УДК 546.26; 544.47 *Оригинальная статья*

Температурно-каталитический контроль формирования слоистого sp/sp^2-углеродного наноматериала в условиях беспалладиевого кросс-сочетания Соногаширы

Д.С. Ряшенцев, Д.С. Поляков, Н.В. Черников
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
454001, Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
ryashentsev_dmitry@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.943

Аннотация: Исследована возможность замены палладиевого катализатора на 3*d*-металлы (железо, кобальт, никель и медь) в синтезе слоистого *sp*/*sp*^{2}-углеродного наноматериала по реакции кросс-сочетания Соногаширы. В качестве прекатализаторов использовали ацетаты соответствующих металлов, лигандом служил о-фенантролин, сокатализатором – йодид меди. Синтез вели в среде диметилсульфоксида при температурах 100°С и 140°С в течение 24 часов в атмосфере аргона с использованием гексайодбензола и карбида кальция в качестве источников ароматических и ацетиленовых фрагментов. Продукты подвергали многостадийной очистке, включающей последовательную промывку растворами хлорида аммония, азотной кислоты и тиосульфата натрия, и последующей термической обработке при 200°С. Методами рентгенофазового анализа, инфракрасной и Раман-спектроскопии установлено, что температура синтеза и природа переходного металла совместно определяют фазовый состав и степень дефектности конечного материала. Методом Раман-спектроскопии подтверждено наличие ацетиленовых мостиков между бензольными кольцами. Отношение интенсивностей *D*– и *G*–полос варьируются от 0,17 до 0,31, указывая на регулируемую дефектность *sp*^{2}-матрицы, а отношения интенсивностей I_Y/I_G варьируются от 0,06 до 0,13. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность температурно-каталитического контроля структуры графиноподобных материалов без использования палладиевого катализатора.

Ключевые слова: γ-графин, реакция Соногаширы, беспалладиевый катализ, переходные металлы, слоистые наноструктуры.

Ряшенцев Дмитрий Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
Поляков Дмитрий Сергеевич – студент 4 курса кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
Черников Николай Вячеславович – студент, 4 курса кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Original paper

Temperature-catalytic control over the formation of a layered sp/sp^2-carbon nanomaterial under palladium-free Sonogashira cross-coupling conditions

D.S. Ryashentsev, D.S. Polyakov, N.V. Chernikov
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.943

Abstract: The possibility of replacing the palladium catalyst with 3d metals (iron, cobalt, nickel, and copper) in the synthesis of a layered *sp*/*sp*^{2}-carbon nanomaterial via the Sonogashira cross-coupling reaction has been investigated. Acetates of the corresponding metals were used as precatalysts, o-phenanthroline served as the ligand, and copper iodide as the cocatalyst. The synthesis was carried out in dimethyl sulfoxide at 100°C and 140°C for 24 hours under an argon atmosphere using hexaiodobenzene and calcium carbide as sources of aromatic and acetylenic fragments. The products

© Д.С. Ряшенцев, Д.С. Поляков, Н.В. Черников, 2026

were subjected to multi-stage purification, including sequential washing with solutions of ammonium chloride, nitric acid, and sodium thiosulfate, followed by thermal treatment at 200°C. Using X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy, it was established that the synthesis temperature and the nature of the transition metal jointly determine the structural characteristics and the degree of defectiveness of the final material. Raman spectroscopy confirmed the presence of acetylenic bridges between benzene rings. The ratio of the *D*– and *G*–band intensities varies from 0,17 to 0,31, indicating a tunable defectiveness of the sp^2 matrix, while the I_Y/I_G intensity ratios vary from 0,06 to 0,13. The obtained results demonstrate the fundamental possibility of temperature-catalytic control over the structure of graphyne-like materials without the use of a palladium catalyst.
Keywords: γ-graphyne, Sonogashira reaction, palladium-free catalysis, transition metals, layered nanostructures.

Dmitry S. Ryashentsev – Ph. D., Associate Professor, Solid State Chemistry and Nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University, ORCID: 0009-0000-0346-2380
Dmitry S. Polyakov – 4th year student, Solid State Chemistry and Nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University
Nikolai V. Chernikov – 4th year student, Solid State Chemistry and Nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2026; после рецензирования/revised: 29.09.2026; принята/accepted: 30.09.2026.

