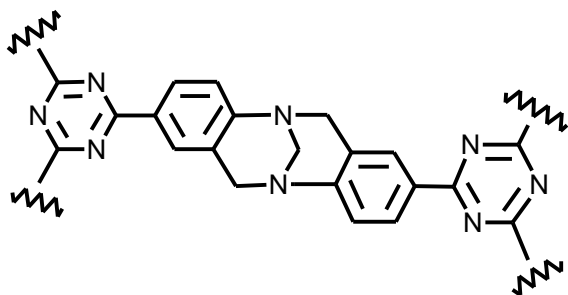


Рис. 10. Фрагмент структуры СТФ, содержащий основание Трогера [34]

Высокая пористость аморфных СТФ (рис. 11) была получена при использовании нитрилов *трис*-дифениламина и ему подобных

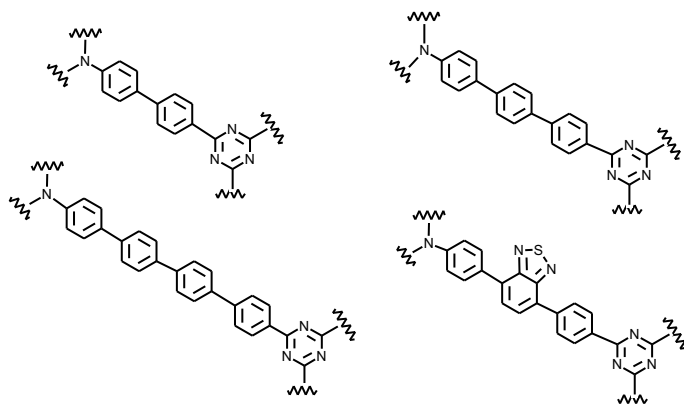


Рис. 11. Фрагменты различных СТФ, полученных из нитрилов *трис*-дифениламина и ему подобных исходных веществ [35]

исходных веществ [35], так как при наличии аминного фрагмента в молекуле полимера существование системы сопряженных связей невозможно.

Безводное треххлористое железо было использовано [36] в качестве катализатора полимеризации нитрилов вместо ZnCl_2 . Одновременно FeCl_3 служило прекурсором получения другого катализатора, содержавшего связи Fe-N, служившие, по мнению авторов, центрами каталитического восстановления кислорода из воды. Для защиты этих связей в смесь одного из нитрилов (1,4-дицианбензола, 4,4'-дицианобифенила и др.) и FeCl_3 добавлялась сера. В запаянной под вакуумом ампуле смесь выдерживалась в расплавленном состоянии 40 ч и охлаждалась.

2.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИНИТРИЛОВ В ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

Этим способом были синтезированы наноллисты с системой сопряженных связей (за единственным исключением).

2.2.1. 1,4-дицианбензол

10 мл трифторметансульфоновой кислоты (TfOH) добавляли [37] по каплям к терефталонитрилу (1,28 г) при 0°C . Вязкий красный раствор перемешивали при комнатной температуре. Твердое вещество, образовавшееся в течение 3 дней, промывали хлороформом (2×20 мл) и аммиаком (3×50 мл), а затем редиспергировали в растворе аммиака (50 мл) при комнатной температуре в течение ночи. После центрифугирования и промывки избытком дистиллированной воды и метанола, полученный материал очищали экстракцией Сокслета с использованием метанола и дихлорметана. Вещество сушили в вакууме при 80°C в течение 12 ч, получая STF-T1 в виде легкого желтого порошка с выходом 78%. Элементный анализ рассчитан (%) для $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N})_n$: C 74,99, H 3,15, N 21,86; найдено: C 59,97, H 4,53, N 16,44. Вещество получилось с признаками едва

заметной кристалличности (по рентгендифракционным данным) и с удивительно малой удельной поверхностью $19 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Последовательность операций может быть и противоположной [38]: 1,4-дицианбензол растворяются в TfOH при 0°C в азотной атмосфере. Вязкий раствор перемешивается 1,5 ч, нагревается при 100°C 20 минут, после чего твердый остаток многократно промывается и сушится.

Иногда [39] придается особое значение полимеризации 1,4-дицианбензола на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей: дихлорметана, с растворенным 1,4-дицианбензолом, и трифторметилсульфоновой кислоты, являющейся катализатором реакции полимеризации.

Раствор 1,4-дицианбензола в дихлорметане по каплям добавлялся к нагретой до 100°C трифторметилсульфоновой кислоте при постоянном перемешивании в колбе с обратным холодильником. Выход полимера – 68%. Рентгеновская дифракция свидетельствует о плохой закристаллизованности всего вещества в целом, однако с помощью электронной микроскопии можно выделить отдельную область, обладающую отчетливой электронной дифракцией, свидетельствующей о гексагональной кристаллической упаковке слоев полимера. Слоистая морфология СТФ отчетливо видна на снимке сканирующей электронной микроскопии (рис. 12).

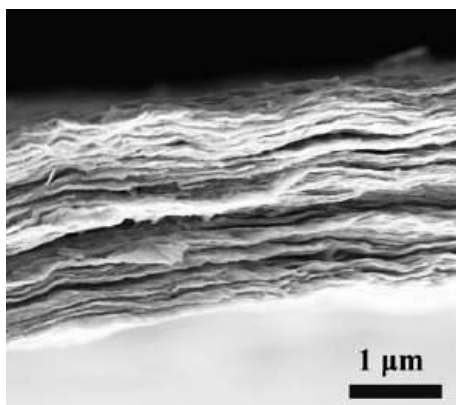


Рис. 12. Сканирующая электронная микроскопия: слоистая морфология СТФ [39]

2.2.2. Прочие динитрилы

Был синтезирован [40] ряд СТФ с флуореновыми спейсерами между триазиновыми циклами (рис. 13) с использованием катализируемых при комнатной температуре трифторметансульфоновой кислотой реакций циклотримеризации нитрилов.

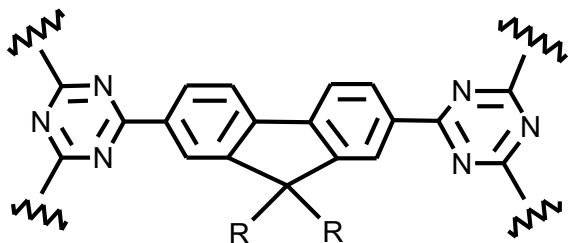


Рис. 13. Фрагмент СТФ с флуореновыми спейсерами
(R = H, Et, n-Bu)

Еще один вариант синтеза СТФ описан в работе [41]. 5 мл CHCl_3 загружали в предварительно высушенную двугорлую круглодонную колбу в атмосфере N_2 и затем трифторметансульфоновую кислоту (1,2 г, 8 ммоль) добавляли при 0°C . Раствор [1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбонитрила (0,408 г, 2 ммоль) в 20 мл CHCl_3 добавляли в раствор TfOH по каплям в течение 30 с. Смесь перемешивали при 0°C в течение еще 2 часов и затем оставляли на ночь при комнатной температуре. Раствор покраснел, и образовался твердый осадок. Затем смесь выливали в 40 мл воды, содержавшей 2 мл раствора аммиака, и перемешивали в течение 2 часов. Осадки отфильтровывали и последовательно промывали водой, этанолом, ацетоном и хлороформом. СТФ были получены в виде светло-желтого твердого вещества.

Полимеризация может проходить в твердом состоянии в парах трифторметилсульфоновой кислоты при 100°C [42,43]. Каждый из трех динитрилов – 2,5-дицианотиофен (ТСП-Th), 4,4'-(тиофен-2,5-диил)дибензонитрил (ТСП-Th-Ph) или 5-(4-цианофенил)тиофен-2-карбонитрил (asy-ТСП) диспергировался в тетрагидрофуране

вместе с наночастицами SiO_2 , и растворитель удалялся. Остатки TfOH отмывались от получившегося продукта, из которого затем удалялся SiO_2 с помощью 4М водного раствора NH_4HF_2 , после чего полимер желтого цвета промывался и сушился. Удельная поверхность любого из трех аморфных полимеров была незначительной и не превышала $78 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Оптическая ширина запрещенной зоны составляла 2,48 эВ для ТСП-Th, 2,42 эВ для ТСП-Th-Ph и 2,30 эВ для асу-ТСП, т.е. все три полимера были полупроводниками и могли быть фотокатализаторами.

Исходя из тетра(4-цианофенил)этилена и его производных в присутствии TfOH получают аморфные полимеры [44, 45], в которых был обнаружен любопытный факт, выявленный по результатам элементного анализа: СТФ содержит три молекулы воды на одну формульную единицу мономера [45], что было подтверждено титрованием по Фишеру.

Единственный СТФ без системы сопряженных связей получен в TfOH в работе [46], и фрагмент его структурной формулы приведен на рис. 14. Удивительно, но в отсутствие системы сопряженных связей порошковая рентгенограмма имела два острых пика при 5° и 27° , которые могут соответствовать отражениям от плоскостей (100) и (001) примитивной гексагональной ячейки, причем удивляет не столько их присутствие на рентгенограмме сколько острота их профилей.

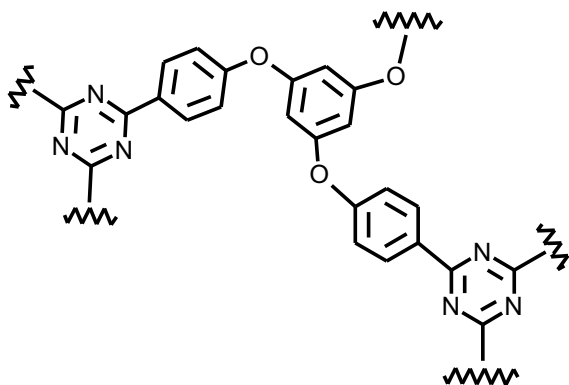


Рис. 14. Фрагмент структурной формулы СТФ [46]

Аморфная непористая полимерная сетка может быть превращена [47] в упорядоченный микропористый ковалентный органический каркас в ионотермических условиях, а именно: аморфный полимер получали тримеризацией карбонитрильных мономеров с использованием сильных кислот Бренстеда, например, TfOH, а на втором этапе полимерная сеть превращалась в пористый ковалентный триазиновый каркас в ионотермических условиях, т.е. в расплавленном хлориде цинка. Этот двухстадийный процесс в значительной степени облегчает синтез STF, поскольку применение полимерного предшественника позволяет избежать преждевременного испарения легколетучих органических прекурсоров при высоких температурах ионотермического процесса, и, следовательно, не нужно использовать вакуумированные ампулы из герметичного кварца, что делает синтез STF проще, безопаснее и масштабируемым. Полученные STF использовались для сорбции газов, например N₂.

2.3. КОНДЕНСАЦИЯ АМИНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

2.3.1. Нанолисты с системой сопряженных связей

2.3.1.1. 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-триазин

Самым распространенным прекурсором в этом методе синтеза является 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазин. Так в работе [48] этот прекурсор и 2,5-дигидроксibenзол-1,4-дикарбоксальдегид вместе со смесью растворителей (уксусной кислотой, 1,4-диоксаном и мезитиленом) помещались в эвакуированную ампулу и нагревались 3 суток при 120 °C. После промывки и сушки продукта определяли выход реакции (43%) и химический состав STF: вычислено/найдено: C 72,12/58,07, H 3,85/3,47, N 15,29/13,79. Этот продукт получил обозначение TAT-DHBD. Вместо 2,5-дигидроксibenзол-1,4-дикарбоксальдегида использовался также 1,3,5-триформилфлороглуцинол, дававший STF с тем же выходом. Продукт получил обозначение TAT-TFP (см. ниже).

Упорядоченный пористый органический полимер был синтезирован [49] посредством реакции конденсации 2,4,6-*трис*-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина (ТАРТ) и терефталальдегида (рис. 15). В типичной реакции 709 мг (2 ммоль) ТАРТ и 402 мг (3 ммоль) терефталальдегида помещали в двугорлую круглодонную колбу с обратным холодильником в атмосфере N_2 , добавляли 15 мл безводного ДМФА и смесь кипятили в течение 12 ч. Затем твердый продукт отфильтровывали, промывали ДМФА и этанолом для удаления любого исходного соединения. Далее полимер очищали в течение 48 часов экстракцией Сокслета, используя метанол. Выход составил 83,72 масс. %.

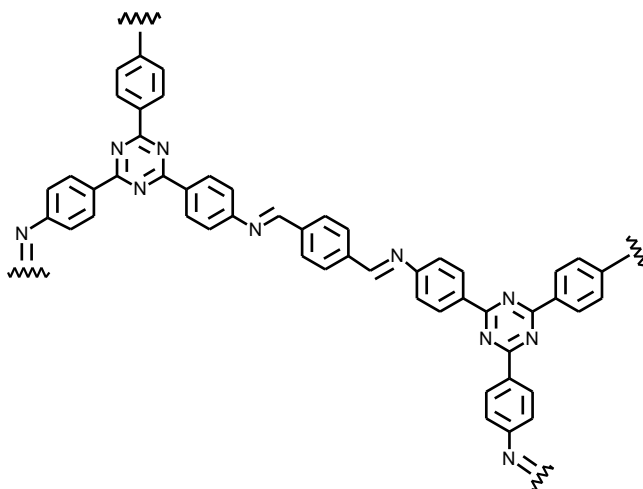


Рис. 15. Фрагмент структуры пористого органического полимера

Пористые иминно-связанные каркасы были получены [50] конденсацией 2,4,6-*трис*-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина с 9,10-антрацендикарбоксальдегидом (1 и 1₂) и с 4,4',4'',4'''-метантетракисбензальдегидом (2) при температурах 25, 50, 70, 100, 180 °C в течение суток при каждой температуре. Существенная роль растворителя для получения пористых структур выражена в том, что даже после оптимизации синтеза были получены микропористые каркасы только с ДМСО (1 и 2), тогда как ДМФА (1₂) и другие растворители привели к непористым системам. Следует отметить, что система сопряженных связей имеет место только в 1 и в 1₂.

В случае 2 сопряжение нарушается (см. рис. 16). Аморфная природа всех трех иминно-связанных полимерных сетей доказывается данными рентгеновской дифракции.

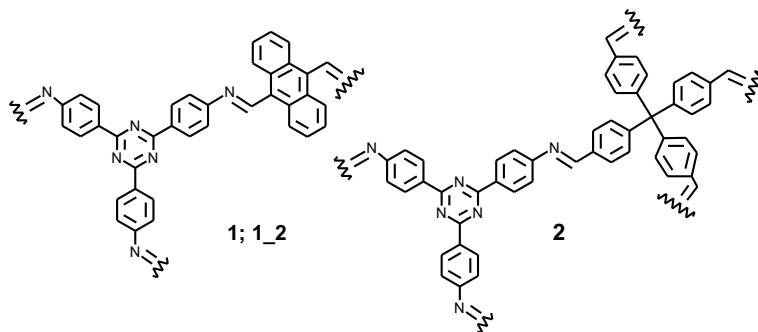


Рис. 16. Фрагменты структур иминно-связанных полимерных сетей (цифровые обозначения см. в тексте)

Ряд микропористых каркасов 1,3,5-триази́на получены реакцией аминов с ангидридами карбоновых кислот [51] (фрагмент каркаса см. рис. 17).

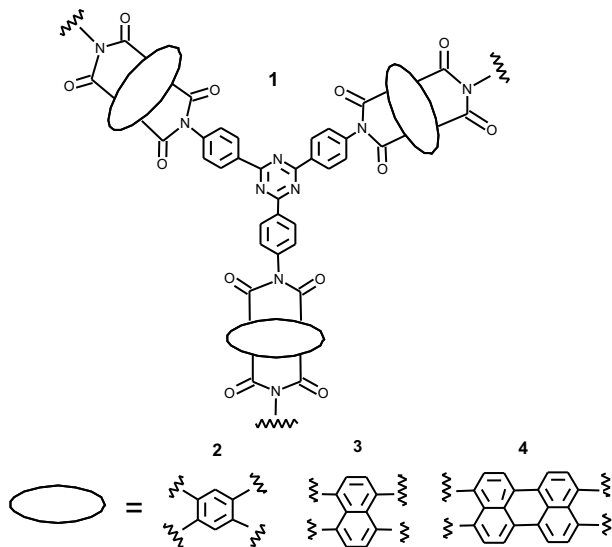


Рис. 17. Фрагмент триазинового каркаса (1) и структурные формулы линкеров (2, 3, 4) в реакции аминов с ангидридами карбоновых кислот [51]

Смесь прекурсоров и большого избытка ZnCl_2 (молярное соотношение ZnCl_2 : прекурсоры = 10 : 1) нагревали в кварцевой трубке, которую после загрузки реагентов вакуумировали и быстро герметизировали. Предельными температурами нагревания трех разных образцов были 400, 500 и 600 °С. После отмывания хлорида цинка оставался аморфный черный порошок. Типичные индивидуальные выходы превышали 90%.

Новый кристаллический пористый полимер (рис. 18) синтезирован [52] при использовании 2,4,6-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина и 2,3-дигидрокситерефталальдегида.

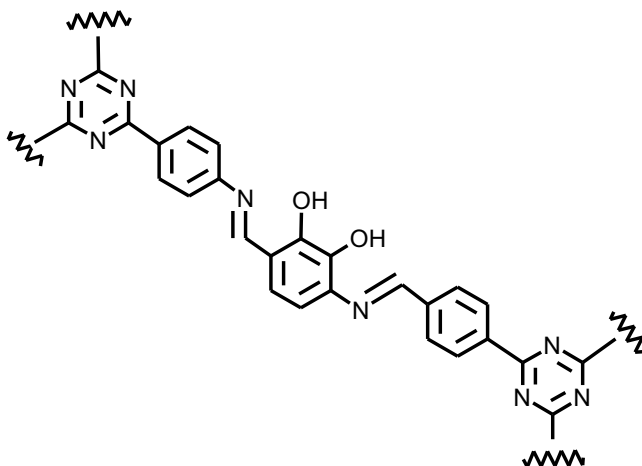


Рис. 18. Фрагмент кристаллического пористого полимера

В кипящем сухом диметилформамиде синтезирован [53] ковалентный органический каркас с использованием реакции конденсации 2,4,6-трис-(4-аминофенил)триазина и 1,3,5-триформилфлороглуцинола посредством нагревания в течение 12 часов. Фрагмент полученного каркаса приведен на рис. 19. Этот полимер, выделенный после очистки экстракцией в аппарате Сокслета с использованием метанола в качестве растворителя в течение 48 часов, сочетает относительно высокую кристалличность с заметной площадью поверхности ($609 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и объемом пор ($0,351 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$), что встречается нечасто.

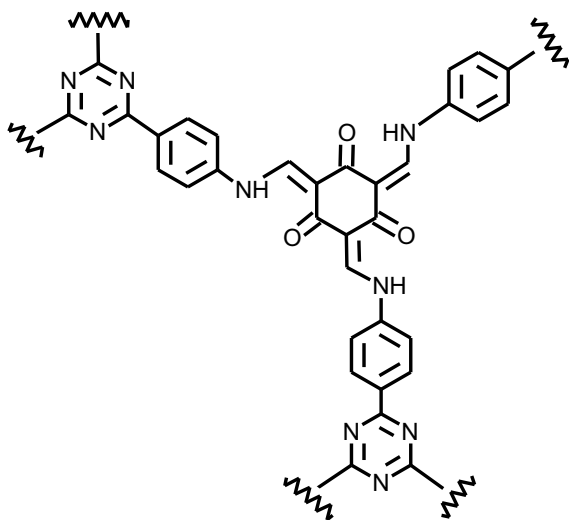


Рис. 19. Фрагмент ковалентного органического каркаса

2.3.1.2. Синтезы из иных прекурсоров триазина

К раствору 1,4-диаминбензола в смеси диоксана и мезителена по каплям добавляли раствор 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил) трибензальдегида в безводном тетрагидрофуране [54]. Затем добавляли ледяную уксусную кислоту и смесь выдерживали 3 часа при комнатной температуре, прежде чем нагревать при 150 °С в течение 72 ч. В результате образовывался хлопьевидный желтый осадок, который был отфильтрован, промыт органическими растворителями и высушен (выход 90%). Фрагмент полимера представлен на рис. 20. Удельная площадь поверхности аморфного полимера составила всего лишь 160 м² г⁻¹, а общий объем пор – 0,0175 см³ г⁻¹.

Этанольные растворы 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трианилина и глутарового альдегида сливались вместе, и после 24 часов стояния образовывались сферические агрегаты диаметром около 180 нм [55]. Через 20 минут после начала реакции образовывались нанолиты с латеральными размерами около 100 нм. Спустя 40 минут нанолиты больших размеров начинали скручиваться в свитки,

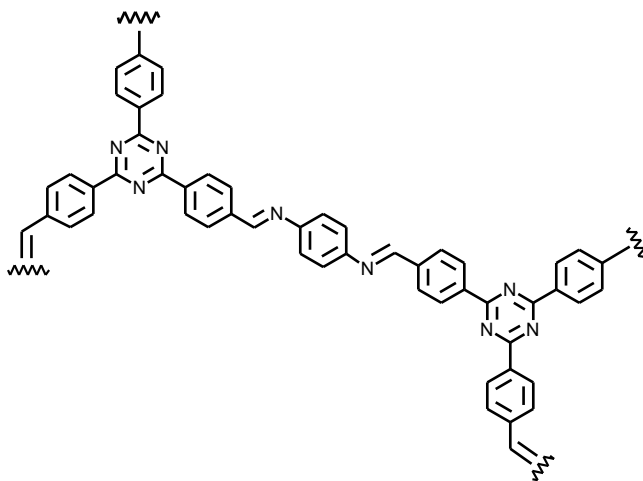


Рис. 20. Фрагмент имин-функционализированного микропористого триазинового полимера [54]

но только через 15 часов полностью формировались сферы указанного выше диаметра. Реакция чувствительна к кислотности среды: когда лишняя кислота была добавлена к реакционной смеси, все нанокapsулы разрушились.

1,3,5-трис(4-формилбифенил)бензол и 2,4,6-трис(4-аминофенил)-1,3,5-триазин растворялись в смеси *o*-хлорбензола, этанола и уксусной кислоты и нагревались 4 суток при 120 °С [56]. Желтый осадок центрифугировался, промывался органическими растворителями и высушивался (выход 88%).