1. Введение

Углеродные наноматериалы с развитой системой сопряжённых связей занимают центральное место в современных исследованиях благодаря уникальному сочетанию электронных, оптических и механических свойств. Особый интерес среди них представляет графин – слоистая аллотропная модификация углерода, в которой бензольные кольца соединены ацетиленовыми мостиками [1-3]. В зависимости от взаимной ориентации мостиков различают несколько структурных форм графина, однако гамма-модификация привлекает внимание благодаря предсказанной полупроводниковой природе и перспективам применения в наноэлектронике, сенсорике и катализе [2, 4, 5].

Наиболее разработанным синтетическим подходом к получению графиновых структур является реакция кросс-сочетания Соногаширы между галогенароматическими соединениями и ацетиленсодержащими реагентами [6, 7]. Классический протокол предполагает использование палладиевого катализатора в сочетании с йодидом меди в качестве сокатализатора. Однако палладий относится к числу благородных металлов, его высокая стоимость и склонность к образованию наночастиц, загрязняющих конечный углеродный продукт, стимулируют поиск альтернативных каталитических систем [8, 9]. Кроме того, остаточный палладий способен искажать физико-химические свойства графина, что критично для приложений, требующих высокой чистоты материала.

Переходные металлы представляют собой экономичную и доступную альтернативу палладию. Известно, что комплексы этих металлов с лигандами способны активировать связи углерод-галоген и

катализировать реакции кросс-сочетания [8, 10-13]. В частности, о-фенантролин образует устойчивые хелатные комплексы с 3*d*-металлами, что открывает возможность молекулярного катализа в условиях реакции Соногаширы [9, 11]. Однако систематических исследований, посвящённых влиянию природы 3*d*-металла и температурного режима на формирование sp/sp^2-углеродного каркаса в таких системах, до настоящего времени не проводилось. Другим важным аспектом является выбор источника ацетиленовых фрагментов. Использование газообразного ацетилена или его кремнийорганических производных сопряжено с аппаратурными сложностями и образованием побочных продуктов. Карбид кальция представляет собой удобный твердофазный источник ацетиленид-ионов, способный генерировать их непосредственно в реакционной среде [6, 7]. Это позволяет упростить синтетическую процедуру и повысить её безопасность.

Цель настоящей работы – установление роли температуры и природы 3*d*-металла в формировании слоистого sp/sp^2-углеродного наноматериала при замене палладиевого катализатора на ацетаты железа, кобальта, никеля и меди в присутствии о-фенантролина в реакции кросс-сочетания Соногаширы между гексайодбензолом и карбидом кальция.

2. Методы

Синтез проводили по модифицированной методике кросс-сочетания Соногаширы с заменой палладиевого катализатора на переходные металлы [7, 10-13]. В круглодонную колбу, предварительно продув её аргоном, последовательно вносили гексайодбензол (1,0 ммоль), карбид кальция (10,0 ммоль), ацетат соответствующего металла (0,3 ммоль), о-фенантролин (0,6 ммоль), йодид меди (I) (0,3 ммоль) и фосфат натрия (0,3 ммоль). Добавляли 20 мл диметилсульфоксида (ДМСО) и реакционную смесь интенсивно перемешивали в атмосфере аргона при заданной температуре (100°C или 140°C) в течение 24 часов. После многостадийной очистки и термической обработки при 200°C все образцы представляли собой тонкодисперсные порошки чёрного цвета, нерастворимые в воде и органических растворителях, что характерно для сшитых углеродных каркасов. Инфракрасные (ИК) спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в режиме ослабленного полного внутреннего отражения в диапазоне 4000-400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Рамановские спектры (КР-спектры) были получены на спектрометре EnSpectr R532 с лазерным возбуждением 532 нм. Мощность лазера на образце не превышала 1 мВт для предотвращения фототермического разложения материала. Порошковые дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3М ($Cu-K_\alpha$-излучение, λ = 1,54 Å) в

диапазоне углов 2θ от 5 до 50° со скоростью сканирования 2°/мин и шагом 0,02°.