Особо перспективны CTF в применении к протонпроводящим мембранам топливных элементов, так как многочисленные атомы азота имеют по неподеленной паре электронов, по которым может мигрировать протон. Для этой цели синтез CTF [57] совмещался с изготовлением мембраны, при этом в качестве наполнителя, способствующего созданию максимальной пористости мембран и одновременно их высокой протонной проводимости, использовалась амино-*n*-толуолсульфоновая кислота (PTSA·H₂O). Один из диамин, например, 3,3'-диметилбензидин смешивался с PTSA·H₂O. К смеси добавлялся триформилфлороглюцинол, все вновь переме-

шивалось и добавлялось столько воды, чтобы получить очень вязкую массу, которую закладывали в форму без пузырьков воздуха и нагревали в печи при 60 °С 4 суток. Полученную мембрану отмывали дихлорметаном от непрореагировавших веществ и сушили. Удельная поверхность мембраны была ничтожной, 10–29 м² г⁻¹, но после удаления PTSA·H₂O горячей водой удельная поверхность STF оказалась рекордной – 2583–2933 м² г⁻¹.

Для повышения эффективности фотокаталитической активности STF в состав полимера часто вводят электронодонорную группу, отводя роль акцептора электронов триазиновому циклу. Это нужно для того, чтобы затормозить рекомбинацию электрон-дырочной пары посредством разведения электронов и дырок по разным частям полимера. В одной из публикаций [58] в качестве фотокатализатора, примененного для разложения воды с выделением водорода, описан полимер с флюореноподобным электронодонорным фрагментом, в котором гетероатомами были либо атом азота, либо кислорода, либо серы (рис. 21).

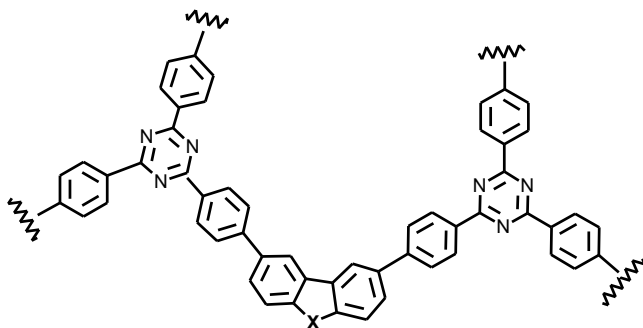


Рис. 21. Фрагмент структуры фотокатализатора
(X = N-CH₂CH₃, O, S) [58]

Для фотокаталитического окисления красителей был синтезирован [59] STF посредством конденсации меламина с фталевым альдегидом на первом этапе и с 2-амино-6-гидразинил-1*H*-бензо[*de*]изохинолин-1,3(2*H*)-дионом на втором этапе. Конденсация проходила в смеси диоксана, мезитилена и уксусной кислоты в автоклаве 3 суток. По окончании осадок темно-красного цвета был промыт

и высушен (выход 54,6%). СТФ был аморфен и имел малую удельную поверхность 47,98 м²·г⁻¹. Ширина запрещенной зоны 2,02 эВ.

Для синтеза СТФ ампула со смесью *трис*-(4-формацилфенокси)-1,3,5-триазина, *n*-фенилендиамин и смеси растворителей – дихлорбензола, *n*-бутанола, 6М уксусной кислоты – была заморожена в жидком азоте, дегазирована и отпаяна под вакуумом [60]. Ампула нагревалась 3 дня при 120 °С, в результате реакции образовался желтый осадок, который был выделен, промыт и высушен (выход 48%).

Смесь меламина и 1,3,5-триформилфлороглюцинола нагревалась в отпаянной ампуле 3 суток при 120 °С [61]. После выделения осадка, его промывки и сушки получился желтый порошок полимера с выходом 80%. Полимер был получен кристаллическим, но может быть синтезирован и в аморфной форме. Для этого моногидрат *n*-толуолсульфоновой кислоты перетирался в ступке вместе с меламином, после чего к смеси добавлялось немного воды и 1,3,5-триформилфлороглюцинол, и смесь вновь перетиралась в ступке, а затем она нагревалась 24 ч при 90 °С. После промывки водой и органическими растворителями полимер сушился.

Если 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазин и терефталальдегид растворить в смеси органических растворителей и к раствору добавить трифторметилсульфоновую кислоту, то немедленно образуется желтый осадок полимера, который был центрифугирован, промыт и высушен [62]. Полимер обугливался при температурах от 650 до 950 °С в аргоне. Удельная поверхность полученных материалов увеличивалась с ростом температуры прокаливания однако одновременно снижалось содержание азота. Подобные азотсодержащие углеродные материалы весьма перспективны благодаря своим свойствам, особо привлекательными для улучшения характеристик электродов суперконденсаторов по сравнению с электродами, сделанными из чистого углерода. Азотсодержащие углеродные материалы обладают при высокой электропроводности повышенной смачиваемостью и емкостью из-за присутствия в сопряженных π -системах атомов азота с неподеленными электронными парами.

В ряду реакций аминов с альдегидами есть одна, придающая полимеру своеобразную молекулярную структуру [63]. К раствору 2,5-диаминогидрохонон дигидрохлорида в диметилформамиде были добавлены раствор 2,4,6-*трис*-(4-формилфенил)-1,3,5-триазина, каталитическое количество NaCN, и смесь нагревалась 72 ч при 120 °С. По охлаждении твердый кристаллический осадок отфильтровали, промыли и высушили. Структура фрагмента полученного полимера показана на рис. 22. Оказалось, через 12 ч после начала синтеза полимера образуются наноленты шириной 40–50 нм, которые позднее собираются в нанотрубки.

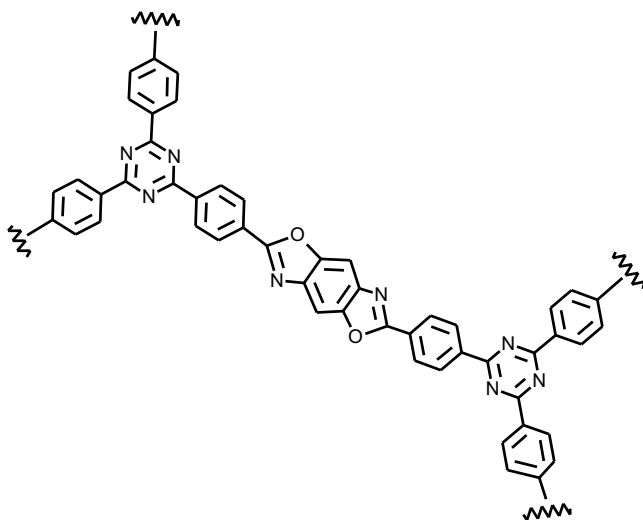


Рис. 22. Структура фрагмента CTF [63]

Развитый авторами [64] способ получения CTF состоит в конденсации ароматических амидов карбоновых кислот в присутствии P_2O_5 с образованием s-триазиновых циклов. Полимер, полученный при 400 °С, значительно лучше закристаллизован, более термически стабилен и, по-видимому, имел большую молекулярную массу, чем тот, который был получен при 350 °С. Выход реакции 70,5%.

В той же статье показано, что бензонитрил превращается в s-триазин в присутствии P_2O_5 : смесь бензонитрила и P_2O_5 нагревается в запаянной ампуле при 200 °С. 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин получается с выходом 86,6%, окись фосфора отмывается водой. Без P_2O_5 бензонитрил не полимеризуется.

COF, в том числе и STF, могут быть синтезированы посредством двухстадийной реакции [65], что приводит к полимерам с повышенной структурной сложностью и разнообразием. Принцип такого синтетического подхода представлен на рис. 23.

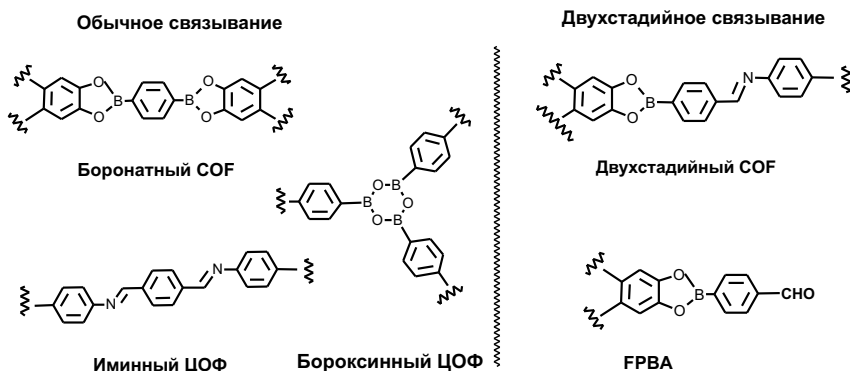


Рис. 23. Иллюстрация двухэтапного подхода строительства COF [65].

Типичные структуры связей в боронатных, бороксинных и иминных COF и структура двухэтапного связывания вместе с бифункциональным линкером 4-формилфенил борной кислотой (ФРВА)

Синтез новых микропористых полиимидных каркасов (PI) выполнен конденсацией перилена-3,4,9,10-тетракарбонового диангидрида (PTCDA) и 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (меламин) с использованием кислотного катализатора Льюиса – комплекса ацетата цинка с имидазолом [66]. PTCDA и меламин растворялись в диметилсульфоксиде. Черный нерастворимый микропористый полимер (рис. 24) был получен с выходом 45–60% через 72 ч. Эти PI каркасы проявляют сильную флуоресценцию.

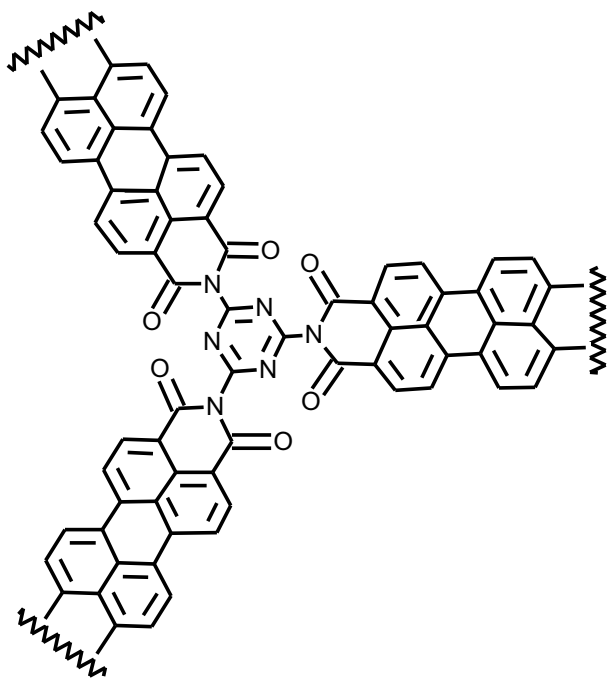


Рис. 24. Фрагмент структуры микропористого полиимидного полимера [66]

Смесь меламина (10 ммоль) и диангида (NTCDA или PMDA, см. рис. 25) (15 ммоль) кипятили с обратным холодильником в N, N-диметилформамиде (ДМФА, 30 мл) в течение 15 ч в атмосфере Ar при 150 °C [67]. После реакции осадки отфильтровывали и промывали этанолом в течение трех часов затем высушивали при 75 °C в вакуумной печи в течение 5 часов. Олигомеры нагревали при 330 °C в азоте в течение 6 часов. Наконец, твердый остаток дважды промывали ацетоном и дважды водой (60 °C) для получения конечных продуктов.

Синтезирован ряд двумерных ковалентных органических каркасов, содержащих внутрислойные водородные связи [68]. Н-связи подавляют кручение краевых элементов и фиксируют листы в плоской конформации (рис. 26). Эта планаризация усиливает межслоевые взаимодействия. После укладки слоев по мотиву АА по-

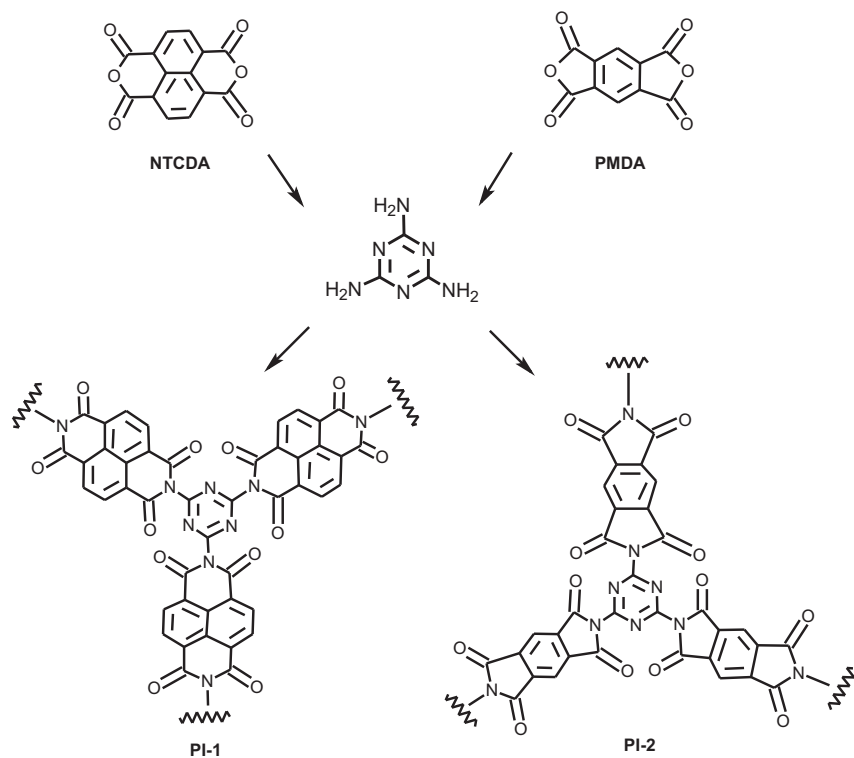


Рис. 25. Схема синтеза и фрагменты структур полимеров PI-1 и PI-2 [67]

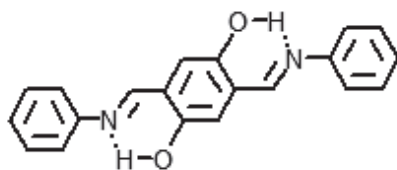


Рис. 26. Фрагмент структуры 2D-COF, связанного внутрислойными водородными связями [68]

лученные COF с многослойными 2D-нанолистами усиливают эти эффекты и сильно влияют на такие физические свойства материала, как улучшение его кристалличности, повышение пористости, увеличение способности собирать свет, уменьшение ширины запрещенной зоны и повышение фотокаталитической активности к генерации синглетного кислорода. Такое замечательное влияние упаковки на структуру и свойства материала наблюдалось как для свободного азотистого основания, так и для металлопорфириновых COF. Эти результаты подразумевают, что исследование надмолекулярных ансамблей откроет новый подход к структурному и функциональному дизайну COF.

2.3.2. Синтез полимеров без сопряженных связей

Следует отметить, что за период 2015–2019 гг. количество работ по синтезу STF без сопряженных связей опубликовано существенно меньше, чем STF с сопряженными связями. По-видимому, это обусловлено более широким прикладным аспектом последних. Тем не менее, полимеры STF без сопряжения связей используются сами по себе и при создании гибридных материалов, особенно катализаторов.

2,4,6-*трис*-(4-аминофенил)триазин и *трис*-(4-формилфенил)амин вместе с органическими растворителями в отпаянной ампуле нагревались 3 суток при 120 °C [69]. Образовавшийся осадок полимера отфильтровывался, промывался органическими растворителями и сушился. Фрагмент структуры полученного STF приведен на рис. 27.

На рис. 28 представлен фрагмент структуры еще одного STF [70], полученного при 85 °C в течение 7 суток.

Два 2D-ковалентных органических каркаса были синтезированы из гибких молекул 2,4,6-трис(4-аминофенокси)-1,3,5-триазина нагреванием при 120 °C в течение 72 часов с 2,4,6-трис(4-формилфенокси)-1,3,5-триазином (COF-1) или терефталевым альдегидом (COF-2) [71]. Будучи кристаллическими, оба каркаса имеют большую площадь поверхности (см. ниже).

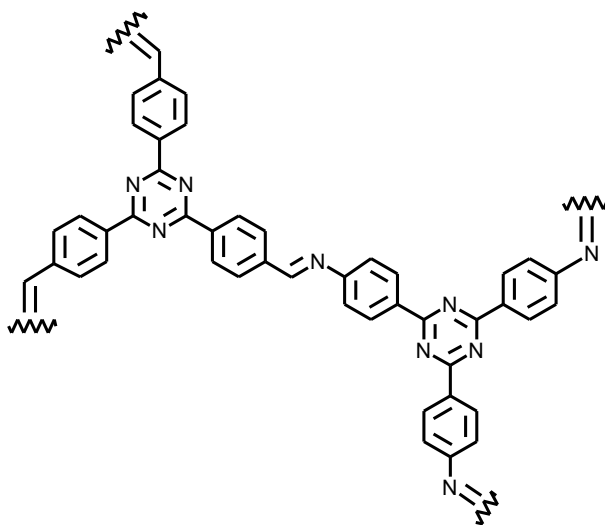


Рис. 27. Фрагмент структуры полимера [69]

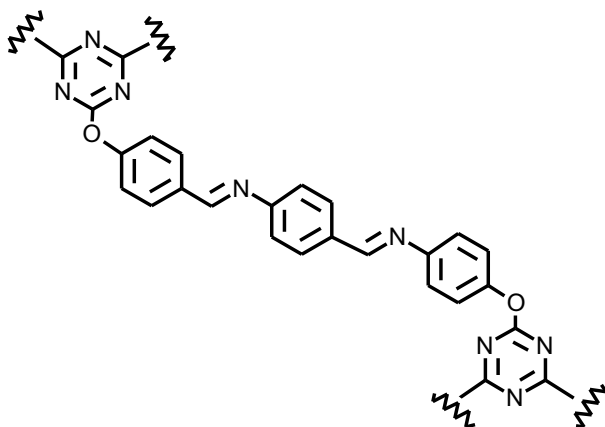


Рис. 28. Фрагмент структуры полимера [70]

В заключение этого раздела приведем работу [72], в которой авторы синтезировали пористые иминные полимеры (рис. 29). Меламин и 1,4-пиперазиндикарбоксальдегид растворяли в дегазированном диметилсульфоксиде. Раствор кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона 72 часа. Белый осадок был отфильтрован, промыт и высушен под вакуумом при 120 °С. Сухой остаток промывался метанолом. Выход около 90%.

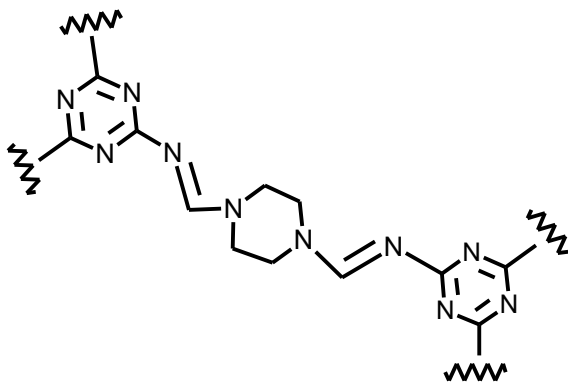


Рис. 29. Фрагмент структуры аморфной иминной полимерной сети [72]

2.4. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ–КРАФТСА

Когда хотят получить высокопористый материал для сорбции газов, синтезируют STF с трехмерной, а не плоской структурой каждой молекулы. Иногда синтез намеренно ведут так, чтобы разные места одного из мономеров реагировали со вторым мономером, вследствие чего структура молекулы становится иррегулярной. В качестве одного из реагентов во всех приведенных ниже работах берется цианурхлорид.

Например, в работе [73] цианурхлорид и 9,10-дифенилантрацен в присутствии AlCl_3 и дихлорметана реагировали при кипячении растворителя с обратным холодильником 16 ч, образуя рентгено-аморфный коричневый полимер с выходом 78%.

К раствору 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и цианурхлорида в дихлорметане добавлялся AlCl_3 и смесь нагревалась 16 ч при 70 °С [74]. Получившийся СТФ отфильтровывался, промывался и сушился. Если исходный порфирин содержал Mn(II) внутри цикла, то получался СТФ (рис. 30) соответствующего состава.

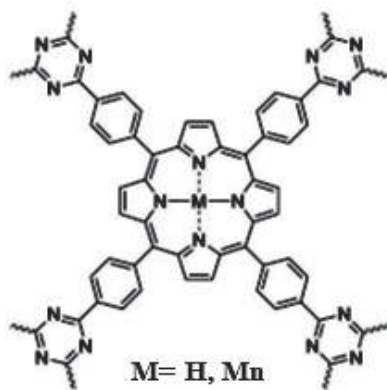


Рис. 30. Фрагмент полимера [74]

Авторы работы [75] осуществили синтез Фриделя–Крафтса, исходя из цианурхлорида и 1,3,5-трифенилбензола, при температуре 70 °С в течение 16 часов в присутствии AlCl_3 . Аналогичные синтезы выполнены в работах [76] и [77].

К раствору цианурхлорида и *n*-кватерфенила в дихлорметане добавлялся безводный AlCl_3 , и смесь нагревалась с обратным холодильником в течение ночи [78]. Образовался коричневатый осадок, который был отфильтрован, промыт и высушен. Фрагмент полимера СТФ представлен на рис. 31. Полимер показал низкие каталитические свойства в модельной реакции образования циклического карбоната.

В результате кипячения с обратным холодильником в течение 16 часов смеси цианурхлорида, терфенила и AlCl_3 в дихлорметане образуется коричневатый полимер [79]. Морфология частиц – сферы со средним размером 1–3 мкм.

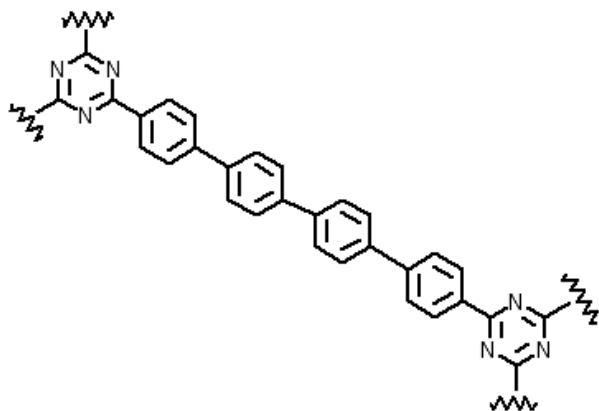


Рис. 31. Фрагмент полимера, полученного в работе [78]

Реакция Фриделя–Крафтса может проходить с метансульфоновой кислотой в качестве катализатора вместо AlCl_3 [80]. Например, трифениламин реагирует с цианурхлоридом при 140°C в присутствии метансульфоновой кислоты и через 24 ч достигается выход 73,86%.

СТФ с большой удельной площадью поверхности был синтезирован посредством реакции Фриделя–Крафтса между бифенилом и цианурхлоридом при 70°C [81].