3. Результаты и обсуждение

ИК-спектры образцов, синтезированных при 100°C и при 140°C с использованием ацетатов никеля, железа, меди и кобальта в качестве прекатализаторов представлены на рис. 1. В области 3000-4000 $см^{-1}$ (выделена оранжевым цветом) для всех образцов регистрируется широкая полоса с максимумом около 3400 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям гидроксильных групп. Появление этой полосы, по-видимому, обусловлено остаточной водой, прочно удерживаемой гидроскопичным ДМСО и не удаляемой полностью при термической обработке при 200°C. Интенсивность данной полосы сопоставима для всех четырёх образцов, что указывает на схожий уровень остаточной влажности вне зависимости от природы использованного металла. Область 2250-3000 $см^{-1}$ (выделена серым) характеризуется наличием парных максимумов вблизи 2800 $см^{-1}$. Данные полосы относятся к валентным колебаниям $C-H$-связей в метильных группах, присутствие которых связано с остаточными количествами ДМСО. Относительно низкая интенсивность этих полос свидетельствует о незначительном содержании остаточного растворителя в конечном продукте. Наибольший интерес представляет область 2100-2400 $см^{-1}$ (выделена розовым), где ожидается проявление валентных колебаний тройной углерод-углеродной связи ($-C\equiv C-$). На рис. 1 (панели в и г) данная область представлена в увеличенном масштабе. Во всех спектрах фиксируется слабая полоса около 2200 $см^{-1}$. Согласно литературным данным, полоса в области ~2200 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям тройных связей $C\equiv C$ (sp-гибридизованный углерод) и является ключевым маркером формирования графинового каркаса [6, 7]. Слабая интенсивность полосы 2200 $см^{-1}$ указывает на высокую степень симметрии окружения ацетиленового мостика, в котором тройная связь соединяет два бензольных кольца, что полностью согласуется с ожидаемой структурой сшитого sp/sp^2-углеродного материала. Помимо полосы 2200 $см^{-1}$, в этой же области наблюдается максимум вблизи 2300 $см^{-1}$, соответствующий асимметричным валентным колебаниям молекулярного CO_2, адсорбированного на поверхности образца. В области 1500-2000 $см^{-1}$ (выделена жёлтым) регистрируется дуплет с максимумами около 1600 и 1750 $см^{-1}$. Полоса 1600 $см^{-1}$ отвечает скелетным колебаниям ароматических колец и является характерным маркером sp^2-углеродной составляющей графинового каркаса [1, 6].

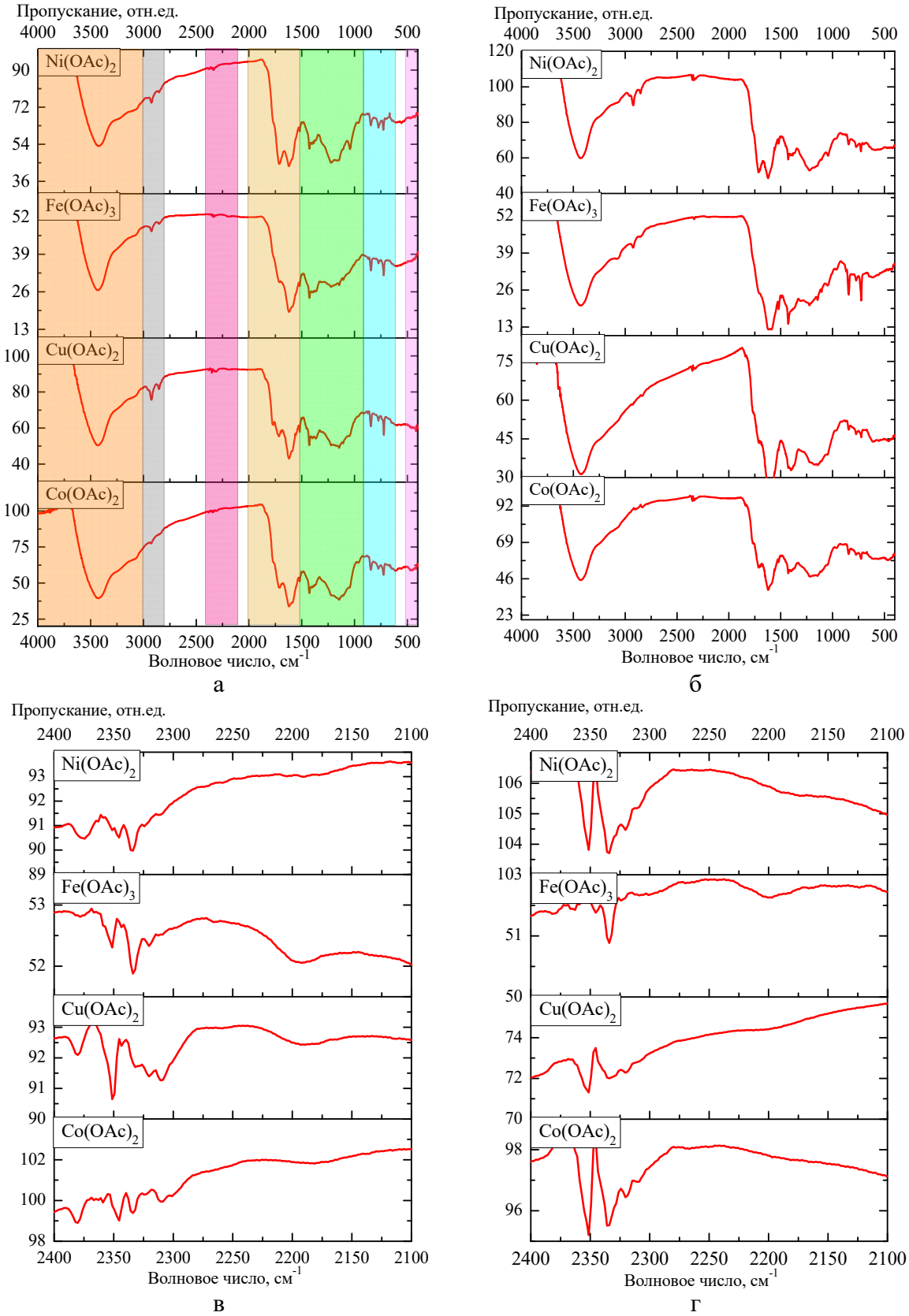

Рис. 1. ИК-спектры образцов γ-графиноподобного материала, полученного при использовании ацетатов переходных металлов в качестве прекатализаторов при 100°С (а) и 140°С (б); (в) и (г) – увеличенная область колебания тройной связи.

Полоса 1750 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильной группы $C=O$ в составе окисленных фрагментов [4], появившихся при термической обработке образцов при 200°C в углеродной матрице. Область 950-1500 см$^{-1}$ (выделена зелёным) содержит два максимума – широкую полосу около 1200 см$^{-1}$ и узкую полосу около 1400 см$^{-1}$. Первая может быть отнесена к валентным колебаниям связи $C-O$ одновременно в фенольных гидроксилах, вторая соответствует деформационным колебаниям $O-H$ в фенольных группах. В низкочастотных областях 600-900 см$^{-1}$ (голубой) и 400-500 см$^{-1}$ наблюдаются слабые максимумы при 650, 700 и 450 см$^{-1}$. Первые два, вероятнее всего, связаны с остаточными количествами ДМСО (валентные колебания $C-S$ и деформационные колебания CH_3-групп). Полоса вблизи 450 см$^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям связи $C-I$, что указывает на присутствие следовых количеств непрореагировавших йодсодержащих фрагментов. Спектры образцов, синтезированных при 140°C, качественно аналогичны описанным выше: фиксируются те же характеристические полосы с близкими положениями максимумов. Основные отличия сводятся к перераспределению относительных интенсивностей в двух областях. Во-первых, в области $C-H$-колебаний (2800-2900 см$^{-1}$) при 140°C наблюдается заметная зависимость от природы металла: для кобальта и меди сигнал минимален, для железа – умеренный, для никеля –максимальный. Во-вторых, в области валентных колебаний $-C\equiv C-$ (2200 см$^{-1}$): минимальный сигнал фиксируется для кобальта, одинаковый слабый – для меди и никеля, а для железа интенсивность полосы достигает максимальной величины. Полоса $C-I$ (~450 см$^{-1}$) в спектрах серии 140°C практически не выражена, что может указывать на более полную конверсию гексайодбензола при повышенной температуре. Таким образом, данные ИК-спектроскопии качественно подтверждают формирование углеродного каркаса, содержащего как ароматические sp^2-фрагменты, так и ацетиленовые sp-мостики, причём низкая интенсивность полосы $-C\equiv C-$ служит аргументом в пользу симметричного мостикового окружения тройной связи, характерного для структуры γ-графиноподобного материала.

КР-спектроскопия комбинационного рассеяния является ключевым методом идентификации графиноподобных структур [6, 7], поскольку позволяет одновременно детектировать sp^2-гибридизованную углеродную матрицу и ацетиленовые мостики. На рис. 2 представлены КР-спектры образцов, а основные количественные параметры спектров сведены в Таблице 1. Во всех спектрах, независимо от природы металла и температуры синтеза, наблюдаются три характеристические полосы: D – полоса (~1350 см$^{-1}$), G – полоса (~1580 см$^{-1}$) и Y – полоса (~2200 см$^{-1}$). Присутствие Y – полосы, отвечающей валентным колебаниям тройной

углерод-углеродной связи $-C \equiv C-$, является прямым спектроскопическим подтверждением формирования ацетиленовых мостиков в углеродном каркасе [6, 7]. Данный результат хорошо согласуется с выводами ИК-спектроскопии о симметричном мостиковом окружении тройной связи.