Реакция Фриделя–Крафтса проходит легко в присутствии AlCl_3 [82]. Пиррол и цианурхлорид растворялись в 1,2-дихлорэтано, к ним добавлялся безводный AlCl_3 и смесь нагревалась 24 ч при 80°C (рис. 32). Черный осадок отфильтровывался, промывался и сушился. Содержание азота в полимере составляло 9,56 масс. %. Контактный угол капли воды был равен $10,5^\circ$, что свидетельствовало о гидрофильности полимера, обусловленной присутствием азота в полимере.

Для получения допированного атомами азота углерода полученный полимер обугливался в присутствии активаторов KOH , ZnCl_2 , FeCl_3 , которые перетирались с полимером в ступке, и смесь нагревалась в токе азота при температурах 600, 700 или 800°C . Полученные продукты промывались соляной кислотой и водой

и сушились. Полимер, обугленный при 700 °С в присутствии ZnCl_2 , содержал максимальное количество азота, 7,27 масс. %, а минимальное содержание азота, 0,22 масс. %, зафиксировано в образце, активированным КОН при той же температуре.

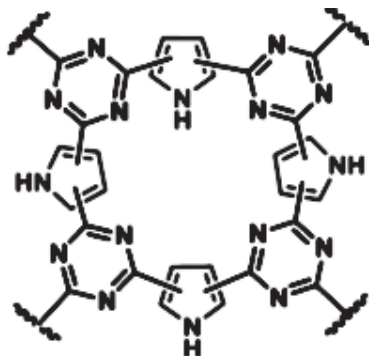


Рис. 32. Фрагмент структуры пористого полимера [82]

Сообщается о синтезе микропористых ароматических полимеров одностадийной реакцией Фриделя–Краффта ферроценовых и s-триазиновых мономеров (рис. 33) [83].

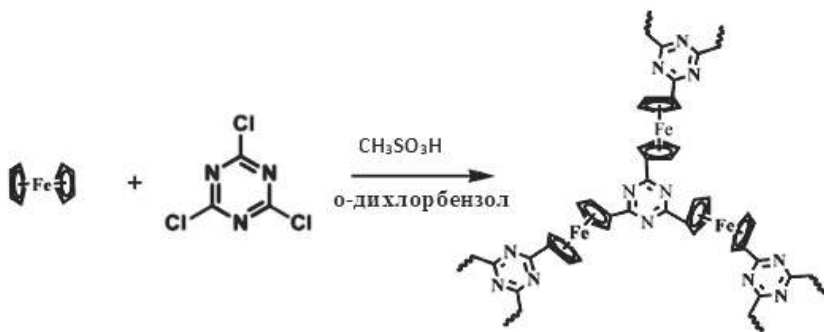


Рис. 33. Схема синтеза микропористого полимера [83]

2.5. ПРОЧИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТФ

Есть примеры синтеза СТФ из аминов и хлоридов [84], например, из эквимольярной смеси меламина и цианурхлорида, растворенной в диметилсульфоксиде и нагревавшейся в микроволновом нагревателе при 140 °С в течение 30 мин. Получился полимер (рис. 34) белого цвета с выходом около 90%.

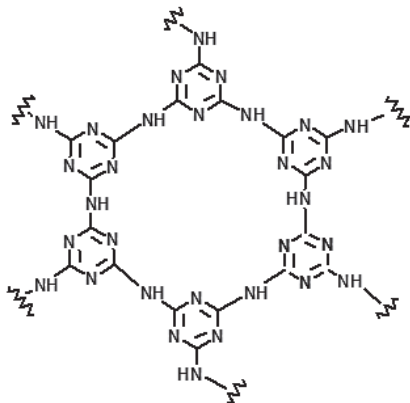


Рис. 34. Структура полимера [84]

Описан синтез полимера посредством реакции 1,4-фенилендиамина и цианурхлорида в диоксане в присутствии N,N-диизопропилэтиламина [85]. Нагревание реакционной смеси при 65 °С в течение 21 ч дает полимер слегка коричневатого цвета с выходом 87%. Как и в предыдущем случае ароматические циклы связаны друг с другом имино-группами (рис. 35).

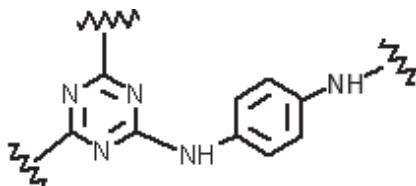


Рис. 35. Фрагмент структуры полимера [85]

Смесь меламина, гексахлороциклотрифосфазена, диметилформамида и триэтиламина нагревалась в отпаянной ампуле при 125 °С 5 суток, в результате чего получался аморфный белесый порошок с выходом 90% [86].

С помощью **реакции Сузуки–Мияура** [87] была синтезирована серия полимеров, исходя из 2,4,6-*трис*-(4-бромофенил)-1,3,5-триазина и нескольких реактивов, из которых только один, 1,4-фенилендиборная кислота, будет приведен в качестве примера. Оба прекурсора растворялись в диметилформамиде, и после дегазации к смеси добавлялся палладиевый катализатор. Водный раствор поташа добавлялся к реакционной смеси, которая затем нагревалась при 130 °С в течение ночи. Получался полимер (рис. 36) с выходом 86%. Плоские листы полимера сворачивались в трубки длиной около 25 мкм, внешним диаметром 135 нм и толщиной стенок 60 нм.

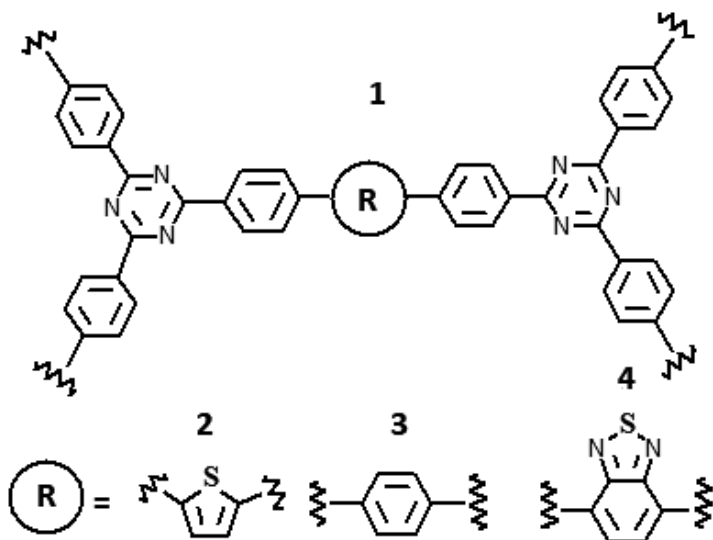


Рис. 36. Фрагмент структуры полимера (1) и используемые линкеры (2, 3, 4) [87]

Цианурхлорид взаимодействует с углеводами, в частности с β -циклодекстрином, образуя сложные и весьма неопределенные структуры [88].

В работе [89] 2,4,6-трис-(4-формилфенил)-1,3,5-триазин и 2-фенилацетонитрил вместе с диоксаном и карбонатом цезия нагревались в запаянной ампуле при 120 °С 10 ч. В результате **реакции конденсации Кновенагеля** образовался желтый осадок полимера с выходом 82%. Структура полимера приведена на рис. 37. Методом СЭМ были обнаружены наноллисты с латеральными размерами, достигавшими десятков микрон. ПЭМ показал, что наноллисты состоят из нанолент шириной около 50 нм, а ПЭМ высокого разрешения продемонстрировал поры диаметром около 2 нм, расположенные перпендикулярно к плоскости наноллиста.

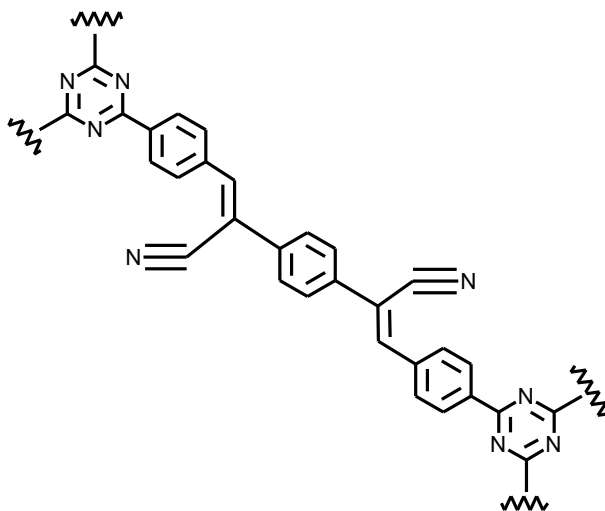


Рис. 37. Фрагмент структуры полимера, полученного в работе [89]

Синтез полимеров с образованием 1,2,3-триазольных циклов (рис. 38) [90] протекает с выходом 77% при использовании солей меди (II) в качестве катализатора: 2,4,6-трис-(4-этинилфенил)-1,3,5-триазин (ТЕРТ) и азиды нагревались в диметилформамиде с обратным холодильником в течение 48 часов.

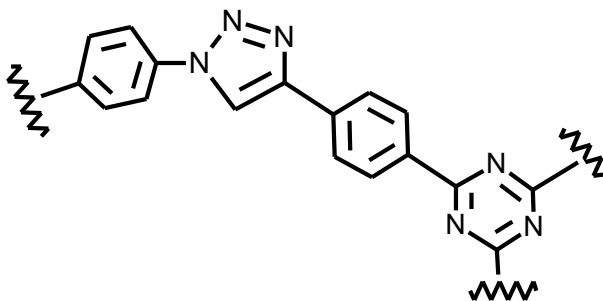


Рис. 38. Фрагмент структуры обогащенного азотом CTF [90]

Вещество коричневого цвета (молекулы полимера имели только сопряженные связи между атомами) было рентгеноаморфным. Однако результаты вычисленного и экспериментального элементного составов совпадают неудовлетворительно, что, впрочем, встречается среди CTF нередко: вычислено для $(C_{12}H_7N_4)_n$: C 69,54, H 3,41, N 27,04; определено для $(C_{12}H_7N_4_{0,05}SO_4^{2-})_n$: C 57,37, H 4,17, N 18,75, S 0,733.

Полимеризация с образованием 1,2,3-триазольных циклов [91] может проходить и без катализатора и даже растворителя, но выход понижается до 47%. Получившийся при этом полимер не имел сопряженных связей по всей молекуле, так как в нем были фрагменты $-CH_2-CH_2-$ или $-CH_2-O-$ в каждом из двух мономеров, применявшихся в синтезе полимеров. Поэтому неудивительно, что использование полученных полимеров для изготовления солнечных батарей не показало удовлетворительных результатов.

В реакции **кросс-сочетания Стилле** 2,5-бис-(триметилстаннил)тиено-(3,2-*b*) тиофен реагировал с 2,4,6-*трис*-(5-бромтиофен-2-ил)-1,3,5-триазином [92]. Смесь кипятилась 3 суток с обратным холодильником в присутствии катализатора 4-*тетра*кис-(трифенилфосфин) палладия(0) и растворителя мезитилена. Реакция прерывалась разбавлением холодным метанолом. Осадок красного цвета (CON-10) отфильтровывался, промывался и сушился. Синтез проводился и другим способом (CON-16): та же смесь реактивов

запайвалась в ампулу и нагревалась 3 суток при 170 °С. Оба способа получения вещества привели к рентгеноаморфным порошкам. Атомно-силовая микроскопия позволила определить толщину нанолистов около 2 нм, что соответствовало 4–7 слоям в одном листе. Согласно электронной микроскопии, морфология CON-16 лентообразная, а CON-10 – глобулярная. Были рассмотрены также наночастицы, полученные на подложках после высыхания дисперсной среды из капель дисперсий, содержавших жидкости разной полярности. Наночастицы CON-10 имели формы от пластинчатой до ленточной с ростом полярности растворителя (хлорбензол < тетрагидрофуран < диметилформамид < диметилсульфоксид), а наночастицы CON-16 были как хлопьевидными, так и глобулярными. Однако оба образца в тетрагидрофуране содержали нитеобразные частицы. По мнению авторов, морфология наночастиц зависела от межмолекулярных взаимодействий N-S соседних триазиновых и тиофеновых колец. Высокополярные растворители могут рвать эти связи, поэтому нанолисты в большей мере изолированы друг от друга в полярных растворителях, и после испарения растворителя они хаотично ложатся друг на друга, что приводит к различиям в поглощении света и ширинах запрещенных зон.

Синтез STF из 1,4-дицианбензола проводился в расплаве моногидрата *n*-толуолсульфоновой кислоты в вакуумированной ампуле при температуре 350 °С [93]. Получилось черное посредством закристаллизованное вещество, которое прокачивали в атмосфере азота при 400 и 500 °С в течение 20 ч.

К раствору меламина в смеси растворителей N-метил-2-пирролидона и N,N-диметилацетамида добавлялся терефталойлхлорид, и смесь перемешивалась при комнатной температуре 72 ч [94]. Белый осадок, обозначенный PA1, отделялся, промывался и сушился. Аналогично синтезировался STF PA2, но вместо терефталойлхлорида использовался изофталойлхлорид. Фрагменты структур полимеров даны на рис. 39.

Хлорид циануровой кислоты помещали в наполненную Ar двугорлую колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником [95]. Перилендиимид вместе с N,N-диизопропилэтиламином (DIPEA)

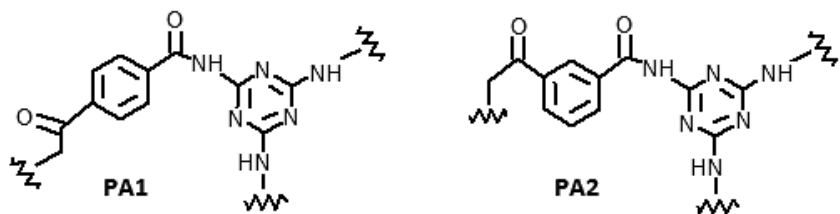


Рис. 39. Фрагменты полимеров СТФРА1 и СТФРА2 [94]

и предварительно деаэрированным безводным ТГФ помещали в круглодонную колбу, которую затем грели на масляной бане при 90 °С 18 часов. Через несколько часов начал образовываться осадок. Реакционную смесь далее кипятили с обратным холодильником в атмосфере Ar в течение 2 дней. Полученный твердый продукт отделяли фильтрованием под вакуумом, промывали несколько раз деионизированной водой, метанолом, диметилформамидом и CH_2Cl_2 и сушили в печи при 100 °С, получая коричневый твердый продукт (80,55% в расчете на цианурхлорид). СТФ представляет собой кристаллический материал согласно рентгеновской порошковой диаграмме и имеет поры диаметром 3,9 нм (см. раздел 3.5.2).

Завершая этот раздел, следует упомянуть работу [96], в которой предпринята попытка получить материал, способный взаимодействовать с CO_2 сильнее, чем с водой. Для этой цели синтезирован ультрамикropористый полимер бакелитового типа, состоящий из триазин-трирезорциноловых структурных элементов. Полимер характеризуется гидрофобной поверхностью. Будучи построенным из связей С-С, он демонстрирует исключительную химическую стабильность.

2.6. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ТРИМЕРИЗАЦИИ НИТРИЛОВ

Безводное треххлористое железо тоже было использовано в качестве катализатора полимеризации нитрилов [36]. Одновременно оно служило прекурсором получения другого катализатора, содержащего связи Fe-N, служившие, по мнению авторов, центрами ка-

талитического восстановления кислорода из воды. Для защиты этих связей в смесь нитрилов (1,4-дицианбензола, 4,4'-дицианобифенила и др.) и FeCl_3 добавлялась сера. В запаянной под вакуумом ампуле смесь выдерживалась в расплавленном состоянии 40 ч, охлаждалась и после вскрытия ампулы нагревалась в аргоне 2 ч при 900 °С. После промывки разбавленной соляной кислотой и водой твердый остаток вновь нагревался при 900 °С 1 ч, в результате чего получалась обугленная масса катализатора для восстановления кислорода из воды.

Синтез СТФ возможен без катализатора и растворителя в присутствии элементной серы (рис. 40) [97]. Формирование структуры *in situ* и химическая пропитка серой не только привели к гомогенному распределению серы, но также обеспечили высокое содержание серы в полученном материале – 62 масс. %. Синтез был осуществлен циклотримеризацией 1,4-дицианбензола в элементной сере при 400 °С, такая температура была нужна для эффективного раскрытия кольца элементной серы и активации цианогруппы в реакции циклизации.

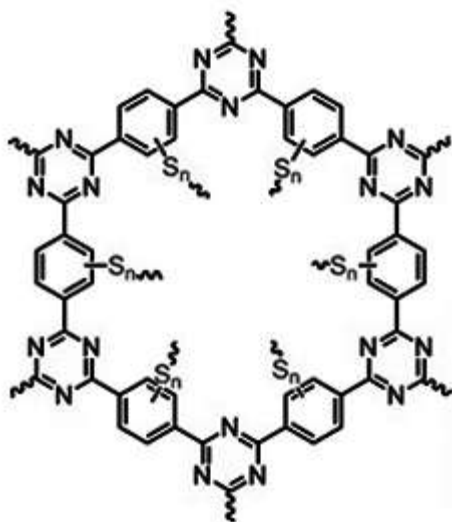


Рис. 40. Фрагмент СТФ, полученного из 1,4-дицианбензола в элементной сере [97]

Использован ступенчатый процесс нагревания, сначала до 160 °С, чтобы растворить элементную серу, а затем до 400 °С, чтобы инициировать полимеризацию элементной серы с раскрытием цикла в линейный полисульфан, который способствует тримеризации нитрильных групп. Следует отметить, что процесс синтеза сопровождался значительным изменением цвета полимера от бледно-желтого до черного, что указывает на обугливание STF.

Еще большее количество серы удалось внедрить в полимер в работе [98]. Это важно для создания литий-серных аккумуляторов, которые потенциально имеют очень большую плотность энергии на килограмм массы – 2600 Вт·ч кг⁻¹. Для них нужны материалы с большим содержанием серы. Сера, как указывалось выше в [97], способствует тримеризации цианариллов с образованием триазиновых циклов. Одновременно атомы серы внедряются по радикальному механизму в связи С-Н арилов. По этой причине авторы для повышения содержания серы в полимере использовали для синтеза STF в качестве исходного мономера арилы, в которых атомы углерода имели связи с электроноакцепторными атомами фтора, чтобы облегчить атаку атомов серы (нуклеофила) на связь С-Ф. Фрагмент структуры полимера SF-STF приведен на рис. 41. Содержание серы в нем достигало 86 масс. %, причем сера была распределена равномерно по всему объему полимера.

Тетрафторфталонитрил и элементная сера перетирались совместно в ступке, запаивались под вакуумом в ампуле, которая нагревалась до температуры 160 °С и выдерживалась при ней 15 ч, а затем температура повышалась до 400 °С, и реакция продолжалась еще 15 ч. Получался SF-STF черного цвета с количественным выходом. Рентгеновские порошкограммы свидетельствовали о весьма высокой степени закристаллизованности SF-STF, причем рентгенограммы не совпадали с рентгенограммами исходных серы или тетрафторфталонитрила.

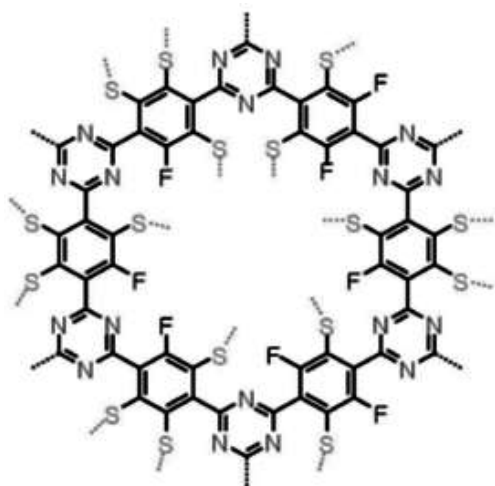


Рис. 41. Фрагмент структуры полимера SF-CTF [98]

3. ЗАВИСИМОСТЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ, УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОРИСТОСТИ СТФ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

В этом разделе будет рассмотрена взаимосвязь кристалличности, удельной поверхности и пористости образцов. Обычные оценки степени кристалличности СТФ, содержащиеся в литературе, весьма условны: наличие от 2 до 4 широких или слабых пиков на порошковой рентгенограмме оценивается как кристаллическое состояние, хотя два широких пика можно интерпретировать как аморфное состояние, потому что подобная дифракционная картина часто свидетельствует об отсутствии трехмерной трансляционной симметрии. Интерпретации отдельных дифракционных картин в качестве примеров будут приведены ниже.

Техническое замечание: для удобства соотнесения условий синтеза и кристалличности или пористости полимеров заголовки нижеследующих разделов, как правило, повторяют заголовки соответствующих разделов, в которых изложены условия синтезов полимеров, при этом используется сквозная нумерация всех разделов монографии.

3.1. СТФ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В РАСПЛАВЕ ZnCl_2

3.1.1. Стандартные условия

Напомним, что условия синтеза СТФ в расплаве ZnCl_2 будем называть стандартными, если температура синтеза была 400°C , реакция длилась 40–48 часов, а мольное соотношение ZnCl_2 и исходного мономера динитрила было около 5. Синтез с использованием 1,4-дицианобензола приводил как к аморфным образцам с удельной поверхностью (определенной здесь и далее мето-

дом БЭТ) от $782,4 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ при общем объеме микро- и мезо-пор $0,42 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [99] до $1270 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0,63 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [100] соответственно, так и к препаратам, демонстрировавшим всего лишь два пика дифракции при $7,3^\circ$ и $26,1^\circ$, соответствующих плоскостям (100) и (001) гексагональной элементарной ячейки [101], и величинами удельной поверхности и объема пор от $537 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0,45 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [11] до $789 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0,37 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [102] соответственно.

В результате синтеза STF-1 преимущественно получается рентеноаморфная масса. Весьма ограниченные признаки кристалличности отмечаются нечасто [8, 100, 102, 103, 104]. Например, в одной из публикаций [8] рентгеновская порошковая диаграмма STF, полученного из 1,4-дицианбензола, содержала пики при углах отражения $7,0^\circ$, $12,5^\circ$, $14,7^\circ$ и $26,0^\circ$, что соответствует отражениям от плоскостей (100), (110), (200) и (001) гексагональной решетки и свидетельствует о некоторой кристаллической упорядоченности полимера. Удельная поверхность этого образца была равна $837 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, суммарная пористость – $0,6 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. У аморфного полимера, полученного из 4,4-дицианбифенила в тех же условиях, поверхность была равна $1279 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а пористость $1,5 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [8].