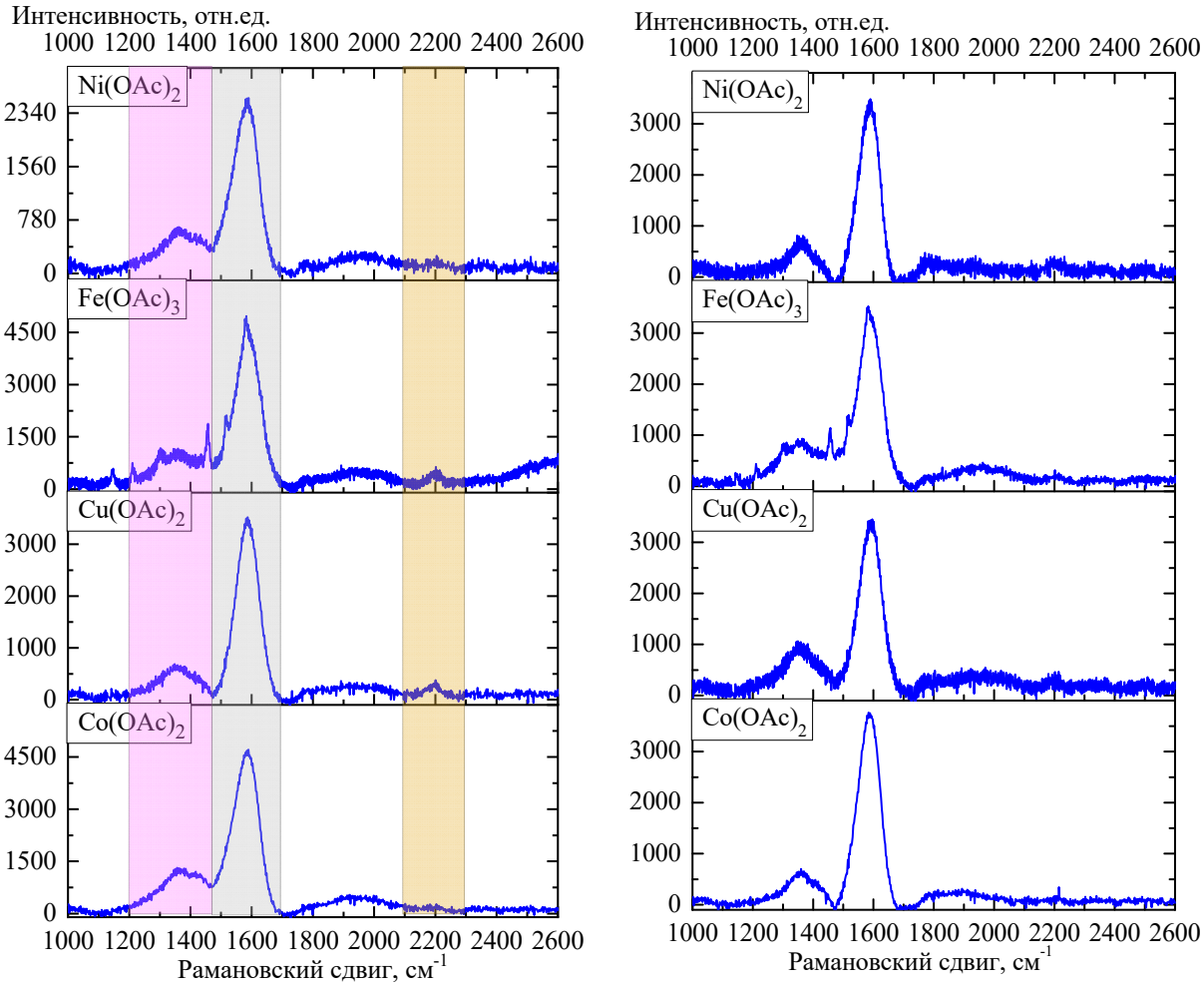

Рис. 2. КР-спектры образцов γ-графиноподобного материала, полученного при использовании ацетатов переходных металлов в качестве прекатализаторов при 100°C (слева) и 140°C (справа).

Таблица 1. Интенсивности и отношения интенсивностей $D-$, $G-$ и $Y-$полос в КР-спектрах образцов.