В результате адсорбции полимером STF-1 поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия) наблюдается сдвиг пика, соответствующего отражению от плоскости (001), от угла $2\Theta = 26,0^\circ$ до $2\Theta = 20,1^\circ$, что указывает на увеличение расстояний между нанодисками триазинового полимера от $3,4 \text{ \AA}$ до $4,4 \text{ \AA}$ [7], т.е. додецилсульфат натрия интеркалируется между слоями STF-1. Отмечена сорбция перфтороктановой и префтороктансульфоновой кислот полимером STF-1 [100], при этом на порошковой рентгенограмме наблюдался сдвиг максимума с $2\Theta = 26,0^\circ$ до $2\Theta = 17^\circ$, что свидетельствует об увеличении расстояния между нанодисками, вызванном интеркаляцией перфтороктановой и префтороктансульфоновой кислот в межслойные промежутки STF-1. Заслуживает внимания тот факт, что низкая закристаллизованность STF-1 сопровождалась повышенными удельной площадью поверхности ($1270 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и общим объемом пор ($0,63 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$).

Максимумы на порошковых рентгенограммах около 26° на медном излучении встречаются очень часто. Они свидетельствуют о наложении слоев СТФ друг на друга и возникают даже тогда, когда внутри слоя нет трансляционной симметрии. Даже если синтез полимера ведется так, чтобы внутри слоя трансляционной симметрии не было (см. ниже), рефлекс при углах рассеяния около 26° на медном излучении может присутствовать на рентгенограммах, что свидетельствует о том, что каждый последующий слой растет по поверхности предыдущего нанолита. И наоборот, СТФ с системой сопряженных связей в каждом слое, которые должны бы быть плоскими, могут быть аморфными в том случае, если слои в результате самосборки строительных блоков не могут замкнуться в плоский цикл, и возникает винтовая закрученность слоя или другие нарушения плоскостности молекулы.

Если использовать смесь разных динитрилов, например, 2,6-дицианпиридина и 4,4'-дицианбифенила, то хаотичное включение динитрилов в реакцию полимеризации приводит к слоям, в которых не может быть трансляционной симметрии даже в пределах слоя, поэтому получаются аморфные вещества с высокой удельной поверхностью и пористостью, например, $1800 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $1,15 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [32].

Из перечисленных фактов можно прийти к рабочей гипотезе о том, что с ростом кристалличности понижается удельная поверхность и пористость СТФ, а с ростом длины линкера удельная поверхность и пористость СТФ повышается из-за увеличения размеров шестичленного цикла.

У полимера СТФ с 2,2'-дипиридиновыми линкерами [23], казалось бы, удельная поверхность и пористость могли бы совпадать с теми величинами, которые обнаружены у СТФ с бифениленовыми линкерами [8], однако удельная поверхность и общая пористость СТФ с 2,2'-дипиридиновыми линкерами оказались меньше $684,59 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0,40 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, чем у СТФ с бифениленовыми линкерами $1279 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $1,50 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [23]. К сожалению, о кристалличности образца в статье [23] не упоминается. Иными словами, поверхность и пористость зависят не только от длины линкера, что ожидаемо.

С усложнением структуры мономера величина удельной поверхности ($1401 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и пористость ($0,844 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$) STF [25], как упоминалось выше, возрастают.

Таким образом, в стандартных условиях синтеза STF с одним прекурсором или со смесью прекурсоров образуются либо аморфные полимеры с высокой удельной поверхностью, либо относительно закристаллизованные полимеры со сравнительно низкой удельной поверхностью, при этом наличие сопряженных связей в полимере способствует образованию плоских наноструктур.

3.1.2. Разные температуры

Порошкограммы препаратов, полученных из 1,4-дицианбензола в расплаве хлорида цинка при 300°C , имели отражения от плоскостей (100), (110), (200) и (001), т.е. вещество было закристаллизовано лучше, чем большинство препаратов. При этом удельная площадь поверхности была очень малой около $20 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Препарат, полученный в сходных условиях при 400°C , имел поверхность $610 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Пористость не указана [10].

Два полимера, полученные из 1,4-дицианобензола или 4,4'-дицианбифенила при 600°C (10 час), на порошкограммах имели только по два широких пика от плоскостей (100) и (001), что свидетельствовало об их плохой закристаллизованности. В то же время они имели величины удельных площадей поверхностей 1654 и $1863 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и суммарные объемы пор $1,06$ и $1,31 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно [9]. При повышенных температурах STF обугливается, объем пор и удельная поверхность увеличиваются.

Величины удельных поверхностей и объемов пор аморфных полимеров STF на основе фталазинона почти не зависят от соотношений фталазинов : ZnCl_2 , (таблица 1), но повышение температуры синтеза до 600°C заметно увеличивает удельную поверхность и объем пор [29].

Таблица 1

Температурная зависимость поверхностных характеристик аморфных полимеров СТФ на основе фталазинона.

Образец 1 получен из мономера 2-(4'-цианопенил)-4-(4'-цианопенил)(2Н)фталазин-1-он;

образец 2 получен из мономера 2-(4'-цианотиофен)-4-(4'-цианопенил)(2Н)фталазин-1-он

Образец	Мономер: ZnCl_2	Температура, °C	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	$V_{\text{общий}}, \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$
1a	1:10	400	1062	0,56
1b	1:5	400	955	0,46
1c	1:10	600	1845	1,32
2a	1:10	400	731	0,42
2b	1:5	400	887	0,52

Удельная поверхность СТФ с карбазольными линкерами растет с увеличением доли ZnCl_2 , продолжительности полимеризации и повышения температуры синтеза [26] (таблица 2).

Таблица 2

Характеристики поверхности аморфных полимеров СТФ с карбазольными линкерами

Образец	Мономер: ZnCl_2 (моль эквив.)	Время, ч	Температура, °C	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$
1	1:1	10/20	350/400	251
2	1:1	10/40	350/400	476
3	1:10	10/40	350/400	569
4	1:10	10/80	350/400	952
5	1:5	10/20/20	350/400/600	1124

В этой серии полимеров [26] имелись ацето-, ацетогидразидные или сложноэфирные этилацетогруппы в качестве заместителя у атома азота карбазола. Было показано, что удельная поверхность полимера и пористость продукта зависит не только от функциональной группы, но от того, когда функциональная группа была введена: до полимеризации или после нее (таблица 3).

Таблица 3

**Характеристики поверхности аморфных полимеров
на основе карбазола с заместителями у атома азота**

Шифр образца	Заместители	Содержание, %*	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3 \text{г}^{-1}$
CTF-CSU20	-COOEt	74,9	952	1,00
CTF-CSU36@post	-COOH	71,8	625	0,48
CTF-CSU36@pre	-COOH	65,6	397	0,28
CTF-CSU37@post	-CONHNH ₂	68,8	488	0,39
CTF-CSU37@pre	-CONHNH ₂	54,1	214	0,22
* % заместителей по отношению к триазиному по данным FTIR.				

CTF на основе фумаронитрила (FUM) и 1,4-дицианонафталина (DCN) рентгеноаморфны [20]. С повышением температуры от 350 до 500 °С удельная поверхность и общий объем пор CTF-FUM увеличивается (таблица 4), в то время как для CTF-DCN площадь поверхности и общий объем пор почти не зависят от температуры (таблица 4).

Таблица 4

**Характеристики поверхности аморфных полимеров
на основе фумаронитрила и 1,4-дицианонафталина**

Шифр образца	Температура, °С	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3 \text{г}^{-1}$
CTF-FUM-350	350	230	0,12
CTF-FUM-400	400	480	0,24
CTF-FUM-500	500	603	0,28
CTF-DCN-400	400	690	0,67
CTF-DCN-500	500	735	0,60

Из нижней половины нижеследующей таблицы 5 видно подтверждение выводов, сделанных выше, а из верхней ее половины следует вывод об уменьшении удельной поверхности и пористости CTF при росте доли ZnCl₂ [28], если не считать первой строки таблицы (свойства CTF, полученных при малом содержании ZnCl₂, требуют особого изучения).

Таблица 5

**Характеристики поверхности полимеров,
содержащих бензимидазольные сегменты (CTF-BI)**

Шифр полимера	Молярное отношение DCBI/ZnCl ₂	Условия реакции	S _{ВЕТ} , м ² г ⁻¹	V _{общий} , м ³ г ⁻¹
CTF-BI-3	1:2	400 °C/40 ч	677	0,36
CTF-BI-4	1:5	400 °C/40 ч	1025	0,58
CTF-BI-5	1:10	400 °C/40 ч	836	0,46
CTF-BI-6	1:20	400 °C/40 ч	759	0,45
CTF-BI-7	1:50	400 °C/40 ч	642	0,38
CTF-BI-8	1:5	350 °C/40 ч	55	0,034
CTF-BI-9	1:5	450 °C/40 ч	885	—
CTF-BI-10	1:5	500 °C/40 ч	1099	0,59
CTF-BI-11	1:5	550 °C/40 ч	1549	0,88

Похожие результаты (таблица 6) получены при исследовании группы аморфных объектов, полученных от таких прекурсоров, как пиримидин-2,5-дикарбонитрил (рум-CTF), 2,6-диметилпиримидин-3,5-дикарбонитрил (lut-CTF), 5,5'-дициано-2,2'-бипиримидин (biru-CTF) и 1,4-дицианобензол (CTF1) [31]. Оказалось, что поглощение газов, например, CO₂ зависит от объема пор, а не удельной поверхности, причем содержание азота в полимере имеет, по мнению авторов, второстепенное значение.

Таблица 6

**Характеристики поверхности аморфных полимеров,
синтезированных в [31]**

Шифр образца	Температура, °C	Время, ч	S _{ВЕТ} , м ² г ⁻¹	Пористость, см ³ г ⁻¹
рум-CTF-600	600	48	689	0,32
CTF1-400	400	48	610	0,32
CTF1-500	500	48	1830	1,07
CTF1-600	600	48	2479	2,15

Шифр образца	Температура, °С	Время, ч	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	Пористость, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$
bipy-CTF-300	300	168	360	—
bipy-CTF-400	400	48	753	0,33
bipy-CTF-500	500	48	1548	0,71
bipy-CTF-600	600	48	2479	1,24
lut-CTF-300	300	168	486	0,21
lut-CTF-350	350	96	635	0,28
lut-CTF-400	400	48	968	0,42
lut-CTF-500	500	48	1680	0,82
lut-CTF-600	600	48	2815	1,54

Аморфные препараты были получены [17] из 1,3-дицианбензола (CTF-a), 2,6-дицианпиридина (CTF-b), 1,4-дицианбензола (CTF-c), 4,4'-дицианбифенила (CTF-d) при температуре синтеза 600 °С (таблица 7). У всех полимеров отмечены повышенные значения удельной поверхности и пористости.

Таблица 7

Характеристики поверхности аморфных полимеров [17]

Шифр образца	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	Пористость, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$
CTF-a	2439	1,96
CTF-b	1179	0,64
CTF-c	2071	1,36
CTF-d	1683	2,63

Аморфные CTF [51] получали по специальному температурному протоколу (см. раздел – синтез) полимеризацией в расплаве ZnCl_2 динитрилов, содержащих в центральной части линкера фениленовый, нафталеновый или периленовый фрагменты. Верхняя температурная граница синтеза находилась в диапазоне 400–600 °С. Такие полимеры отличаются средней величиной удельной поверхности ($1053 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и обилием ультрамикропор размером 5,4–6,8 Å.

3.1.3. Высокие температуры

В работе [12] в одинаковых условиях, но при разных температурах были получены СТФ из 1,4-дицианобензола. В стандартных условиях синтеза на порошковой рентгенограмме присутствуют два отражения от плоскостей (100) и (001). Синтез при температурах 550 и 700 °С дает аморфные материалы с удельными поверхностями 1212 и 2482 м²г⁻¹ соответственно [12].

Рентгеноаморфный СТФ, полученный из фумаронитрила в расплаве ZnCl₂ при температуре 500 °С в течение 20 ч. имел небольшую удельную поверхность образца, 485 м²г⁻¹, но прокаливание при температуре 700 °С позволило довести удельную поверхность до 1293 м²г⁻¹ [19].

Тетрацианхинодиметан (TCNQ) применялся для синтеза СТФ в расплаве ZnCl₂ [24]. Получились аморфные вещества, обладавшие тем большей удельной поверхностью и пористостью, чем выше была температура синтеза (таблица 8).

Таблица 8

Условия реакции и характеристики поверхности аморфных полимеров на основе тетрацианхинодиметана

Шифр образца	Температура, °С	Время, ч	S _{ВЕТ} , м ² г ⁻¹	V _{общий} , см ³ г ⁻¹
TCNQ-CTF-400	400	40	1174	0,484
TCNQ-CTF-500	400/500	20/20	1479	0,782
TCNQ-CTF-600	400/600	20/20	2159	1,129
TCNQ-CTF-700	400/700	20/20	3574	1,792
TCNQ-CTF-800	800	1	3663	1,826
TCNQ-CTF-900	900	1	4000	1,979

Полимеризация тетрафтортерефталонитрила при 400 °С приводит к рентгеноаморфному продукту, который имеет умеренную величину удельной поверхности 817 м²г⁻¹. С ростом температуры синтеза увеличивается удельная поверхность препаратов: при 550 °С 1131 м²г⁻¹, при 700 °С – 2040 м²г⁻¹, при 900 °С – 2162 м²г⁻¹[21].

3.2. STF С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

В упомянутых в предыдущем разделе монографии примерах синтеза STF полимеры часто получались аморфными и только иногда на фоне аморфной фазы встречались островки относительно упорядоченных кристаллитов с АА-упаковкой полимерных слоев, которые давали дифракционные картины, позволявшие определить параметры элементарных ячеек.

Существует способ [105] синтеза кристаллов STF, в которых слои чередуются по закону двуслойной гексагональной АВ-упаковки. Ребра такой гексагональной элементарной ячейки имели величины $a = 14,52 \text{ \AA}$, $c = 6,27 \text{ \AA}$. Кристаллы имеют миллиметровые размеры, очевидные элементы огранки, могут быть эксфолированы ультразвуком в жидкой фазе или механически с помощью липкой ленты. В первом случае в дисперсии образуются нанолиты с латеральными размерами в несколько микрон и толщиной 2–3 нм, а во втором линейные размеры нанолитов превышают 10 мкм, а толщина в среднем равна 4 нм (стопка высотой около 12 слоев). Кристаллы имеют желтый цвет (обратите внимание: синтез в расплаве ZnCl_2 при 400°C и выше дает вещество черного цвета, что подтверждает вышеупомянутый факт обугливания этого вещества в процессе синтеза). Получают такие кристаллы из 1,4-дицианбензола в трифторметансульфоновой кислоте. Кристаллы имеют незначительную удельную поверхность $142 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, узкое распределение пор по их ширинам (что характерно для кристаллов) очень близкое к 0,6 нм.

Авторы работы [36] ароматические нитрилы сначала полимеризовали при 400°C с образованием STF, а затем полимер пиролизовали в аргоне при 900°C . В качестве растворителя для синтеза STF предложен расплав смеси безводной соли FeCl_3 и серы, что вызывает, по мнению авторов статьи, образование сайтов Fe-N_x (нужных для практического использования полученного продукта реакции) и допирование полимера серой во время процесса пиролиза. В зависимости от используемых прекурсоров величина удельной поверхности STF находилась в пределах от 739 до $2710 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Из результатов, изложенных в работе [36], следует, что величины поверхности и пористости зависят от структуры линкеров, оказывающих влияние на строение полимеров.

Не удивительно, что кристалличность, величина площади поверхности и пористость зависят от способа синтеза. Как указывалось выше, синтез СТФ можно вести не только посредством тримеризации нитрилов, но и с образованием линкеров при наличии триазиновых циклов в прекурсорах. Например, синтез 1,2,3-триазольных циклов в качестве линкеров выполнен в [106]. Вещество коричневого цвета (молекулы полимера имели только сопряженные связи между атомами) было рентгеноаморфным. Совпадение вычисленного и экспериментального элементного составов плохое: вычислено для $(C_{12}H_7N_4)_n$: С 69,54, Н 3,41, N 27,04; определено для $(C_{12}H_7N_4 \cdot 0,05SO_4^{2-})_n$: С 57,37, Н 4,17, N 18,75, S 0,733. Такое часто встречается у СТФ. Микропористый полимер имел поверхность $431 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и широкое распределение пор по их размерам с максимумом при 1,2 нм.

В [98] на основе тетрафторфталонитрила в расплавленной элементной сере получен полимер черного цвета, рентгеновские порошкограммы свидетельствовали об относительной закристаллизованности СТФ, причем рентгенограммы не совпадали с рентгенограммами исходных серы или тетрафторфталонитрила. Похожий подход получения СТФ циклотримеризацией 1,4-дицианобензола в расплаве элементной серы использован в [97], аналогично работе [98]. Оказалось, что в полимере СТФ поры были полностью заняты серой.

3.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИНИТРИЛОВ В ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

Выше, в разделе монографии, где изложены условия синтеза, уже отмечалось, что в трифторметансульфоновой кислоте полимеризовались такие динитрилы, которые приводили к образованию плоских молекул полимеров, обладающих системой сопряженных

связей (есть и единственное исключение, где сопряженных связей нет). Наличие системы сопряженных связей способствует лучшей кристалличности и меньшей величине поверхности.

3.3.1. Полимеризация 1,4-дицианбензола

Полимеризация 1,4-дицианбензола в трифторметансульфоновой кислоте ведет к СТФ с низкими значениями удельных поверхностей полимеров вне зависимости от их кристалличности, и кристалличность не связана с наличием системы сопряженных связей в полимере. Причина заключается в низкой температуре синтеза. Синтез, выполненный при комнатной температуре [37], давал вещество с низкой кристалличностью и малой поверхностью $19 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Аморфный СТФ получен [38] нагреванием 1,4-дицианбензола до 100°C в течение 20 минут. Полимер обладал крайне низкой величиной поверхности $5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, при размере пор $29,5 \text{ нм}$ и общем объеме пор $0,03 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Полимеризация 1,4-дицианбензола на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей при 100°C приводила к образованию плохо закристаллизованного полимера, о чем свидетельствовала рентгеновская дифракция [59]. Тем не менее, с помощью электронной микроскопии можно было выделить отдельную область, обладающую отчетливой электронной дифракцией, свидетельствующей о гексагональной кристаллической упаковке слоев полимера. Величина поверхности была очень небольшой $11 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. В работе [107] рентгеновская порошковая диаграмма свидетельствовала об образовании полимера, чья кристалличность граничила с аморфностью. Удельная поверхность СТФ равнялась $19 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

У полимера, полученного из 1,4-дицианбензола в расплаве моногидрата *n*-толуолсульфоновой кислоты [93], были определены параметры элементарной кристаллической гексагональной ячейки: $a = 12,580 \text{ \AA}$, $c = 3,418 \text{ \AA}$ (по четырем пикам на порошковой рентгенограмме). Полимер обладает системой сопряженных связей. Удельная поверхность для образца, была невелика $535 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

3.3.2. Прочие динитрилы

В жидкой трифторметилсульфоновой кислоте получались аморфные СТЕ с умеренной удельной поверхностью. Например, в [41] получен СТЕ, являющийся типичным аморфным полимером (по данным рентгеновской дифракции) даже при наличии системы сопряженных связей. Он имеет удельную поверхность $784 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Синтез аморфных полимеров выполнен при 0°C [44] и при комнатной температуре [45]. Исходными спейсерами служили тетра(4-цианофенил)этилен и его производные, что не позволяло системе сопряженных связей образоваться. Удельная поверхность лежала в интервале $625\text{--}896 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Общий объем пор находился в диапазоне $0,32\text{--}0,49 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. В работе [46] полимер, полученный в присутствии ТфОН, не имел системы сопряженных связей. Площадь его удельной поверхности оказалась равной $358 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а объем пор $0,22 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$.

В работах [42, 43] условия синтеза отличались от предыдущих примеров: полимеризация протекала при 100°C в твердом состоянии в парах трифторметилсульфоновой кислоты. Удельная поверхность синтезированных трех аморфных полимеров была незначительной и не превышала $78 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Таким образом, синтез полимеров в мягких условиях характеризуется образованием в основном аморфных структур или соединений с низкой кристалличностью, у которых величина удельной поверхности изменялась от единиц до $900 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

3.4. КОНДЕНСАЦИЯ АМИНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

3.4.1. Каркасы с системой сопряженных связей

3.4.1.1. 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-триазин

В работе [48] в качестве прекурсора использовали 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазин (ТАТ), а одним из двух других прекурсоров были 2,5-дигидроксibenзол-1,4-дикарбоксальдегид (DHBD)

или 1,3,5-триформилфлюороглюцинол (TFP). Полученные полимеры обозначили как TAT-DHBD и TAT-TFP. Кристалличность CTF оказалась невысокой, однако можно было определить параметры гексагональной элементарной ячейки и AA порядок наложения слоев. Было также показано, что слои полимера слегка смещаются друг относительно друга вдоль длинной диагонали основания элементарной гексагональной ячейки, а поэтому истинная сингония кристалла не выше ромбической. Удельные поверхности TAT-DHBD и TAT-TFP оказались равными 750 и $646 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а пористость $0,36$ и $0,44 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно. А полимер, полученный конденсацией 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина с терефталальдегидом [49], имел почти такие же площадь поверхности $716 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и объем пор $0,32 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ при весьма посредственной кристалличности.

Для получения пористых иминно-связанных полимеров посредством конденсации 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина с 9,10-антрацендикарбоксальдегидом (PIN1) или с 4,4',4'',4'''-метантетракис-бензальдегидом (PIN2) использовался особый температурный протокол [50]. Наивысшей была температура 180°C . Аморфные PIN1 и PIN2 имеют удельную площадь поверхности $458 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $325 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, анализ пор показывает наличие микро- и мелких мезопор с диаметром от $0,6$ до 5 нм .

Умеренно кристаллический полимер с системой сопряженных связей, полученный конденсацией 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина и 2,3-дигидроксибензол-1,4-дикарбоксальдегида [52], имел внутримолекулярные водородные связи в линкере (рис. 31), которые способствовали, по мнению авторов [52, 68], удержанию фенильных колец в одной плоскости и образованию стекинга слоями полимера. Средний размер пор оказался близким к $3,5 \text{ нм}$. Величина поверхности и объем пор не определялись.

CTF, синтезированный [53] с использованием реакции конденсации 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина и 1,3,5-триформилфтороглюцинолом, наряду с умеренной кристалличностью обладает удельной площадью поверхности $609 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и объемом пор $0,351 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$.

3.4.1.2. Другие прекурсоры STF

Получен полимер [54] реакцией между 1,4-диаминбензолом и 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трибензальдегидом. На порошковой рентгенограмме было зарегистрировано пять пиков (рис. 42), что свидетельствовало об относительно приемлемой закристаллизованности полимера. Однако присутствие двух отражений с индексами (111) следует считать опечаткой. Удельная площадь поверхности полимера составила $160 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$. Вычисленный общий объем пор – $0,0175 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$, а средний размер пор – примерно $7,6 \text{ Å}$.

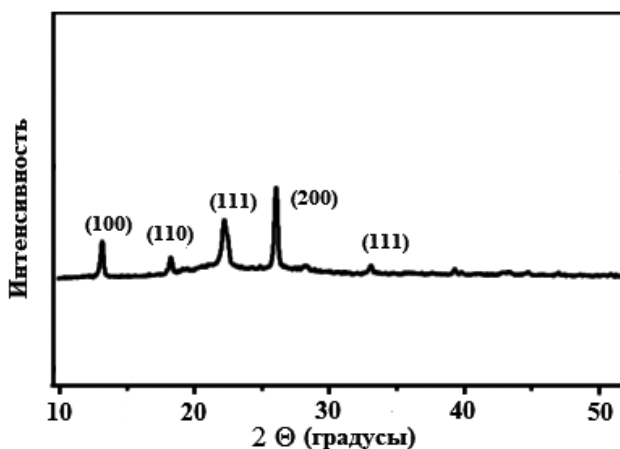


Рис. 42. Рентгенограмма порошка полимера [54]

Из смеси *трис*-(4-формацилфенокси)-1,3,5-триазина и *n*-фенилендиамин получил [60] полимер с системой сопряженных связей. Авторы определили из порошковой рентгеновской дифрактограммы параметры гексагональной элементарной ячейки $a = b = 37,526 \text{ Å}$, $c = 3,575 \text{ Å}$ по четырем отражениям от плоскостей (100), (110), (200) и (120), что, скорее всего, является опечаткой, так как в индексах Миллера всех четырех отражений $l = 0$ и определить параметр c невозможно. Но кристалличность образца экспериментально доказана. Удельная поверхность полимера составила $1008 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, размер пор $3,70 \text{ нм}$.

Желтый кристаллический полимер получен [61] конденсацией меламина и 1,3,5-триформилфлороглюцинола. По порошковой рентгенограмме определен АА-тип наложения слоев полимера друг на друга. Удельная поверхность составила $277 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а размер пор имеет максимум при 1,3 нм.

Обнаружено [63], что 2,5-диаминогидрохонон дигидрохлорида с 2,4,6-*трис*-(4-формилфенил)-1,3,5-триазином образуются наноленты шириной 40–50 нм, которые при продолжении синтеза образуют нанотрубки. Порошковая рентгеновская дифракция позволила определить параметры элементарной гексагональной ячейки $a = b = 35,6565 \text{ \AA}$; $c = 3,4790 \text{ \AA}$ и АА-порядок наложения слоев полимерных молекул друг на друга в кристалле. Кристаллический полимер обладал значительной поверхностью – $1855 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Показано [64], что синтез СТФ конденсацией ароматических амидов карбоновых кислот в присутствии P_2O_5 приводит к образованию s-триазиновых циклов. Полимер, полученный при 400°C , значительно лучше закристаллизован, более термически стабилен и, по-видимому, имел большую молекулярную массу, чем тот, который получен при 350°C . Анализ порошкограммы СТФ позволил заключить, что упаковка нанолистов в кристалле соответствует типу АА. Удельная поверхность СТФ оказалась равной $2034,1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а объем пор $1,04 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$.

Последние два примера [63, 64] свидетельствуют о том, что кристалличность полимера не всегда связана с малыми удельной поверхностью и пористостью. И наоборот, аморфный СТФ, как оказалось [59], может иметь очень малую удельную поверхность $47,98 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Нередко о кристалличности СТФ ничего не сообщается. В частности, проведена реакция [22] между 1,3,5-*трис*-(4-формилбифенил) бензолом и 2,4,6-*трис*-(4-аминофенил)-1,3,5-триазином. Удельная площадь поверхности полимера составила $729 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а средний размер пор – 3,5 нм. Авторами [58] получен полимер из 3,6-дикарбальдегида-N-этилкарбазолаи солянокислого терефталамидина. Температура менялась в диапазоне от 60 до 150°C . Удельная поверхность полимера была скромной, $650 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Синтез [70] но-

вых микропористых полиимидных сеток, выполненный в результате конденсации перилена-3,4,9,10-тетракарбонового дианггирида и 1,3,5-триазина-2,4,6-триамина, дает полимер, имеющий очень небольшую величину поверхности $19 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Объем пор был равен $0,043 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$.

Синтез полимера в среде, которая одновременно выполняет роль темплата, может приводить к очень большим удельным поверхностям. С целью создания протон проводящей мембраны 3,3'-диметилбензидин смешивался с гидратом аминокислоты (PTSA·H₂O) и к ним добавлялся триформилфтороглюцинол [57]. Удельная поверхность мембраны была ничтожной, $10\text{--}29 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, но после удаления PTSA·H₂O горячей водой удельная поверхность STF оказалась рекордной – $2583\text{--}2933 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Такие результаты недостижимы даже в результате обугливания STF. Полимеры с системой сопряженных связей, полученные при смешивании 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина, терефталальдегида и трифторметилсульфоновой кислоты [62], обугливались при температурах от 650 до 950 °С в аргоне. Удельная поверхность полученных материалов увеличивалась с ростом температуры прокаливания от $373 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ при 650 °С до $950 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ при 950 °С. Одновременно снижалось содержание азота от 7,26% при 650 °С до 1,51% при 950 °С. О кристалличности препаратов не сообщается.

Далеко не всегда можно получить STF в кристаллическом состоянии. Полиимиды с системой сопряженных связей, полученные из смеси меламина и дианггирида, оказались аморфными [67].

3.4.2. Каркасы без системы сопряженных связей

Если нужно получить STF с максимальными значениями поверхности и пористости, то предпочтительно отказаться от кристалличности и системы сопряженных связей. Ковалентный органический каркас на основе триазина был синтезирован в сольватермических условиях [70]. Рентгеновская порошковая диаграмма по-

казала один интенсивный пик при $2\theta = 2,71$ и три слабых пика при углах $4,69^\circ$, $5,41^\circ$ и $7,27^\circ$ соответственно, которые приписываются отражениям от плоскостей (100), (110), (200) и (210). Перечисленные пики отражают кристалличность внутри каждого слоя, но не кристалличность всей массы STF. Бросается в глаза отсутствие пика (001), который пусть и очень широкий, но всегда присутствует на порошковых рентгенограммах STF из-за наложения слоев STF друг на друга. Его отсутствие указывает на непараллельность плоскостей слоев STF, что, по-видимому, и ведет к умеренной удельной поверхности: площадь поверхности данного полимера равна $882 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, что для кристаллической формы STF немало. Такое расположение наноллистов STF, не имеющих системы сопряженных связей, вполне ожидаемо.

Ковалентные органические каркасы синтезированы [71] на основе 2,4,6-*трис*-арилокси-1,3,5-триазиновых соединений. Порошковый рентгеноструктурный анализ проводили на двух образцах. Дифрактограмма одного из них показала пик (100) при $3,79^\circ$ с высокой интенсивностью дифракции. В дополнение к пику (100) проявились дифракционные пики при $6,66$, $7,71$ и $10,23^\circ$, которые были отнесены к плоскостям отражения (110), (200) и (210) соответственно. Дифрактограмма другого образца показала основной пик при $2,64^\circ$ (100) и незначительные пики при $4,66$, $5,40$, $7,21$, $9,49^\circ$, которые были проиндцированы как (110), (200), (210) и (310) соответственно. Удельные площади поверхности $1589 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для TPT-COF-1 и $1441 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для TPT-COF-2 достаточно большие даже для аморфиков. Их величины, необычно большие для кристаллической формы STF, и отсутствие пика (001) можно объяснить так, как это было сделано выше при обсуждении работы [70]. Суммарные объемы пор составили $V_p = 0,92 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и $1,25 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$.

В результате нагревания смеси 2,4,6-*трис*-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина и *трис*-(4-формилфенил)амин образывался [69] полимер с удельной поверхностью $2938 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, размером микропор 1,5 и 1,7 нм и общим объемом пор $1,32 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. По пяти отражениям на порошковой рентгенограмме от плоскостей (100), (210), (200), (310) и (001) удалось определить параметры гексагональной эле-

ментарной ячейки $a = b = 19,90 \text{ \AA}$, $c = 3,94 \text{ \AA}$. Наличие отражения (001) свидетельствует о регулярном наложении нанослоев СТФ друг на друга. Такое сочетание кристалличности и высоких значений удельной поверхности и пористости возможно в силу буклированности слоев, возникающей из-за присутствия трифениламинных групп атомов. Это ведет к «рыхлости» полимера и увеличению параметра элементарной ячейки до $c = 3,94 \text{ \AA}$ от обычного среднего значения $3,3\text{--}3,6 \text{ \AA}$. Рыхлость полимера приводит к большим величинам удельной поверхности и объема пор.

Синтезированный [72] из меламина и 1,4-пиперазиндикарбоксальдегида ковалентный иминный каркас обладал относительно однородным размером наночастиц – приблизительно 70–100 нм. Полимер выделялся наличием однородных микропор. Его удельная площадь поверхности составила $722 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. О кристалличности или аморфности полимера не сообщается.

В заключение этого раздела отметим, что нанокаркасы без системы сопряженных связей получают конденсацией аминов с альдегидами в мягких условиях. Синтез приводит в основном к кристаллическим структурам, обладающих удивительно большой удельной площадью поверхности и значительным объемом пор.

3.5. ПРОЧИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТФ

СТФ из 1,4-дицианбензола был получен в расплаве моногидрата *n*-толуолсульфоновой кислоты. Были определены параметры элементарной кристаллической гексагональной ячейки $a = 12,580 \text{ \AA}$, $c = 3,418 \text{ \AA}$. Удельная поверхность образца, дополнительно прокаленного при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, равнялась $535 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [93].

3.5.1. Конденсация Кновенагеля

2,4,6-трис(4-формилфенил)-1,3,5-триазин и 2-фенилацетонитрил в результате реакции конденсации Кновенагеля образуют полимер желтого цвета [89], обладающий системой сопряженных

связей, которая содержит только атомы углерода. Такой полимер не подвержен реакции гидролиза. Методом СЭМ были обнаружены наноллисты с латеральными размерами, достигавшими десятков микрон. ПЭМ высокого разрешения продемонстрировал поры диаметром около 2 нм, величина которых подтверждена рентгеноструктурно. Порошковая рентгеновская дифракция доказала кристаллическое строение полимера, определила параметры гексагональной элементарной ячейки $a = b = 37,534 \text{ \AA}$, $c = 3,499 \text{ \AA}$, и АА-порядок наложения слоев в кристалле. Удельная поверхность кристаллического полимера небольшая, $232 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, диаметры пор 12 и 22 \AA . Последний размер пор в пределах 10%-ной ошибки совпадает с тем результатом, который был получен методом ПЭМ высокого разрешения, а первый размер пор, 12 \AA , соответствует наложению слоев по закону АВ, что свидетельствует о наличии ошибок наложения слоев в упаковке типа АА. Ширина запрещенной зоны кристаллического полимера, измеренная электрохимически, составила 2,36 эВ, что свидетельствовало о возможности использования этого полимера в качестве фотокатализатора.

3.5.2. Синтез из хлоридов и аминов или иминов

Синтез СТФ из цианурхлорида и перилендиимида весьма [95] примечателен. Пожалуй, был получен наилучшим образом закристаллизованный полимер. На это обстоятельство указывает картина порошковой рентгеновской дифракции (рис. 43).

Дифракционный пик (001) при $2\Theta = 26,9$ соответствует расстоянию $3,3 \text{ \AA}$, на котором располагаются соседние слои ароматических молекул СТФ в стопках. Средний размер кристаллического домена СТФ равен 12 нм и был рассчитан по уширению пиков отражения с помощью уравнения Шеррера, и хорошо совпадает с размерами, полученными методом АФМ. Также определено, что наиболее часто встречающиеся порывы в таком СТФ имеют диаметр 3,9 нм. Удельная площадь поверхности и объем пор не определя-

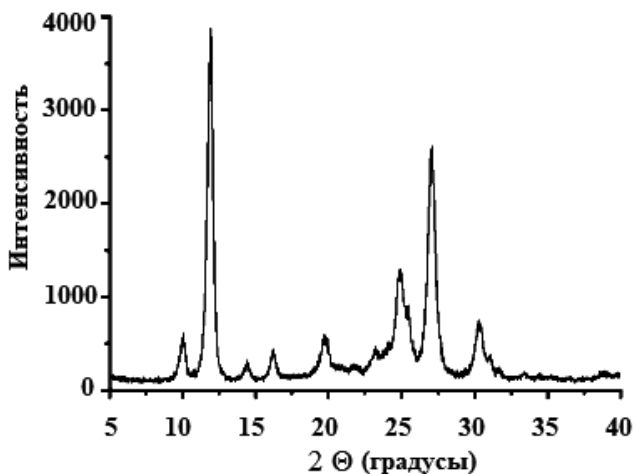


Рис. 43. Картина рентгеновской дифракции порошка СТФ [95]

лись. Полимер не имеет системы сопряженных связей, и его кристалличность, по мнению авторов [95], определяется структурой линкеров, содержащих периленовые фрагменты. Однако ранее мы рассмотрели полимер с подобными линкерами [59], и тот полимер был аморфен и имел очень малую удельную поверхность.

В обоих полимерах, синтезированных из терефталойлхлорида (или *изо*-фталойл хлорида) и меламина [94], мостиковая имино-группа имеет по две одинарные связи, в результате чего системы сопряженных связей, пронизывающей каждую молекулу СТФ и способствующей плоскостности нанолита полимера, не существует. Молекула, скорее всего, должна быть неплоской из-за многообразия конформаций молекул, однако кристалличность обоих СТФ, судя по их порошковым рентгенограммам, достаточно удовлетворительная, а удельная поверхность очень низкая: 40 и 20 м² г⁻¹, что неудивительно: высокая кристалличность нередко сопровождается малой удельной поверхностью. Существенную кристалличность данных образцов, не имеющих системы сопряженных связей, можно рассматривать как удивительный случай. Его можно объяснить только тем, что каждый последующий слой полимера

растет на предыдущей молекуле полимера как на подложке, повторяя все причудливые, стихийно сложившиеся изгибы предыдущей молекулы.

Когда в качестве прекурсоров использовались 1,4-фенилендиамин и цианурхлорид [85], то полимер, судя по рентгеновской порошковой диаграмме, имел аморфную природу и обладал при этом незначительной удельной поверхностью $22,1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Общий объем пор был равен $0,076 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ при среднем размере пор $1,86 \text{ нм}$. Системы сопряженных связей у полимера нет.

Из смеси меламина и гексахлороциклотрифосфазена получен [86] аморфный полимер с удельной площадью поверхности равной $50,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Системы сопряженных связей у полимера нет.

Из меламина и цианурхлорида получен полимер [84], удельная поверхность которого достигала $840 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Возможно, способ нагрева (СВЧ) в отсутствие системы сопряженных связей у полимера обеспечил удельную поверхность средней величины. О кристалличности/аморфности препарата не сообщается.

В результате реакции 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)-трис-(бензен-1,3-диола) с терефталальдегидом получен [96], по данным рентгеновской порошковой диаграммы, аморфный полимер. Полимер не имеет системы сопряженных связей. Функция распределения пор по размерам имела два максимума – при $5,5 \text{ Å}$ и при $8,5 \text{ Å}$. Удельная площадь поверхности и пористость не определялись.

3.5.3. Реакция Сузуки–Мияура

Она использована [87] для получения полимера из 2,4,6-трис-(4-бромфенил)-1,3,5-триазина и 1,4-фенилендиборной кислоты. Полимер не имеет системы сопряженных связей; о кристалличности/аморфности препарата не сообщается. Нанолисты полимера сворачивались в трубки длиной около 25 мкм , внешним диаметром 135 нм и толщиной стенок 60 нм . Удельная поверхность была равна $409 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

3.5.4. Реакция Фриделя–Крафтса

Показано [82], что реакция цианурхлорида и пиррола в присутствии AlCl_3 дает, согласно рентгеновской порошковой диаграмме, аморфный полимер. Этот же полимер, обугленный при 700°C в присутствии ZnCl_2 , содержал не более 7,27 масс. % азота, а минимальное содержание азота, 0,22 масс. %, зафиксировано в образце, активированном посредством КОН с последующим прокаливанием при той же температуре 700°C , причем удельная поверхность у последнего образца была одной из самых больших, $2616\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$.

Показано [78], что если нагревание до 40°C смеси растворов цианурхлорида и *n*-кватерфенила с добавлением безводного AlCl_3 , ведет к образованию полимера с высокой удельной поверхностью ($1178\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$).

При получении гибридного материала на первой стадии синтеза выполнена реакция между цианурхлоридом и 1,3,5-трифенилбензолом в присутствии AlCl_3 при 40°C [76]. Получен аморфный (по данным рентгеновской порошковой диаграммы) полимер, удельная площадь поверхности которого равнялась $660,4\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ при размере пор с максимумами при 0,60 и 1,23 нм. Общий объем пор равнялся $0,429\text{ см}^3\text{ г}^{-1}$. Полученный из цианурхлорида и терфенила пористый полимер имел удельную площадь поверхности $667\text{ м}^2\text{ см}^{-1}$ и средний размер пор 1,8 нм [79].

Реакция Фриделя–Крафтса может проходить с метансульфоновой кислотой в качестве катализатора вместо AlCl_3 [80]. Например, цианурхлорид реагирует с трифениламином при 140°C в присутствии метансульфоновой кислоты. Кроме трифениламина в работе использованы другие прекурсоры, содержащие трифениламинный фрагмент. Синтезированные полимеры, согласно данным рентгеновской дифракции, имели аморфную природу. В зависимости от используемых прекурсоров площадь поверхности лежала в диапазоне $308\text{--}456\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$, а общий объем пор в интервале $0,022\text{--}0,19\text{ см}^3\text{ г}^{-1}$, что значительно меньше, чем при использовании AlCl_3 .

Цианурхлорид и 9,10-дифенилантрацен в присутствии AlCl_3 в дихлорметане при 85°C давали рентгеноаморфный коричневый

полимер [73], удельная поверхность которого равнялась $702 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а суммарная пористость $0,43 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Если получившийся СТФ прокалить при 700°C , то обугленный материал обретает удельную поверхность равную $1287 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, но пористость изменяется мало $0,50 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Однако если прокалывать СТФ, предварительно обработанный этанольным раствором КОН, то удельная поверхность и пористость увеличиваются до $2271 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0,95 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно.

Реакция между цианурхлоридами 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином в присутствии AlCl_3 при 70°C [74] ведет к получению полимера соответствующего состава. Если исходный порфирин содержал Mn(II) внутри цикла, то получался СТФ, содержащий марганец. Порошкограмма полимера характерна для рентгено-аморфного вещества, что не удивительно, судя по составу и структуре слоя. Удельная поверхность и пористость оказались равными 703 и $1089 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, $0,38$ и $0,56 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ для образца без Mn(II) внутри цикла и с Mn(II) соответственно.

В вышеупомянутых реакциях Фриделя–Крафтса получены только аморфные полимеры. В некоторых статьях нет сведений о кристалличности/аморфности полученных полимеров, но значительная удельная поверхность и пористость позволяют полагать, согласно выявленной выше тенденции, что такие препараты аморфны. Например, реакцией Фриделя–Крафтса получены микропористые полимеры [108] из цианурхлорида с 1,3,5-трифенилбензолом (МСТР-1) и транс-стильбеном (МСТР-2) с удельной поверхностью равной 1452 и $859 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, общим объемом пор $0,73 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и $0,44 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и размером пор $1,51$ и $1,04 \text{ нм}$, соответственно. Аналогичным способом из цианурхлорида и 1,3,5-трифенилбензола синтезирован [75] пористый СТФ с высокой удельной площадью поверхности $1459 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, общим объемом пор $0,73 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и размером пор $1,51 \text{ нм}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что синтезы по реакции Фриделя–Крафтса, выполненные в мягких условиях (не выше 140°C), приводят к аморфным пористым полимерам со значительной удельной площадью поверхности (до $2616 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$).

3.6. КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ СТЕ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ И КИНЕТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ РЕАКЦИЙ

Выберем степень кристалличности получившегося полимера за меру вклада в реакцию полимеризации термодинамического контроля (при этом будем исходить из того предположения, что полученный продукт может быть смесью веществ, одни из которых получены под термодинамическим, а другие под кинетическим контролем), а аморфные препараты будем рассматривать как результат кинетического контроля. Такой выбор критерия отнесения реакции к термодинамическому или кинетическому типам контроля нам кажется полезным, так как термодинамически равновесными бывают только кристаллические вещества, а аморфные фазы всегда неравновесны, а, следовательно, могут быть схвачены только кинетическими ловушками.

В трех исследованиях [49, 50, 53] реакции проводились в ДМФА с 2,4,6-*трис*-(4-аминофенил)-1,3,5-триазином и одним из альдегидов: терефталальдегидом [49], 1,3,5-триформилфтороглюцинолом [53] или с 4,4',4'',4'''-метан-*тетракис*-бензальдегидом [50]. Первые две реакции велись по 12 часов при температуре кипения ДМФА, а третья заканчивалась при той же температуре после 5 суток суммарного времени нагревания в том числе при промежуточных температурах 25, 50, 70, 100 °С в течение суток при каждой температуре. Первые два полимера имели умеренную кристалличность, площадь поверхности 716 м² г⁻¹ и объем пор 0,32 см³ г⁻¹ [49], 609 м² г⁻¹ и 0,351 см³ г⁻¹ [53], а третий был непористым [50] и аморфным, хотя различия периодов нагревания при высших температурах были незначительными. Скорее всего, сказывается отсутствие системы сопряженных связей в полимере, полученном с 4,4',4'',4'''-метан-*тетракис*-бензальдегидом [50].

Обнаружено [63], что в реакции 2,5-диаминогидрохонон дигидрохлорида с 2,4,6-*трис*-(4-формилфенил)-1,3,5-триазином в ДМФА в первые 12 часов образуются наноленты шириной 40–50 нм, а в последующие 60 часов реакции при 120 °С образуются

нанотрубки. Кристаллический полимер, образованный наложением слоев типа АА, обладал значительной поверхностью – $1855 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. По-видимому, определенная доля кристалличности достигалась свертыванием в трубки (свитки), а высокая пористость наложением трубок друг на друга.