Образец	I_D (~1350см$^{-1}$)	I_G (~1580см$^{-1}$)	I_Y (~2200см$^{-1}$)	I_D / I_G	I_Y / I_G
Ni 100°C	658	2545	257	0,26	0,10
Fe 100°C	1105	4971	640	0,22	0,12
Cu 100°C	688	3528	378	0,19	0,11
Co 100°C	1278	4709	276	0,27	0,06
Ni 140°C	803	3451	406	0,23	0,12
Fe 140°C	926	3526	404	0,26	0,11
Cu 140°C	1063	3416	459	0,31	0,13
Co 140°C	648	3766	344	0,17	0,09

Отношение интегральных интенсивностей $D-$ и $G-$полос используется как мера дефектности sp^2-углеродной матрицы. Для серии, синтезированной при 100°С, значения I_D / I_G располагаются в диапазоне 0,19-0,27. Минимальная дефектность зафиксирована для меди (0,19), максимальная – для кобальта (0,27). Железо и никель занимают промежуточное положение (0,22 и 0,26 соответственно). Повышение температуры синтеза до 140°С приводит к изменению этого параметра. Для кобальта наблюдается резкое снижение I_D / I_G до 0,17, что указывает на существенное залечивание дефектов sp^2-матрицы и рост размера упорядоченных ароматических доменов при повышенной температуре. Для никеля и железа изменения незначительны (0,23 и 0,26). Напротив, для меди зафиксирован рост I_D / I_G до 0,31 – максимальное значение среди всех исследованных образцов. Отношение I_Y / I_G количественно отражает относительное содержание sp-гибридизованных фрагментов. Для серии 100°С лидером является железо (0,12), за ним следуют медь и никель (0,11 и 0,10), кобальт демонстрирует минимальное значение (0,06). При повышении температуры до 140°С соотношение меняется: медь выходит на первое место (0,13), никель и железо показывают 0,12 и 0,11, а кобальт – 0,09. Для кобальта и никеля рост температуры приводит к увеличению I_Y / I_G при одновременном снижении или стабилизации I_D / I_G, что соответствует классической картине термически активируемого кросс-сочетания: больше ацетиленовых мостиков – меньше дефектов. Для меди и железа тенденция иная: I_D / I_G растёт (особенно для Cu), что указывает на интенсификацию побочных процессов, конкурирующих с целевым кросс-сочетанием при повышенной температуре. Наибольший практический интерес представляет кобальт при 140°С, демонстрирующий уникальное сочетание минимальной дефектности $I_D / I_G = 0{,}17$ и умеренного содержания ацетиленовых мостиков $I_Y / I_G = 0{,}09$. Таким образом, природа 3*d*-металла и температура синтеза оказывают совместное влияние как на дефектность sp^2-матрицы, так и на относительное содержание ацетиленовых фрагментов.

Дифрактограммы образцов, синтезированных при 100 °С (а) и 140 °С (б), представлены на рис. 3. Для всех исследованных образцов независимо от типа металла и температуры синтеза наблюдается схожая картина: на дифрактограммах присутствует один интенсивный широкий дифракционный максимум (гало) в области малых углов. Максимум этого гало для всех образцов стабильно локализован в диапазоне $2\theta \approx 22{,}5°$ (отмечен красной вертикальной линией на рисунках), что соответствует межплоскостному расстоянию $d \approx 0{,}395$ нм. Данное значение d

превышает характерное межслоевое расстояние для кристаллического графита (0,335 нм) и типично для углеродных сеток, состоящих из sp/sp^2-гибридизированных слоёв [2, 6]. Отсутствие узких рефлексов, характерных для объёмных кристаллических фаз (графита, карбидов или оксидов металлов), свидетельствует о высокоаморфном или нанокристаллическом состоянии углеродного каркаса. Наличие слабых, низкоинтенсивных максимумов в области $2\theta \approx 26°$, 43-45° и 63-65° может указывать на незначительное количество примесных наноразмерных кристаллических включений или локальное упорядочение углеродных слоёв, однако их вклад в общую картину рассеяния минимален.