Таким образом, судя по кристалличности/аморфности, взаимодействие альдегидов с аминами под термодинамическим контролем ведет при прочих сходных условиях преимущественно к пористым продуктам, молекулы которых обладают системой сопряженных связей [49, 53], но могут получаться и непористые аморфики скорее всего из-за отсутствия системы сопряженных связей [50]. Повышенная пористость СТФ достигается в тех случаях, когда преднамеренно отказываются от системы сопряженных связей в нанолите полимера, т.к. шестичленный цикл может и не замыкаться из-за нарушения системы сопряженных связей. Например, в том же растворителе ДМФА смеси меламина и диангидрида (NTCDA или PMDA см. рис. 25) реагировали [67] при сходных условиях (15 ч при 150°C), и для более глубокого протекания реакции между олигомерами (строительными блоками) осадки нагревали при 330°C в азоте в течение 6 часов. Получился аморфный полимер, возможно, из-за кинетического контроля реакции.

Проведенный анализ показывает, что исследований синтеза СТФ, выполненных в одном и том же растворителе, с одним и тем же катализатором, при тех же концентрациях реагирующих веществ совершенно недостаточно для выявления термодинамического или кинетического контроля. С нашей точки зрения самым надежным свидетельством термодинамического контроля реакции является кристалличность материала, поскольку термодинамически стабильным может быть только кристаллическое вещество, но не аморфное.

4. ПРИМЕНЕНИЕ СТФ

4.1. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

4.1.1. Сорбция радиоактивного йода

Серия бифункциональных сопряженных флуоресцентных микропористых СТФ, которые демонстрируют отличную адсорбционную способность I_2 как в паровой фазе, так и в растворе, была успешно синтезирована [80]. Адсорбционная емкость I_2 для опробованных полимеров 4,92, 4,72 и 4,49 мг г⁻¹ – это самые высокие значения всех СОФ к началу 2019 года. По мнению авторов, это свойство обусловлено большой пористостью, эффективными сайтами сорбции, структурой и взаимодействиями переноса заряда. Кроме того, один из полимеров проявлял чрезвычайно высокую чувствительность обнаружения I_2 (эффективное гашение флуоресценции). Эти результаты позволяют предположить, что такой полимер может быть перспективным абсорбентом сверхвысокой емкости для радиоактивного йода и чувствительным флуоресцентным датчиком I_2 с точки зрения экологии и безопасности.

Эти многообещающие результаты были подтверждены. Было показано [109], что один грамм полимера поглощает 4,31 г йода, что составляет 96% от теоретического значения. Это означает, что полимер имеет каналы в своей структуре, по которым йод добирается до всех возможных центров адсорбции и о значительном сродстве йода к сопряженной системе π -связей, с которыми йод образует комплексы переноса заряда. Даже при очень малой удельной поверхности 50,5 м² г⁻¹ полимер, полученный [86] из меламина и гексахлороциклотрифосфазена и содержащий имино-группы между триазиновыми и трифосфазеновыми циклами, поглощал 262 масс. % йода. Удивительно, но при больших удельных площа-

дях поверхности $431 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $406 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [106] СТФ с 1,2,3-триазольными циклами в составе линкеров продемонстрировали меньшую способность к поглощению паров I_2 – до 160 масс. %.

4.1.2. Сорбция антибиотиков из воды

В литературе показано [79], что СТФ могут быть использованы в качестве твердофазного экстрагирующего вещества для использования в хроматографии. При кипячении смеси цианурхлорида, терфенила и AlCl_3 в дихлорметане образуется коричневатого-черный полимер, который успешно опробован для количественного определения тетрациклина в мясе, молоке и яйцах. Тетрациклин – антибиотик, часто применяемый для лечения сельскохозяйственных животных, поэтому необходимо контролировать его содержание в животноводческой продукции, потребляемой людьми в качестве продуктов питания.

Гибридный материал на основе одного из СТФ [76] включал наночастицы магнетита ради удобного отделения этого гибридного материала от раствора с помощью магнита. Основной целью применения материала являлась сорбция антибиотика 5-нитроимидазола для его количественного определения в сточных водах предприятий мясной индустрии, рыборазведения и больниц. Сорбционная способность полимера была несколько ниже, чем у гибридного материала, хотя магнетит сорбционной способностью не обладал. Гибридный материал успешно был использован для концентрирования 5-нитроимидазола из различных образцов воды с последующим количественным определением антибиотика.

4.1.3. Сорбция фенолов и ПАВ из воды

СТФ были применены [102] для сорбционной экстракции восьми фенолов (включая фенол, 2-хлорфенол, 2-нитрофенол, 4-нитрофенол, 2,4-диметилфенол, п-хлор-м-крезол и 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол) из образцов воды, взятых из окружающей

среды, с последующей высокоэффективной жидкостной хроматографией и (ВЭЖХ-УФ) обнаружением в ультрафиолетой области. STF показали лучшую эффективность экстракции целевых фенольных соединений в сравнении с коммерческими сорбентами: было получено хорошее относительное извлечение с уровнем детектирования в диапазоне 2–50 мкг/л.

В литературе [7] приведен пример сорбирования полимером STF-1 до 4 г^{-1} поверхностно-активных веществ (алкилполигликолята и додецилсульфата натрия) из водного раствора ($c = 8,0 \text{ ммоль л}^{-1}$), что более чем в 20 раз превышает гравиметрическую поглощающую способность сажи. Такое высокое поглощение авторы связывают с эксфолиацией наноллистов STF.

4.1.4. Сорбция газов

Множество исследований посвящено сорбции газов, что естественно для веществ со столь развитой пористостью, как у STF. Авторами [73] отмечено, что когда хотят получить высокопористый материал для сорбции газов, синтезируют STF с трехмерной, а не плоской структурой каждой молекулы. Иногда синтез намеренно ведут так, чтобы структура молекулы полимера получилась иррегулярной. Например, 9,10-дифенилантрацен, молекула которого может вступать во взаимодействие с цианурхлоридом разными положениями в присутствии AlCl_3 , образует рентгеноаморфный коричневый полимер с выходом 78%. Если прокалить STF, предварительно обработанный этанольным раствором KOH, то удельная поверхность и пористость увеличиваются до $2271 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $0,95 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно. Такой материал оказывается хорошим сорбентом газов.

Однако непропорционально большая доля исследований посвящена углекислому газу [5, 9, 34, 35, 40, 49, 60, 64, 66, 85, 94]. В работе [82] утверждается, что лучшими сорбентами являются препараты с максимальным содержанием азота, а не с максимальной удельной поверхностью. В работе [84] сообщается о том, что увеличение содержания азота в полимере позволило эффективно

улавливать большое количество CO_2 , при этом емкость накопления CO_2 на единицу удельной площади поверхности (на $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$) является высокой. Авторами [27] даже была разработана стратегия для создания нового семейства сопряженных триазиновых каркасов (СТФ) на основе гексаазатрифенилена для эффективного улавливания CO_2 . Полученные специфические материалы демонстрируют исключительно высокую способность поглощения CO_2 (до $4,8 \text{ ммоль г}^{-1}$ при 297 К и 1 бар). Синергетические эффекты ультрамалопористости и богатых азотом участков полимера дают структуру с самой высокой адсорбционной способностью CO_2 среди известных пористых органических полимеров. Однако, по мнению авторов работы [31], объем поглощенного CO_2 преимущественно зависит от объема микропор, а не от общей удельной поверхности, в то время как содержание азота является вторичным эффектом, слабо усиливающим поглощение CO_2 . Особо изучается улавливание углекислого газа из влажных топочных газов [96]. Каналы с триазинофенольным покрытием обеспечивают адсорбцию CO_2 $2,8 \text{ ммоль г}^{-1}$ с хорошей селективностью 120:1 из смеси (85% N_2 , 15% CO_2) при 303 К, 1 бар.

Аморфные микропористые полимеры показывают более высокую адсорбцию CO_2 , тогда как CH_4 и N_2 были едва сорбированы [110]. Ввиду возможного применения СТФ для разделения газов изучена сорбция CO_2 и CH_4 [93]. Для углекислого газа достигаются значения адсорбционной емкости $35 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$ при 100 кПа, а для метана в 3,5 раза меньше в тех же условиях. В работе [72] рассматривается проблема возможного улавливания и отделения CO_2 и N_2 от CH_4 для очистки природного газа и контроля выбросов парниковых газов. Авторы изучили материал микропористых ковалентных иминных каркасов, полученных путем конденсации основания Шиффа, и продемонстрировали их превосходную химическую стойкость как в кислых, так и в основных средах и высокую термостабильность. Однокомпонентное исследование газовой адсорбции показало поглощение CO_2 и CH_4 $3,32 \text{ ммоль/г}$ и $1,14 \text{ ммоль/г}$ соответственно при 273 К и 1 бар, в сочетании с коэффициентами селективности разделения по парам газов CO_2/CH_4 , CH_4/N_2 и CO_2/N_2

из 23, 11,8 и 211 соответственно. По сообщениям других авторов, коэффициент селективности адсорбции в смеси газов CO_2/CH_4 , достигает 6,1 при 273 К / 1,0 бар [74], 8–12 [50], 12 [39]. Авторы [20] осуществили разработку STF с ультрамикропорами и высоким содержанием азота, селективность которого по CO_2 в смесях с CH_4 достигала 20,5 при 298 К. Из изложенного видно, что величины коэффициентов селективности сорбции CO_2/CH_4 различаются почти в 4 раза ввиду различий свойств разных STF.

Коэффициенты селективности CO_2 в смеси газов CO_2/N_2 , взятые из разных литературных источников, различаются еще больше: вместо упомянутой выше величины 211 [72] сообщается о диапазоне 31,3–88,5 при сопоставимых значениях 273 К / 1,0 бар [28], но неожиданно низкий коэффициент селективности (25,6 при 298 К / 1 бар) [11] трудно оправдать различиями свойств STF с учетом более высокой температуры измерений.

Тримеризацией нитрила в расплаве ZnCl_2 получен полимер, который обладал превосходной способностью сорбировать ацетилен [25]: его адсорбционная способность составила $104 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ при 273 К или $74 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ при 298 К. Коэффициент отделения ацетилена от этилена достиг величины 246. Это очень важный результат.

Адсорбция C_2H_2 , C_2H_4 и CO_2 на полученных в расплаве ZnCl_2 образцах показала зависимость от упорядоченности сорбентов, а не от удельной поверхности. Удельная поверхность росла с ростом степени обугливания образцов [33]. Обработка полимера парами брома выявила зависимость содержания двойных связей от условий синтеза: чем выше температура или больше содержание ZnCl_2 , тем меньше остается двойных связей и растет степень обугливания. Селективность адсорбции полученными полимерами находилась в пределах 14,5–24,5 для смеси газов $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$ и 9,4–14,8 для смеси $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$. Высказано мнение о том, что ацетилен и этилен сорбируются за счет π - π взаимодействий с полимерами, обладающими двойными связями.

Кристаллический STF с высокой удельной поверхностью ($2034,1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) показал высокую поглощающую способность H_2 (1,75 масс. % при 77 К) [64]. Отмечено [31], что STF-1 сорбирует во-

дород при давлении 1 бар в количестве 2,12 масс. % от массы СТФ-1 при 77 К. Сорбция водорода триазиновыми каркасами на основе фталазинона может достигать 1,92 масс. % (77 К / 1 бар) [29]. Ферроценовые функционализированные СТФ сорбируют водород в меньшем количестве (1,75 масс. % при 77 К / 1,0 бар) [83]. Еще меньше (1,47 масс. % при 77 К / 1 бар) сорбируют имидные СТФ [51]. Совсем мало – 1,13 масс. % и менее (77 К / 1 бар) сорбируют водород СТФ, синтезированные из гибких 2,4,6-триарилокси-1,3,5-триазиновых строительных блоков [71].

Указывается, что СТФ могут быть использованы в качестве эффективных химических чувствительных агентов для обнаружения различных нитроароматических соединений [44]. Промонстрирована чувствительность фотолюминесцентных свойств СТФ, синтезированного из *тетракис*-(4-цианофенил)этилена, к нитроароматическим соединениям. Интенсивность флуоресцентного излучения СТФ гасится приблизительно на 71% в присутствии 2,4,6-тринитрофенола [45]. Было обнаружено [53], что суспензии СТФ, синтезированного с использованием реакции конденсации 1,3,5-*трис*-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина (ТАРТ) и 1,3,5-триформилфтороглюцинола (TFP), в полярных растворителях сильно люминесцируют при облучении ультрафиолетовым светом и можно обнаруживать различные нитроароматические соединения с хорошей чувствительностью путем гашения флуоресценции при концентрациях 2,4,6-тринитрофенола вплоть до 10^{-8} М. Максимальное гашение флуоресценции наблюдается для тринитрофенола (61,7% при $5,46 \times 10^{-7}$ М), при этом постоянная Штерна–Фольмера равна $2,7 \times 10^6 \text{ М}^{-1}$.

4.2. КАТАЛИЗ

4.2.1. Фотокатализаторы

Большинство ковалентных триазиновых каркасов в той или иной мере обладают полупроводниковыми свойствами. Например, кристаллический СТФ, полученный из 2,4,6-*трис*-(4-формилфенил)-

1,3,5-триазина и 2-фенилацетонитрила [89], имеет ширину запрещенной зоны 2,36 эВ (измеренную электрохимически), что позволяет использовать этот полимер в качестве фотокатализатора. Благодаря укладке АА-типа в кристаллических фрагментах полученные СТФ обладают микропористостью, уменьшается ширина их запрещенной зоны, повышается фотокаталитическая активность, в том числе улучшается генерация синглетного кислорода.

Основное внимание исследователей было сосредоточено на разложении воды на водород и кислород под воздействием солнечного света. На основе систематического изучения электронных зонных структур, энергетических уровней зоны проводимости и валентной зоны и спектров оптического поглощения исследователи определили СТФ как новый класс 2D-органических катализаторов для расщепления воды, приводимых в действие видимым светом [111]. В работе [112] на основе теоретических расчетов обсуждается способность полимеров действовать в качестве фотокатализаторов для производства возобновляемого водорода из воды и солнечного света. В частности, подчеркивается важная роль предотвращения рекомбинации электронов и дырок в этих материалах, а также возможные микроскопические причины наблюдаемых в эксперименте изменений фотокаталитической активности полимера с увеличением латеральных размеров полимерного нанолита СТФ или изменением химического состава полимера.

В работе [38] выполнена тримеризация 1,4-дицианбензола в трифторметансульфоновой кислоте, и полученный СТФ опробован в качестве фотокатализатора выделения кислорода из воды. Исследования авторов показали, что в зависимости от используемого спейсера получают СТФ, обладающие различными электрохимическими окнами электродных потенциалов (рис. 44). С увеличением числа фенилов в спейсере окно потенциалов становится меньше – от 2,98 для СТР-1 до 2,36 В для СТР-3. Показано, что СТР-2 обладает наилучшими фотокаталитическими свойствами для выделения водорода из воды при облучении ее видимым светом.

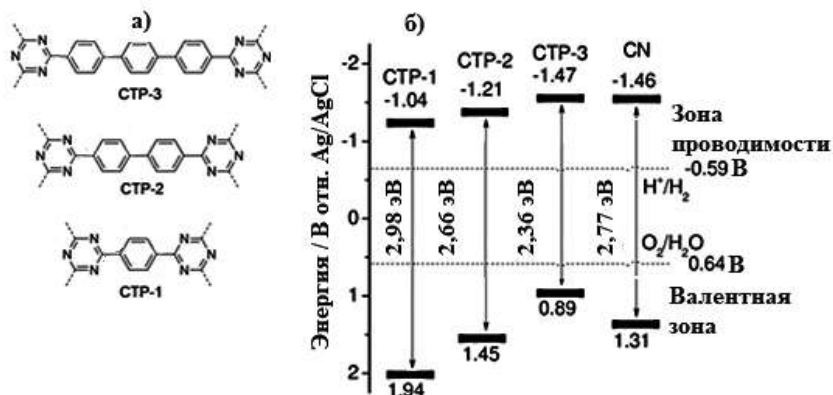


Рис. 44. а) строение СТР и б) соответствующие окна электрохимических электродных потенциалов [38]

На основе литературного анализа, сделан вывод [58] о том, что для повышения эффективности фотокаталитической активности СТР в состав полимера необходимо вводить электронодонорную группу, отводя роль акцептора электронов триазиновому циклу. Это нужно для того, чтобы затормозить рекомбинацию электрон-дырочной пары посредством разведения электронов и дырок по разным частям полимера. В данной работе в качестве фотокатализатора, примененного для разложения воды с выделением водорода, синтезирован полимер с флюореноподобным электронодонорным фрагментом, в котором гетероатомами были либо атом азота, либо кислорода, либо серы. Азотгетероциклический исходный реагент приводил к получению полимера-катализатора, который обеспечивал скорость выделения водорода 538 ммоль ч^{-1} , что превышало скорости выделения водорода полимерами с кислородным и серным гетероатомами в 7 и 2 раза соответственно. Удельная поверхность полимера была весьма скромной, $650 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, ширина запрещенной зоны была равна 2,17 эВ, квантовый выход составил 4,07% при длине волны 420 нм и 2,79% при 500 нм.

СТФ, синтезированный посредством реакции конденсации альдегида и дисолянокислого амидина, имел ширину запрещенной

зоны полимера 2,33 эВ [113], которая позволяла рассматривать его в качестве потенциального фотокатализатора. В частности, было обнаружено, что STF является перспективным фотокатализатором для выделения водорода из воды со скоростью 2647 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ при действии видимого света.

В литературе [10] отмечается, что разработка стабильных органических фотокатализаторов, составы и структуру которых можно легко изменять и которые управляют многостадийными реакциями переноса электронов, лежит в основе новой области фотокатализа полимеров. Авторами получены данные, свидетельствующие о том, что разные температуры реакции во время ионотермического синтеза дают олигомеры STF-1, которые отличаются своей длиной и связностью, что характерно для динамических комбинаторных библиотек. Эти олигомеры являются высокоэффективными фотокатализаторами выделения водорода, демонстрирующими среднюю скорость выделения водорода 10,8 ммоль ч^{-1} (при количестве фотокатализатора 10 мг) при облучении, имитирующим солнечный свет.

Фотокаталитические свойства STF могут быть усилены нанокластерами платины на поверхности полимера. В литературе [37] сообщается о том, что STF с графеноподобной слоистой морфологией был синтезирован реакциями тримеризации нитрилов, катализируемой трифторметансульфоновой кислотой, при комнатной температуре посредством подбора различных мономеров. Наночастицы платины хорошо диспергируются в STF, что объясняется синергетическим эффектом координации металла триазиновыми фрагментами и слоистой структурой наночастиц STF. STF проявляет превосходную фотокаталитическую активность и стабильность для выделения H_2 в присутствии платины при облучении видимым светом (420 нм). Таких исследований много, но они относятся к гибридным материалам, требующим особого рассмотрения в силу их специфики, поэтому мы ограничимся только одним приведенным примером.

Фотохимические синтезы разных соединений также описаны в литературе. Например, получены [42] три STF посредством три-

меризации динитрилов – 2,5-дицианотиофен (CTF-Th), 4,4'-(тиофен-2,5-диил)дибензонитрил (CTF-Th-Ph) или 5-(4-цианофенил)тиофен-2-карбонитрил (asy-CTF). Оптическая ширина запрещенной зоны составила 2,48 эВ для CTF-Th, 2,42 эВ для CTF-Th-Ph и 2,30 эВ для asy-CTF, т.е. все три полимера были полупроводниками и могли быть фотокатализаторами. Реакция дифенилфосфиноксида и дифенилацетилена достигала 93%-ной конверсии после 24 ч взаимодействия в присутствии asy-CTF в качестве катализатора при освещении белым светом. Два других катализатора были менее эффективны: CTF-Th 22% и CTF-Th-Ph 63%. В отсутствие катализатора или света реакции не было.

Из смеси этанольных растворов 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трианилина и глутарового альдегида успешно получили полимер и сконструировали систему сбора света на основе ковалентно связанной нанокapsулы диаметром 180 нм, оболочка которой состояла из двумерных пластинчатых полимеров [55]. По сути, предложен простой метод сборки доноров и акцепторов с контролируемым соотношением донор/акцептор. Эта новая стратегия построения разнообразных систем сбора света на основе наноструктур органических полимеров может быть использована для изготовления различных систем искусственного фотосинтеза.

С помощью реакции Сузуки–Мияура (Suzuki–Miyaura) была синтезирована серия CTF [87]. Ширина запрещенной зоны одного из полимеров составляла 2,93 эВ, что позволило использовать его в качестве фотокатализатора реакции преобразования CO_2 в СО. Восстановление CO_2 с помощью видимого света является традиционным методом производства ценных химикатов. Авторы работы использовали технологию регулирования ширины оптической запрещенной зоны полимеров путем изменения электроноакцепторных (бензотиадиазоловых) и электронодонорных единиц (тиофена) в сочетании с триазиновыми кольцами, получая соединения, способствующие разделению зарядов. Эта методика также обеспечивала контроль текстуры, функциональности поверхности и величин окислительно-восстановительных потенциалов CTF для достижения вызванного светом превращения CO_2 в СО.

Многообещающая фотокаталитическая активность политриазиновых каркасов была продемонстрирована в реакции фотовосстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол при облучении видимым светом [43].

СТФ демонстрируют [114] исключительную стойкость к растворителям и хорошие свойства p-полупроводников, что в совокупности позволяет применять их в многослойных органических фотоэлектрических элементах ради повышения эффективности преобразования солнечной энергии. Поскольку полимер не имел сопряженных связей по всей молекуле из-за фрагментов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_2-\text{O}-$ в каждом из двух мономеров, применявшихся в синтезе полимеров, то КПД преобразования световой энергии в электрическую не превышал 8%.

СТФ, синтезированный для фотокаталитического окисления красителей реакцией конденсации амина и альдегида, имел ширину запрещенной зоны 2,02 эВ. Авторами исследовалось фотокаталитическое окисление метилоранжа (МО), родамина Б (RhB) и метиленового голубого (МВ) красителей. Первый краситель обесцвечивался в нейтральной среде, второй – в кислотной, третий – в щелочной. К водному раствору красителя добавлялся вышеупомянутый СТФ в качестве фотокатализатора, окислителем служила перекись водорода. Без перекиси водорода красители окислялись при освещении на 9, 15 и 50% соответственно. Реакционная среда освещалась светодиодной лампой 10 Вт или естественным светом. При 30 °C полупериод существования МО составил 459 мин., RhB – 79 мин. и МВ – 113 мин.

4.2.2. Другие каталитические свойства

СТФ сами по себе являются катализаторами окислительного (за счет кислорода воздуха) превращения ароматических аминов в имины (амины жирного ряда в таких реакциях имеют выход около 27% всего лишь). Например, СТФ, полученный стандартной полимеризацией терефталонитрила в расплаве ZnCl_2 , обеспечил пре-

вращение 94% бензиламина при селективности 91% за 10 часов при 120 °C [8].

Конденсацией меламина и 1,3,5-триформилфлороглуцинола получен катализатор, позволяющий синтезировать термодинамически нестабильные *цис*-изомеры олефинов [61]. Полимер может быть получен в двух формах – аморфной и кристаллической. Аморфная форма полимера каталитически неактивна, а кристаллический полимер, при всей условности его кристалличности, обеспечивает 90%-ный выход *цис*-стильбена после 18 часов реакции, причем после 4 циклов кристаллический полимер сохраняет свою активность.

Сообщается [46] о пористой СТФ, состоящей из строительных блоков триазина с дефицитом электронов в центральном ядре, и богатых электронами ароматических строительных блоков. Используя преимущества двойного характера поверхности пор, была достигнута бимодальная функциональность СТФ. Дефицит электронов в центральном ядре был использован для решения одной из актуальных проблем в химической промышленности, а именно, отделения бензола от его циклического насыщенного аналога, то есть циклогексана. С другой стороны, благодаря наличию богатых электронами ароматических колец с основными сайтами Льюиса было достигнуто обнаружение в водной фазе нитроароматического соединения с высокой взрывоопасностью – 2,4,6-тринитрофенола.

Фторсодержащий СТФ [21] демонстрирует каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления углекислого газа до метана: скорость выделения метана достигает 7,75 моль ч⁻¹ м⁻² при 1,2 В. Если до промывки и сушки катализатор, не охлаждая, дополнительно прокалить при температурах 700 и 900 °C в течение 2 ч, то получатся порошки, не содержащие фтора, но и не способные превратить углекислый газ в метан, несмотря на большую удельную поверхность и большую сорбционную способность углекислого газа. Авторы делают вывод о важности присутствия фтора в катализаторе для восстановления CO₂ до CH₄ и доказывают это экспериментально, используя для синтеза СТФ нитрилы, не содержащие фтора, которые образуют полиме-

ры, не способные катализировать реакцию восстановления CO_2 до CH_4 .

СТФ-1, синтезированный ионотермическим методом [99], является электрокатализатором с превосходной электрокаталитической активностью для реакции восстановления кислорода (ORR) в щелочной среде благодаря высокому атомному проценту гетероциклического азота, который является наиболее каталитически активным центром для ORR.

В литературе [104] отмечается высокая актуальность научной и технологической задачи разработки высокоэффективных катализаторов для замены платины в качестве катализатора реакции восстановления кислорода (ORR). В этой работе сообщается о простом методе синтеза катализатора FeNC с трехмерной иерархической микро/мезо/макропористой сетью и большой площадью поверхности с помощью простого метода обугливания. Введение Fe не только создает каталитически активные сайты Fe-N...ORR, поддерживает высокую удельную площадь поверхности и обилие пор каркаса СТФ во время обугливания, но также способствует образованию мезопор и макропор после кислотного выщелачивания. Полученный в результате электрокатализатор FeNC-900 демонстрирует выдающуюся активность ORR с потенциалом полуволны 0,878 В, на 40 мВ более положительным, чем Pt/C для ORR в щелочном растворе. В кислом растворе полувольновой потенциал равен 0,72 В, что сравнимо с потенциалом Pt/C. В частности, полученный FeNC-900 демонстрирует гораздо более высокую стабильность и толерантность к метанолу, чем Pt/C, что делает его одним из лучших недорогих катализаторов, когда-либо зарегистрированных для ORR.

4.3. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Наиболее часто СТФ испытывались в качестве материалов для электродов суперконденсаторов. В работе [24] получали углеродные материалы, обладавшие большой удельной поверхностью и по-

ристостью. Оказалось, что препарат, полученный при 800 °С и испытанный в качестве электрода суперконденсатора, обладал наивысшей емкостью 383 Фг⁻¹ при величине удельной поверхности 3663 м²г⁻¹ и остаточном содержании азота 8,13%. Такой материал выдержал 5 тыс. перезарядок, сохранив 92% удельной емкости при плотности тока 7 Аг⁻¹, плотности энергии 42,8 Вт·ч кг⁻¹ и плотности мощности 8750 Вт кг⁻¹. Столь высокое качество материала обеспечено наряду с другими особенностями материала оптимальным содержанием азота, которое обеспечивало смачиваемость поверхности электрода ионной жидкостью.

Получен [19] материал для электродов суперконденсаторов посредством обугливания СТФ, синтезированного циклотримеризацией фумаронитрила в расплаве ZnCl₂ при температуре 500 °С. СТФ обугливался в аргоне при температурах от 500 до 900 °С. Образец, полученный прокаливанием при 700 °С, обладал наилучшими электрохимическими свойствами: емкостью 400 Фг⁻¹ при плотности тока 1 Аг⁻¹, высокой стабильностью (сохранено 97% емкости после 10 тыс. циклов), максимальной плотностью энергии 18 Вт·ч кг⁻¹ при плотности мощности 325 Вт кг⁻¹.

Отмечено [62], что азотсодержащие углеродные материалы особо привлекательны для улучшения свойств электродов суперконденсаторов по сравнению с электродами, сделанными из чистого углерода. Азотсодержащие углеродные материалы обладают при высокой электропроводности повышенной смачиваемостью и емкостью из-за присутствия в сопряженных π-системах атомов азота с неподеленными электронными парами. В работе из 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина и терефталальдегида в смеси органических растворителей при добавлении трифторметилсульфоновой кислоты получен СТФ, который подвергался дополнительному обугливанию от 650 до 950 °С в аргоне. Удельная поверхность полученных материалов увеличивалась с ростом температуры прокаливания от 373 м²г⁻¹ при 650 °С до 950 м²г⁻¹ при 950 °С, однако одновременно снижалось содержание азота от 7,26% при 650 °С до 1,51% при 950 °С. При плотности тока 0,5 Аг⁻¹ наибольшей удельной емкостью обладал материал, обугленный при 850 °С:

362 Фг^{-1} в 1М серной кислоте и 374,5 Фг^{-1} в 6М растворе едкого кали. При плотности тока 30 Аг^{-1} эти значения достигали 272,3 Фг^{-1} и 297,3 Фг^{-1} соответственно. По-видимому, баланс удельной поверхности и содержания азота оказался в этом образце оптимальным. После 5 тыс. циклов перезарядки при 5 Аг^{-1} удельная емкость сохранилась на 95% от начальной.

В литературе [63] описано получение материала для электродов суперконденсаторов из 2,5-диаминогидрохонон дигидрохлорида и 2,4,6-*трис*-(4-формилфенил)-1,3,5-триазина. Через 12 ч после начала синтеза полимера образуются наноленты шириной 40–50 нм, которые позднее сворачиваются в нанотрубки. Полимер имел удельную емкость 256 Фг^{-1} при плотности тока 0,5 Аг^{-1} , которая снижалась до 131 Фг^{-1} при плотности тока 20 Аг^{-1} . После 1850 циклов перезарядки суперконденсатора сохранилось 98,8% изначальной удельной емкости.

В литературе [12] утверждается, что пористые каркасы на основе триазина (PTF), строятся в результате структурной эволюции 2D-микропористых каркасов (m-CTF). PTF обладают предсказуемым и контролируемым легированием азотом и структурами пор, которые служат модельной системой для более глубокого понимания эффекта гетероатома и эффекта микропор в суперконденсаторах, работающих на основе ионных жидкостей. Экспериментальные результаты показывают, что легирование азотом может улучшить характеристики суперконденсатора, главным образом, за счет влияния на относительную диэлектрическую проницаемость электродных материалов. Хотя вклад микропор не так очевиден, как вклад легированного азота, отличные характеристики PTF с преобладанием микропор позволяют предположить, что материалы с преобладанием микропор по-прежнему имеют большой потенциал развития в суперконденсаторах на основе ионных жидкостей.

Два ковалентных полиимида с различными сопряженными субъединицами синтезированы для использования в качестве анода натриево-ионных батарей [67]. Меламин и два коммерчески доступных диангидрида карбоновых кислот были приняты в качестве прекурсоров для изготовления CTF. Результаты показали, что полимер

обладает превосходной прочностью и скоростью ($88,8 \text{ мАч г}^{-1}$ при плотности тока $5,0 \text{ А г}^{-1}$ после 1000 циклов) и является многообещающим кандидатом для высокоэффективного натрий-ионного аккумуляторного анода.

Пиролизированный СТФ, синтезированный реакцией конденсации альдегида и дисолянокислогоамидина, использован в качестве материала анода в натрий-ионной батарее и достиг разрядной емкости 467 мАч г^{-1} [113].

Кристаллический СТФ-1, полученный в ТфОН, имел незначительную удельную поверхность $142 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и узкое распределение пор по их ширинам (что характерно для кристаллов), очень близкое к $0,6 \text{ нм}$ [105]. СТФ с такой структурой оказался перспективным материалом для натрий-ионных аккумуляторов из-за ширин каналов, по которым могут легко передвигаться ионы натрия, а также вследствие электронной проводимости СТФ, обеспечиваемой системой сопряженных связей. Аккумулятор с электродами, сделанными из СТФ, показал достаточно высокую обратимую емкость $225, 186, 160, 121, \text{ и } 67 \text{ мАч г}^{-1}$ при $0,1, 0,5, 1,0, 2,0, \text{ и } 5,0 \text{ А г}^{-1}$ соответственно, а при использовании эксфолиированного СТФ емкость заметно возрастала до $262, 223, 196, 172, \text{ и } 119 \text{ мАч г}^{-1}$ соответственно. Аноды, сделанные из кристаллических и эксфолиированных СТФ, сохраняли 95% начальной емкости после 1200 циклов перезарядки при плотности тока $1,0 \text{ А г}^{-1}$.

Потенциально литий-серные аккумуляторы имеют очень большую плотность энергии: на килограмм массы 2600 Втч кг^{-1} . Для них нужны материалы с большим содержанием серы. В СТФ можно ввести серу [98] и использовать для изготовления катодного материала в литий-серных аккумуляторах. Триазиновые циклы в полученном электродном материале способствовали растворению полисульфидов лития. Такой катодный материал обеспечивал удельную емкость 1138 мАч г^{-1} при $0,05 \text{ С}$.

На основе графена с привитыми олигомерами СТФ созданы двумерные (2D) пористые углеродные каркасы (GPF), используемые как матрица для элементной серы [115]. Приготовленные наноккомпозиты GPF / сера показали высокую емкость в качестве

катодов для литий-серных батарей: до 962 мАч г^{-1} после 120 циклов при 2 А г^{-1} . Высокая обратимая емкость, составлявшая 591 мАч г^{-1} , сохранялась даже при очень большой плотности тока 20 А г^{-1} . Столь высокие электрохимические характеристики GPF достигаются благодаря двумерной иерархической пористой архитектуре с чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности, которая может способствовать эффективному захвату серы и полисульфидов и обеспечивать быструю передачу заряда, быструю электронную проводимость, а также тесный контакт между активными материалами и электролитом во время циклов заряд-разряд.

В литературе [116] отмечено, что для многих применений CTF, например, в качестве электродов литий ионных аккумуляторов, нужен материал с пористой структурой и хорошей электронной проводимостью, ради которой CTF синтезируют из терефталонитрила в расплаве ZnCl_2 в присутствии графена. Получившийся продукт после отмывки и сушки обеспечил емкость 235 мАч г^{-1} после 2500 циклов перезарядки, проводившейся при 5 А г^{-1} .

Обогащенные азотом углеродные материалы для электродов аккумуляторов и суперконденсаторов могут быть сделаны посредством пиролиза CTF, но с целью повышения электропроводности материала можно добавить графен со специальными линкерами, обеспечив привязку CTF к графену с помощью ковалентных связей. Для этого получают графен, к отдельным атомам которого ковалентной связью присоединены 4-цианфенилы, цианогруппы которых принимают участие в реакции тримеризации 1,4-дицианбензола [117]. При использовании таких материалов в качестве электродов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах или суперконденсаторах достигаются очень привлекательные результаты, а именно: 235 мАч г^{-1} при 5 А г^{-1} для литий-ионных и 138 мАч г^{-1} при 1 А г^{-1} для натрий-ионных аккумуляторов или 340 Ф г^{-1} при $0,1 \text{ А г}^{-1}$ для супераккумуляторов.

CTF был также получен на поверхности восстановленного оксида графена rGO, и такие «сэндвичи» CTF/rGO/CTF после пиролиза давали допированный азотом пористый углерод, свойства которого наилучшим образом соответствовали требованиям,

предъявляемым к электродным материалам для топливных элементов [30]. Предварительно rGO покрывали нитрильными группами, которые предназначались для присоединения ковалентными связями слоев CTF. Углеродный материал для электродов топливных элементов готовился обугливанием CTF/rGO/CTF при температурах 850–1050 °C. Каталитические свойства реакции восстановления кислорода у этого материала превосходят классический катализатор Pt/C.

4.4. МЕМБРАНЫ

Энергоэффективные и безвредные для окружающей среды процессы разделения крайне необходимы в различных отраслях промышленности. Мембранная технология разделения считается одним из наиболее перспективных решений. Тем не менее, разработка мембран с эффективными характеристиками разделения все еще остается большой проблемой. Авторами работы [103] предложен способ послойного нанесения CTF на основу из оксида графена (GO) для изготовления ультратонких ковалентных органических каркасных мембран для разделения газов. Многочисленные функциональные группы в GO могут улучшить взаимодействия, упорядочивая двумерные CTF-1 на подложке, что приводит к формированию непрерывных и плотных ультратонких мембран с перестраиваемой толщиной (100, 210 и 290 нм) путем простой вакуумной фильтрации различных количеств жидких дисперсий. Различное количество нанолистов, уложенное в эти мембраны, приводит к узким межслойным проходам, которые могут оказывать влияние на избирательное проникновение молекул газа с настраиваемой эффективностью разделения. В качестве примера была получена высокая эффективность отделения H_2 от CO_2 с хорошей проницаемостью для H_2 ($1,7 \times 10^{-6}$ моль $m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$), а также с конкурентной избирательностью.

Ковалентные органические наноленты созданы в качестве функциональных двумерных материалов для универсального при-

менения [118]. Авторы ожидали, что рациональное проектирование структуры с помощью ионного линкера может стать решением для создания саморасслаивающихся ковалентных органических каркасов без внешних воздействий. В попытке решить эту проблему исследователи синтезировали три саморасслаивающихся ионно-ковалентных органических каркаса на основе галогенида гуанидиния. Внутренняя ионная единица гуанидиния играет ключевую роль как для самоэкслоиации, так и для антибактериальных свойств в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. Используя такие каркасы, авторы разработали мембрану со смешанной матрицей, которая может быть полезна в качестве антимикробных покрытий.

Отмечается [57], что особо перспективны STF в применении к протонпроводящим мембранам топливных элементов, так как многочисленные атомы азота имеют по неподеленной паре электронов, по которым может мигрировать протон. Для этой цели синтез STF совмещается с изготовлением мембраны. В качестве наполнителя, способствующего созданию максимальной пористости мембран и одновременно их высокой протонной проводимости, используется аминок-п-толуолсульфоновая кислота ($\text{PTSA} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

4.5. МЕДИЦИНСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Оказалось [74], что полученные из 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и цианурхлорида пористые твердые вещества можно использовать в качестве матриц для доставки лекарства ибупрофена *in vitro*. STF используется [81] в качестве потенциальной транспортной системы для доставки лекарств и их контролируемого высвобождения. STF эксфолиировали интенсивной ультразвуковой обработкой с последующей фильтрацией и получением наноразмерной STF. Этот продукт продемонстрировал отличную диспергируемость в физиологическом растворе при сохранении его химической структуры и пористости. Противораковое лекарственное средство, доксорубин (DOX), удерживался на STF посредством

гидрофобных и прочих взаимодействий, а его высвобождение контролировали при pH 4,8 и 7,4. STF не показал токсичности по отношению к раковым или нормальным клеткам, но комплекс STF-DOX показал высокую эффективность против обоих типов клеток *in vitro*. Визуализация клеток *in vitro* показала, что STF является потенциальным материалом для биовизуализации. Полимер, полученный поликонденсацией 1,3,5-три(4-формилбифенил)бензола и 2,4,6-трис-(4-аминофенил)-1,3,5-триазина, обладает мощной антираковой активностью по отношению к клеткам колоректальной карциномы [56].

4.6. ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Электротехнические применения STF крайне редки. Отмечается [77], что STF успешно себя зарекомендовали в составе электро-реологических (ЭР) жидкостей. Последние представляют собой суспензию легко поляризуемых электрическим полем частиц STF в электроизолирующей жидкой фазе, причем реологические свойства суспензии могут обратимо меняться посредством внешнего управляющего электрического поля. В отсутствие электрического поля частицы STF произвольно распределены в объеме суспензии, но при включенном электрическом поле частицы STF поляризуются (становятся диполями) и агрегируются друг с другом в цепи за счет диполь-дипольного взаимодействия. Сдвиговая вязкость, напряжение сдвига суспензии очень сильно меняются, и суспензия становится почти твердым телом. Такие суспензии потенциально полезны в силовых приводах и им подобным устройствах. Подобная ЭР жидкость получена при диспергировании в силиконовом масле STF синтезированного из смеси цианурхлорида и 1,3,5-трифенилбензола.

В STF слои образуют π - π стекинг, подобно графиту, или одиноким 2D-полимеры сворачиваются в свитки, подобно графену. Электроны могут мигрировать вдоль 2D-полимерных слоев и переноситься от слоя к слою, придавая STF полупроводниковые

и оптоэлектронные свойства. СТФ, полученный по реакции кросс-сочетания Стилле из 2,5-бис-(триметилстаннил)тиено-(3,2-*b*) тиофена и 2,4,6-трис-(5-бромтиофен-2-ил)-1,3,5-триазина [92], имел ширину запрещенной зоны полимера равную 1,91 эВ, что позволяет использовать его как в оптоэлектронике, так и в полупроводниковых приборах.

Было показано [39], что 2D-полимеризацию динитрилов можно осуществить на границе раздела фаз. Полученные 2D-полимеры на основе триазина имеют латеральные размеры в несколько микрометров и превосходную дисперсность в органических растворителях, что позволяет их перерабатывать в механически прочные многослойные пленки с высокой удельной площадью поверхности, осуществляя сборку посредством фильтрации. Кристаллический 2D-полимер с сопряженными связями в молекуле может функционировать в качестве полупроводникового слоя в полевом транзисторе.

5. ВЫВОДЫ

СТФ нерастворимы в любых растворителях, и их кристалличность формируется в процессе их синтеза наложением плоских молекул полимера друг на друга, причем образуется, как правило, наложение слоев типа АА, а не АВ, что ведет к возникновению каналов, предопределяющих пористость полимеров. Характер пор существенно определяется размером линкера. Наложение слоев несовершенно, потому что наложение слоев стохастично и возможно частичное перекрывание плоских молекул; размеры молекул полимера весьма разнообразные и мелкие по площади молекулы полимера могут располагаться между большими молекулами; плоскостность молекул даже при наличии системы сопряженных связей, охватывающей всю молекулу, может нарушаться и т.д. В результате кристаллические области полимера фрагментарны и хаотично разбросаны по объему полимера.

В отсутствие средств контроля над термодинамическим равновесием необходимо не просто проанализировать результаты синтезов, но и выявить способ распознавания одного из двух упомянутых видов контроля протекания реакции. Выбрав степень кристалличности получившегося полимера за меру вклада термодинамического контроля (при этом будем исходить из того предположения, что полученный продукт может быть смесью веществ, одни из которых получены под термодинамическим, а другие – под кинетическим контролем), аморфные препараты мы рассматриваем как результат кинетического контроля.

На кристалличность СТФ влияют растворитель (как в любом процессе кристаллизации), температура (чем она выше, тем выше кристалличность), концентрации исходных реагентов, а, следовательно, скорости образования полимеров (чем медленнее, тем кристалличнее), наличие или отсутствие катализатора и т.п., однако по окончании синтеза сформированная кристалличность может быть нарушена в процессе выделения, промывки и сушки СТФ.

Например, медленная сушка способствует сохранению кристалличности полимеров. Поэтому отсутствие кристалличности СТФ еще не повод считать, что процесс получения препарата прошел под кинетическим контролем. Это осложняет применение принципа кристалличности для определения типа контроля синтеза полимера.

По современным воззрениям реакции под термодинамическим контролем протекают при взаимодействии молекулярных прекурсоров между собой или молекулярных прекурсоров с уже возникшими олигомерами. Однако эти промежуточные олигомеры, являясь строительными блоками, могут реагировать между собой, создавая причудливую вязь полимерных фрагментов из-за действия кинетических ловушек. В этом случае молекулы полимера отличаются друг от друга структурой молекул даже при идентичности составов. Такая ситуация характерна для кинетически контролируемых процессов. По мере протекания реакции полимеризации концентрация прекурсоров падает, а олигомеров – растет, поэтому термодинамический контроль должен быть характерен для начального периода реакции полимеризации, а для ее конечного периода можно ожидать предпочтительного влияния кинетического контроля.

Попытка найти для сравнительного анализа работы, в которых СТФ синтезируются в одном и том же растворителе, при одном и том же катализаторе, с помощью одной и той же типовой реакции как при термодинамическом, так и при кинетическом контроле (например, в силу различия температур), оказалась непростой. Мы не нашли нужного для сопоставления материала среди полимеров, синтезированных ни в расплаве хлорида цинка, ни в трифторметановой кислоте, ни по реакции Фриделя–Крафтса и т.п. И только в нескольких работах, в которых СТФ были получены конденсацией аминов с альдегидами (см. 3.6), сформулированные выше условия выполнялись.

Анализируя величину удельной поверхности, следует отметить каталитические реакции Фриделя–Крафтса и с трифторметилсульфоновой кислотой, выполненные при относительно низких

температурах. Первые приводят к пористым аморфным полимерам со значительной удельной площадью поверхности, а вторые – к аморфным полимерам нередко с удивительно низкой удельной площадью поверхности.