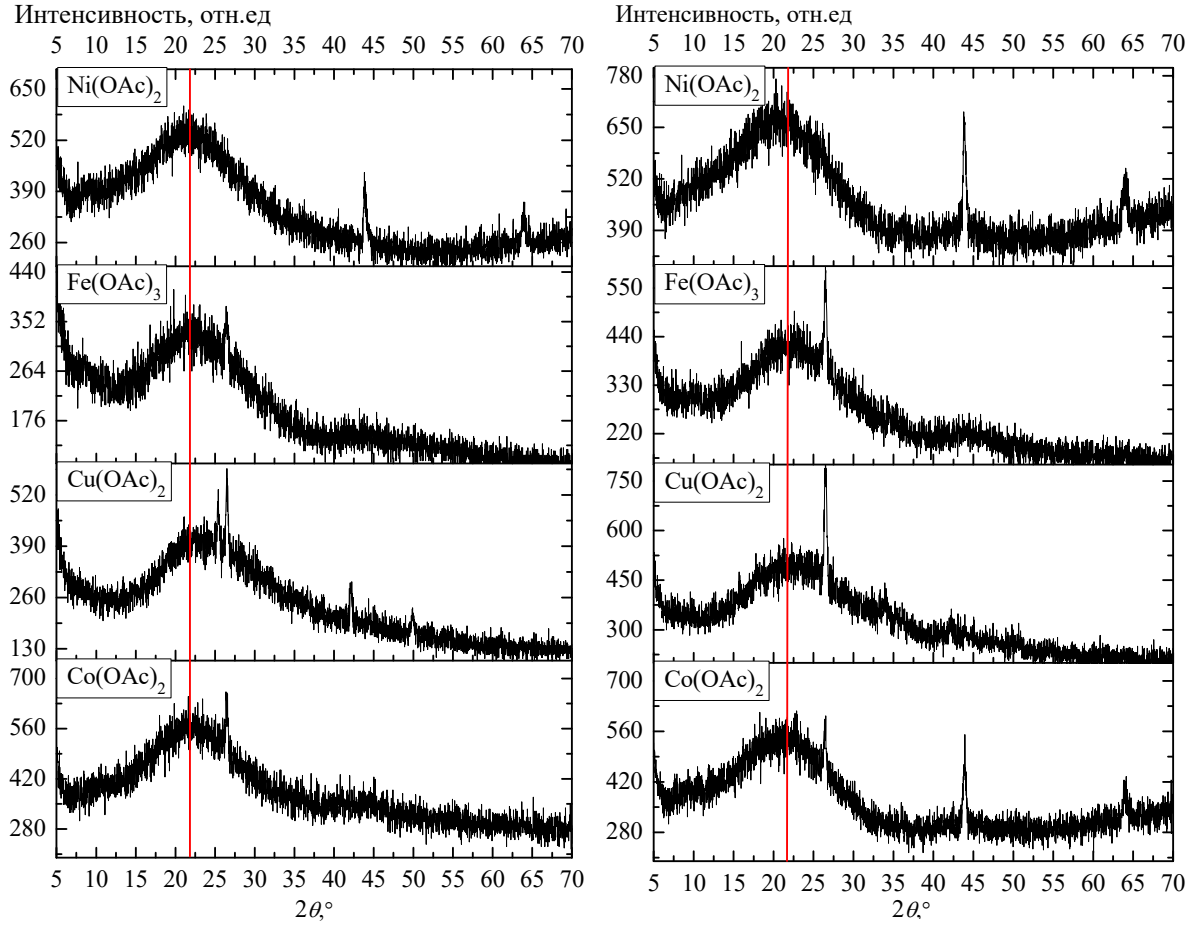

Рис. 3. Дифрактограммы образцов, синтезированных при 100°C (слева) и 140°C (справа) с использованием ацетатов Fe, Co, Ni и Cu в качестве прекатализаторов.

Сравнительный анализ дифрактограмм, полученных при 100°C и 140°C, не выявил существенных различий в положении и форме основного гало. Это позволяет сделать вывод о том, что изменение температуры синтеза в указанном диапазоне не приводит к заметной кристаллизации или изменению межслоевого расстояния в формирующейся углеродной сети. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ИК- и КР-спектроскопии: наличие полос $C \equiv C$ в ИК-спектрах и полосы I_Y (~2200 см$^{-1}$) в спектрах КР подтверждает присутствие ацетиленовых

мостиков, а низкие значения I_D / I_G (0,17-0,31) указывают на высокую степень упорядоченности sp^2-доменов, что соответствует не полностью аморфной структуре. Таким образом, метод рентгенофазового анализа (РФА) подтверждает успешное формирование сшитого sp / sp^2-углеродного материала для всех использованных металлических прекатализаторов.