Подводя итоги, приходится признать, что взаимозависимость кристалличности/аморфности, удельной площади поверхности и пористости в полимерах группы STF очень сложна, поэтому приходится ограничиваться констатацией отдельных тенденций, перечисленных выше, а не формулировкой способов получения материала с заданными кристалличностью, удельной поверхностью и пористостью. Как всегда, структура и свойства материала с определенным составом зависят от способа и условий его синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V.Grigorieva, S.V.Dubonos, A.A.Firsov. *Nature*, **438**, 197, (2005)
2. L.A.Aslanov, S.F.Dunaev. *Russ. Chem. Rev.*, **87**, 882 (2018) [Успехи химии, 2018, **87**, 882 (2018)]
3. L.A.Aslanov, G.V.Fetisov, K.A.Paseshnichenko, S.F.Dunaev. *Coordination Chemistry Reviews*, **352**, 220 (2017)
4. P.Kuhn, M.Antonietti, A.Thomas. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3450 (2008)
5. J.Jia, Z.Chen, Y.Belmabkhout, K.Adil, P.M.Bhatt, V.A.Solovyeva, O.Shekhah, M.Eddaoudi. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15564 (2018)
6. M.Siebels, C.Schlussener, J.Thomas, Y.-X.Xiao, X.-Y.Yang, C.Janiak. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 11934 (2019)
7. A.Bhunia, S.Dey, M.Bous, C.Zhang, W.Rybinski, C.Janiak. *Chem. Commun.*, **51**, 486 (2015)
8. H.Zheng, S.Shi, X.Wang, L.Zhao, G.Zhu, M.Liu, J.Gao, J. Xu. *Chemistry Select*, **4**, 5073 (2019)
9. G.Tuci, A.Iemhoff, H.Ba, L.Luconi, A.Rossin, V.Papaefthimiou, R.Palkovits, J.Artz, C.Pham-Huu, G.Giambastiani. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **10**, 1217 (2019)
10. K.Schwinghammer, S.Hug, M.B.Mesch, J.Senker, B.V.Lotsch. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 3345 (2015)
11. M.Zhang, L.Liu, T.He, G.Wu, P.Chen. *Chem. Asian J.*, **11**, 1849 (2016)
12. L.Hao, J.Ning, B.Luo, B.Wang, Y.Zhang, Z.Tang, J.Yang, A.Thomas, L.Zhi. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 219 (2015)
13. R.Xu, X.-S.Wang, H.Zhao, H.Lin, Y.-B. Huang, R. Cao. *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 2224 (2018)
14. K.Iwase, T.Yoshioka, S.Nakanishi, K.Hashimoto, K. Kamiya. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 11068 (2015)
15. M.Soorholtz, L.C. Jones, D.Samuelis, C.Weidenthaler, R.J.White, M.-M.Titirici, D.A.Cullen, T. Zimmermann, M.Antonietti, J.Maier, R.Palkovits, B.F.Chmelka, F.Schueth. *ACS Catal.*, **6**, 2332 (2016)

16. F.Chang, J.Guo, G.Wu, L.Liu, M.Zhang, T.He, P.Wang, P.Yu, P.Chen. *RSC Adv.*, **5**, 3605 (2015)
17. J.Artz, R.Palkovits. *Chem. Sus. Chem.*, **8**, 3832 (2015)
18. J.Artz, S.Mallmann, R.Palkovits. *Chem. Sus. Chem.*, **8**, 672 (2015)
19. D.-G.Wang, H.Wang, Y.Lin, G.Yu, M.Song, W.Zhong, G.-C.Kuang. *Chem. Sus. Chem.*, **11**, 3932 (2018)
20. K.K.Wang, H.L.Huang, D.H.Liu, C.Wang, J.P.Li, C.L.Zhong. *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 4869 (2016)
21. Y.Wang, J.Chen, G.Wang, Y.Li, Z.Wen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 13120 (2018)
22. G.H.Gunasekar, K.-D.Jung, S.Yoon. *Inorg. Chem.* **58**, 3717 (2019)
23. K.Park, G.H.Gunasekar, N.Prakash, K.-D. Jung, S.Yoon. *Chem. Sus. Chem.*, **8**, 3410 (2015)
24. Y.Li, S.Zheng, X.Liu, P.Li, L.Sun, R.Yang, S.Wang, Z.-S.Wu, X.Bao, W.-Q.Deng. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 7992 (2018)
25. Y.Lu, J.He, Y.Chen, H.Wang, Y.Zhao, Y.Han, Y.Ding. *Macromol. Rapid Commun.*, **39**, 1700468 (2018)
26. Y.Fu, Z.Wang, X.Fu, J.Yan, C.Liu, C.Pan, G.Yu. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21266 (2017)
27. X.Zhu, C.Tian, G.M.Veith, C.W.Abney, J.Dehaut, S.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11497 (2016)
28. L.M.Tao, F.Niu, C.Wang, J.G.Liu, T.M.Wang, Q.H.Wang. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 11812 (2016)
29. K.Y.Yuan, C.Liu, J.H.Han, G.P.Yu, J.Y.Wang, H.M.Duan, Z.G.Wang, X.G.Jian. *RSC Adv.*, **6**, 12009 (2016)
30. L.Jiao, Y.Hu, H.Ju, C.Wang, M.-R. Gao, Q.Yang, J.Zhu, S.-H.Yu, H.-L.Jiang. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 23170 (2017)
31. S.Hug, L.Stegbauer, H.Oh, M.Hirscher, B.V.Lotsch. *Chem. Mater.*, **27**, 8001, (2015)
32. A.V.Bavykina, M.G.Goesten, F.Kapteijn, M.Makkee, J.Gascon. *Chem. Sus. Chem.*, **8**, 809 (2015)
33. C.Krishnaraj, H.S.Jena, K.Leus, H.M.Freeman, L.G.Benning, P.Van Der Voort. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 13188 (2019)
34. L.M.Tao, F.Niu, J.G.Liu, T.M.Wang, Q.H.Wang. *RSC Adv.*, **6**, 94365 (2016)

35. C.Gu, D.Liu, W.Huang, J.Liu, R.Yang. *Polym. Chem.*, **6**, 7410 (2015)
36. Y.Zhu, X.Chen, J.Liu, J.Zhang, D.Xu, W.Peng, Y.Li, G.Zhang, F.Zhang, X.Fan. *ChemSusChem.*, **11**, 2402 (2018)
37. J.Bi, W.Fang, L.Li, J.Wang, S.Liang, Y.He, M.Liu, L.Wu. *Macromol. Rapid Commun.*, **36**, 1799 (2015)
38. Z.-A.Lan, Y.Fang, Y.Zhang, X.Wang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 470 (2018)
39. J.Liu, W.Zan, K.Li, Y.Yang, F.Bu, Y.Xu. *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 11666 (2017)
40. S.Yu, Y.Xu, J.Jiang, S.Ren. *Acta Chim. Sinica*, **73**, 629 (2015)
41. S.F.Wang, C.B.Liu, Y.Huang, Y.C.Hu, B.Zhang. *Chem. Commun.*, **52**, 2960 (2016)
42. W.Huang, J.Byun, I.Rörich, C.Ramanan, P.W.M.Blom, H.Lu, D.Wang, L.C.Silva, R.Li, L.Wang, K.Landfester, K.A.I.Zhang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 8316 (2018)
43. W.Huang, Z.J.Wang, B.C.Ma, S.Ghasimi, D.Gehrig, F.Laquai, K.Landfester, K.A.J.Zhang. *J. Mater.Chem.*, **4**, 7555 (2016)
44. X.Y.Wang, C.Zhang, Y.Zhao, S.J.Ren, J.X.Jiang. *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 323 (2016)
45. P.Puthiaraj, Y.R.Lee, S.Q.Zhang, W.S.Ahn. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 16288 (2016)
46. A.Karmakar, A.Kumar, A.K.Chaudhari, P.Samanta, A.V.Desai, R.Krishna, S.K.Ghosh. *Chem. Eur. J.*, **22**, 4931 (2016)
47. S.Kuecken, J.Schmidt, L.Zhi, A.Thomas. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 24422 (2015)
48. D.Kaleeswaran, R.Antony, A.Sharma, A.Malani, R.Murugavel. *ChemPlusChem*, **82**, 1253(2017)
49. R.Gomes, P.Bhanja, A.Bhaumik. *Chem. Commun.*, **51**, 10050 (2015)
50. N.Popp, T.Homburg, N.Stock, JurgenSenker. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 18492 (2015)
51. S.Wu, S.Gu, A.Zhang, G.Yu, Z.Wang, J.Jian, C.Pan. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 878 (2015)
52. A. Halder, S.Kandambeth, B.P.Biswal, G.Kaur, N.C.Roy, M.Addicoat, J.K.Salunke, S. Banerjee, K.Vanka, T.Heine, S.Verma, R.Banerjee. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 7806 (2016)

53. R.Gomes, A.Bhaumik. *RSC Adv.*, **6**, 28047 (2016)
54. V.Sadhasivam, R.Balasaravanan, C.Chithiraikumar, A.Siva. *Chemistry Select*, **2**, 1063 (2017)
55. X.Fan, R.Tian, S.Liu, S.Qiao, Q.Luo, T.Yan, S.Fu, X.Zhang, J.Xu, J.Liu. *Polym. Chem.*, **9**, 1160 (2018)
56. S.K.Das, S.Mishra, K.Manna, U.Kayal, S.Mahapatra, K.D.Saha, S.Dalapati, G.P. Das, A.A.Mostafa, A.Bhaumik. *Chem. Commun.*, **54**, 11475 (2018)
57. H.S.Sasmal, H.B.Aiyappa, S.N.Bhange, S.Karak, A.Halder, S.Kurungot, R.Banerjee. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 10894 (2018)
58. L.Guo, Y.Niu, H.Xu, Q.Li, S.Razzaque, Q.Huang, S.Jin, B.Tan. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 19775 (2018)
59. N.Xu, R.-L.Wang, D.-P.Li, X.Meng, J.-L.Mu, Z.-Y.Zhou, Z.-M.Su. *Dalton Trans.*, **47**, 4191 (2018)
60. M.Zhang, R.Zheng, Y.Ma, R.Chen, X.Sun, X.Sun. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **285**, 70 (2019)
61. M.Bhadra, S.Kandambeth, M.K.Sahoo, M.Addicoat, E.Balaraman, R.Banerjee. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 6152 (2019)
62. Y.Li, L.Liu, Y.Wu, T.Wu, H.Wu, Q.Cai, Y.Xu, B.Zeng, C.Yuan, L.Dai. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 13154 (2019)
63. A.F.M.El-Mahdy, Y.-H.Hung, T.H.Mansoure, H.-H.Yu, T.Chen, S.-W.Kuo. *Chem. Asian J.*, **14**, 1429 (2019)
64. S.-Y.Yu, J.Mahmood, H.-J.Noh, J.-M.Seo, S.-M.Jung, S.-H.Shin, Y.-K.Im, I.-Y.Jeon, J.-B.Baek. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 8438 (2018)
65. X.Chen, M.Addicoat, E.Jin, H.Xu, T.Hayashi, F.Xu, N.Huang, S.Irle, D.Jiang. *Sci. Rep.*, **5**, 14650 (2015)
66. Y.Liao, J.Weber, C.F.J.Faul. *Macromolecules*, **48**, 2064 (2015)
67. Z.T.Li, J.Y.Zhou, R.F.Xu, S.P.Liu, Y.K.Wang, P.Li, W.T.Wu, M.B.Wu. *Chem. Engineer. J.*, **287**, 516 (2016)
68. X.Chen, M.Addicoat, E.Jin, L.Zhai, H.Xu, N.Huang, Z.Guo, L.Liu, S.Irle, D.Jiang *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3241 (2015)
69. P.Puthiaraj, K.Yu, S.E.Shim, W.-S.Ahn. *Molecular Catalysis*, **473**, 110395 (2019)
70. S.Lin, Y.Hou, X.Deng, H.Wang, S.Sun, X.Zhang. *RSC Adv.*, **5**, 41017 (2015).
71. L.Q.Xu, S.Y.Ding, J.M.Liu, J.L.Sun, W.Wang, Q.Y.Zheng. *Chem. Commun.*, **52**, 4706 (2016)

72. S.K.Das, X.Wang, M.M.Ostwal, Z.Lai. *Separ. Purific. Technol.*, **170**, 68 (2016)
73. P.Puthiaraj, W.S.Ahn. *J. Energy Chem.*, **26**, 965 (2017)
74. Y.Luo, J.Liu, Y.Liu, Y.Lyu. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **55**, 2594 (2017)
75. P.Puthiaraj, W.S.Ahn. *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 1701 (2016)
76. W.Yang, X.Wu, T.Liu, T.Wang, X.Hou. *Analyst*, **143**, 5744 (2018)
77. Y.Z.Dong, S.H.Kwon, H.J.Choi, P.Puthiaraj, W.-S.Ahn. *Colloid Polym. Sci.*, **296**, 907 (2018).
78. S.Ravi, P.Puthiaraj, D.-W.Park, W.-S.Ahn. *New J. Chem.*, **42**, 12429 (2018)
79. W.Zhao, H.Zuo, Y.Guo, K.Liu, S.Wang, L.H, X.Jianga, G.Xiang, S.Zhang. *Talanta*, **201**, 426 (2019)
80. T.Geng, W.Zhang, Z.Zhu, X.Kai. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **273** 163 (2019)
81. A.Rengaraj, P.Puthiaraj, Y.Haldorai, N.S.Heo, S.K.Hwang, Y.K. Han, S.Kwon, W.S.Ahn, Y.S.Huh. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 8947 (2016)
82. L.Shao, S.Wang, M.Liu, J.Huang, Y.-Ni.Liu. *Chem. Engineer. J.*, **339**, 509 (2018)
83. X.Fu, Y.Zhang, S.Gu, Y.Zhu, G.Yu, C.Pan, Z.Wang, Y.Hu. *Chem. Eur. J.*, **21**, 13357 (2015)
84. M.Chaudhary, R.Muhammad, C.N.Ramachandran, P.Mohanty. *Langmuir*, **35**, 4893 (2019)
85. S.-P.Lee, N.Mellon, A.M.Shariff, J.-M.Leveque. *New J. Chem.*, **42**, 15488 (2018)
86. S.Xiong, J.Tao, Y.Wang, J.Tang, C.Liu, Q.Liu, Y.Wang, G.Yu, C.Pan. *Chem. Commun.*, **54**, 8450 (2018)
87. C.Yang, W.Huang, L.C.Silva, K.A.I.Zhang, X.Wang. *Chem. Eur. J.*, **24**, 17454 (2018)
88. J.Wang, M.Harrison. *J.Inclus. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **92**, 347 (2018)
89. Y.Zhao, H.Liu, C.Wu, Z.Zhang, Q.Pan, F.Hu, R.Wang, P.Li, X.Huang, Z.Li. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 5376 (2019)
90. J.-R.Song, W.-G.Duan, D.-P.Li. *Molecules*, **23**, 1732 (2018)
91. L.Yao, A.Rahmanudin, X.A. Jeanbourquin, X.Yu, M.Johnson, N.Guijarro, A.Sekar, K.Sivula. *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706303 (2018)

92. M.-S.Kim, C.S.Phang, Y.K.Jeong, J.K.Park. *Polym. Chem.*, **8**, 5655 (2017)
93. Z.Li, Y.Han, Y.Guo, S.Xu, F.Chen, L.Ye, Z.Luo, X.Liu, H.Zhou, T.Zhao. *RSC Adv.*, **7**, 45818 (2017)
94. A.Rehman, S.-J.Park. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **38**,1285 (2017)
95. R.K.Yadav, A.Kumar, N.J.Park, K.J.Kong, J.O.Baeg. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 9413 (2016)
96. S.Nandi, U.Werner-Zwanziger, R.Vaidhyanathan. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 21116 (2015)
97. S.N.Talapaneni, T.H.Hwang, S.H. Je, O.Buyukcakil, J.W.Choi, A.Coskun. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 3106 (2016)
98. S.H.Je, H.J.Kim, J.Kim, J.W.Choi, A.Coskun. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1703947 (2017)
99. J.Liu, Y.Hu, J.Cao. *Catal.Comm.*, **66**, 91 (2015)
100. B.Wang, L.S.Lee, C.Wei, H.Fu, S.Zheng, Z.Xu, D.Zhu. *Environment. Pollut.*, **216**, 884 (2016)
101. T.He, L.Liu, G.Wu, P.Chen. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16235 (2015)
102. C.Zhong, M.He, H.Liao, B.Chen, C.Wang, B.Hu. *J. Chromatogr. A*, **1441**, 8 (2016)
103. Y.P.Ying, D.H.Liu, J.Ma, M.M.Tong, W.X.Zhang, H.L.Huang, Q.Y. Zhong, C.L.Zhong. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 13444 (2016)
104. Q.Zuo, P.P.Zhao, W.Luo, G.Z.Cheng. *Nanoscale*, **8**, 14271 (2016)
105. J.Liu, P.Lyu, Y.Zhang, P.Nachtigall, Y.Xu. *Adv. Mater.*, **30**, 1705401 (2018)
106. J.-R.Song, W.-G.Duan, D.-P.Li. *Molecules*, **23**, 1732 (2018)
107. L.Y.Li, W.Fang, P.Zhang, J.H.Bi, Y.H.He, J.Y.Wang, W.Y.Su. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12402 (2016)
108. P.Puthiaraj, S.-M.Cho, Y.-R. Lee, W.-S.Ahn. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 6792 (2015)
109. X.He, S.-Y.Zhang, X.Tang, S.Xiong, C.Ai, D.Chen, J.Tang, C.Pan, G.Yu. *Chem. Engineer. J.*, **371**, 314 (2019)
110. S.Mane, Z.-Y.Gao, Y.-X.Li, D.-M.Xue, X.-Q.Liu, L.-B.Sun. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 23310 (2017)
111. X.Jiang, P.Wang, J.Zhao. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 7750 (2015)

112. P.Guiglion, C.Butchosa, M.A.Zwijnenburg. *Macromolecul. Chem. Phys.*, **217**, 344 (2016)
113. K.Wang, L.-M.Yang, X.Wang, L.Guo, G.Cheng, C.Zhang, S.Jin, B.Tan, A.Cooper. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 14149 (2017)
114. L.Yao, A.Rahmanudin, X.A.Jeanbourquin, X.Yu, M.Johnson, N.Guijarro, A.Sekar, K.Sivula. *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706303 (2018)
115. J.Q.Shan, Y.X.Liu, Y.Z.Su, P.Liu, X.D.Zhuang, D.Q.Wu, F.Zhang, X.L.Feng. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 314 (2016)
116. R.Yuan, W.Kang, C.Zhang. *Materials*, **11**, 937 (2018)
117. J.Zhu, X.Zhuang, J.Yang, X.Feng, S.-I. Hirano. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 16732 (2017)
118. S.Mitra, S.Kandambeth, B.P.Biswal, M.A.Khayum, C.K.Choudhury, M. Mehta, G.Kaur, S.Banerjee, A.Prabhune, S.Verma, S.Roy, U.K.Kharu, R.Banerjee. *J. Amer. Chem. Soc.*, **138**, 2823 (2016)
119. H.Wang, D.H.Jiang, D.L.Huang, G.M. Zeng, P.Xu, C.Lai, M.Chen, M.Cheng, C.Zhang, Z.W.Wang. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 22848 (2019)
120. W.J.Zhao, H.Y.Zuo, Y.Guo, K.J.Liu, S.Wang, L.J. He, X.M.Jiang, G.O.Xiang, S.S.Zhang. *Talanta*, **201**, 426 (2019)
121. N.Tahir, C. Krishnaraj, K.Leus, P.Van der Voort. *Polymers*, **11**, 1326 (2019)
122. M.Y.Liu, L.P.Guo, S.B.Jin, B.E.Tan. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 5153 (2019)
123. Y.Zhang, S.B.Jin. *Polymers*, **11**, 31 (2019)
124. J.Artz. *ChemCatChem*, **10**, 1753 (2018)
125. P.Puthiaraj, Y.R.Lee, S.Q.Zhang, W.S.Ahn. *J. Mater. Chem.*, **4**, 16288 (2016)
126. J.Wang, K.Zhang, E.Wang. *J. Chem. Phys.*, **133**, 125103 (2010)
127. A.K.Cheetham, G.Kieslich, H.H.-M.Yeung. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, **51**, 659 (2018)
128. Q.Ji, R.C.Lirag, O.S.Miljanic. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 873 (2014)
129. I.Janica, V.Patroniak, P.Samor, A.Ciesielski. *Chem. Asian J.*, **13**, 465 (2018)
130. K.Yuan, T.Hu, Y.Xu, R.Graf, L.Shi, M.Forster, T.Pichler, T.Riedl, Y.Chen, U.Scherf. *Mater. Chem. Front.*, **1**, 278, (2017)
131. H.Ohtsu, M.Kawano. *Chem. Commun.*, **53**, 8818 (2017)

132. A.K.Cheetham, C.N.Rao, R.F.Feller. *Chem. Commun.*, 4780 (2006)
133. M.Kawano, T.Haneda, D.Hashizume, F.Izumi, M.Fujita. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 1269 (2008)
134. J.W.Mullin. *Crystallization*. 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, P. 600
135. J.Rieger, T.Frechen, G.Cox, W.Heckmann, C.Schmidt, J.Thieme. *Farad. Discuss.*, **136**, 265 (2007)

Zakharov V.N., Kudryavtsev I.K., Dunaev S.F., Aslanov L.A.

Covalent triazine frameworks: synthesis, crystallinity, properties : Monograph / V.N. Zakharov, I.K. Kudryavtsev, S.F. Dunaev, L.A. Aslanov. – Moscow : MAKSS Press, 2020. – 112 p.

ISBN 978-5-317-06454-9

<https://doi.org/10.29003/m1401.978-5-317-06454-9>

Based on a detailed analysis of scientific periodicals over the past 5 years (2015–2019), the authors analyzed the interdependence of crystallinity/amorphous, specific surface area and porosity of triazine polymer frameworks (CTF) taking into account the thermodynamic and kinetic control of the processes for obtaining these polymers. The complexity and originality of the ongoing reactions with various methods of synthesis of CTF allowed us to note certain trends determining the production of a material with a given crystallinity, specific surface area and porosity. For layered CTF polymers, there are many examples of a well-known rule according to which the structure and properties of a material with a certain composition depend on the method and conditions of its synthesis.

Key words: 2D polymers, triazine covalent frameworks - CTF, synthesis methods, thermodynamic and kinetic control of the process, bulk and surface properties of CTF, adsorption, photocatalysis, wastewater treatment, medical and electrical applications of STF.

Научное издание

ЗАХАРОВ Валерий Николаевич
КУДРЯВЦЕВ Игорь Константинович
ДУНАЕВ Сергей Федорович
АСЛАНОВ Леонид Александрович

КОВАЛЕНТНЫЕ ТРИАЗИНОВЫЕ КАРКАСЫ
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ, СВОЙСТВА

Монография

Подготовка оригинал-макета:

Издательство «МАКС Пресс»

Главный редактор: *Е.М. Бугачева*

Компьютерная верстка: *В.Е. Иванов*

Корректор: *А.А. Аксенова*

Обложка: *А.В. Кононова*

Подписано в печать 31.07.2020 г.

Формат 60х90 1/16. Усл.печ.л. 7,75.

Тираж 100 экз. Заказ 124.

Издательство ООО «МАКС Пресс»

Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова,

2-й учебный корпус, 527 к.

Тел. 8(495)939-3890/93. Тел./Факс 8(495)939-3891.

Отпечатано в полном соответствии с качеством

Предоставленных материалов в ООО «Фотоэксперт»

115201, г. Москва, ул. Котляковская, д.3, стр.13