4. Заключение

Предложен модифицированный метод синтеза γ-графиноподобного материала на основе реакции кросс-сочетания Соногаширы с заменой палладиевого катализатора на доступные переходные металлы (Fe, Co, Ni и Cu). В качестве источников углерода использованы гексайодбензол и карбид кальция, что обеспечивает формирование sp / sp^2- углеродного материала. Методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии подтверждено формирование сшитой углеродной структуры, соответствующей структуре γ-графина. Данные РФА показали наличие широкого диффузного гало в области $2\theta \approx 22{,}5°$, что характерно для углеродных сеток и согласуется с увеличением межслоевого расстояния за счёт введения ацетиленовых мостиков. Метод ИК-спектроскопии выявил полосы поглощения в области 2100-2260 см$^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям тройных связей $C \equiv C$. КР-спектры подтвердили наличие полосы I_Y (~2200 см$^{-1}$) во всех образцах, что является прямым доказательством присутствия ацетиленовых фрагментов. Рассчитанные отношения I_Y / I_G (0,06-0,13) и I_D / I_G (0,17-0,31) количественно согласуются с моделью сшитой sp / sp^2-углеродной структуры с высокой степенью упорядоченности sp^2-доменов. Показано, что замена палладиевого катализатора на Fe, Co, Ni и Cu не препятствует формированию γ-графиноподобного материала, а температура синтеза в диапазоне 100-140°C не оказывает принципиального влияния на структуру конечного продукта. Полученные результаты демонстрируют работоспособность предложенного подхода и открывают перспективы для дальнейшей оптимизации методов синтеза графиновых материалов с использованием доступных металлических прекатализаторов.

Библиографический список:

1. **Belenkov, E.A.** Structural modifications of graphyne layers consisting of carbon atoms in the sp- and sp^2-hybridized states / E.A. Belenkov, V.V. Mavrinskii, T.E. Belenkova et al. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2015. – V. 120. – I. 5. – P. 820-830. DOI: 10.1134/S1063776115040214.
2. **Hou, X.** Study of electronic structure, thermal conductivity, elastic and optical properties of α, β, γ-graphyne / X. Hou, Z. Xie, C. Li et al. // Materials. – 2018. – V. 11. – I. 2. – Art. № 188. – 14 p. DOI: 10.3390/ma11020188.
3. **Jiang, P.H.** Thermoelectric properties of γ-graphyne from first-principles calculations / P.H. Jiang, H.J. Liu, L. Cheng et al. // Carbon. – 2017. – V. 113. – P. 108-113. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.038.
4. **Chandran, D.G.** A review on the recent advances in graphyne-based materials and their applications / D.G. Chandran, N. Ramkumar, R. Biswas // Journal of Materials Chemistry A. – 2026. – V. 14. – I. 14.

– P. 7909-7953. DOI: 10.1039/d5ta08904b.
5. **Peng, Q.** New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology / Q. Peng, A.K. Dearden, J. Crean et al. // Nanotechnology, Science and Applications. – 2014. – V. 7. – P. 1-29. DOI: 10.2147/NSA.S40324.
6. **Li, J.** Artificial carbon allotrope γ-graphyne: synthesis, properties, and applications / J. Li, Y. Han // Giant. – 2023. – V. 13. – Art. № 100140. – 15 p. DOI: 10.1016/j.giant.2023.100140.
7. **Barua, M.** A novel method for synthesis of γ-graphyne and their charge transfer properties / M. Barua, A. Saraswat, C.N.R. Rao // Carbon. – 2022. – V. 200. – P. 247-252. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.061.
8. **Mohjer, F.** Pd-free, Sonogashira cross-coupling reaction. An update / F. Mohjer, P. Mofatehnia, Y. Rangraz et al. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – V. 936. – Art. № 121712. – 25 p. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121712.
9. **Liori, A.A.** A Novel, sustainable, user-friendly protocol for the Pd-free Sonogashira coupling reaction / A.A. Liori, I.K. Stamatopoulos, A.T. Papastavrou et al. // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – V. 2018. – I. 44. – P. 6134-6139. DOI: 10.1002/ejoc.201800827.
10. **Tran, N.T.** Iron powder-CuI cooperative catalytic system in Sonogashira cross-coupling reaction / N.T. Tran, C.S. Cho, H.-S. Sohn et al. // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2011. – V. 32. – I. 3. – P. 1080-1082. DOI: 10.5012/bkcs.2011.32.3.1080.
11. **Nair, P.P.** Nickel catalysts in Sonogashira coupling reactions / P.P. Nair, R.M. Philip, G. Anilkumar // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2021. – V. 19. – I. 19. – P. 3950-3966. DOI: 10.1039/d1ob00280e.
12. **Feng, L.** Sonogashira reaction of aryl halides with terminal alkynes catalyzed by cobalt hollow nanospheres / L. Feng, F. Liu, P. Sun et al. // Synlett. – 2008. – V. 2008. – I. 9. – P. 1415-1417. DOI: 10.1055/s-2008-1072615.
13. **Arundhathi, K.V.** Copper-catalyzed Sonogashira reactions: advances and perspectives since 2014 / K.V. Arundhathi, P. Vaishnavi, T. Aneeja et al. // RSC Advances. – 2023. – V. 13. – I. 7. – P. 4823-4835. DOI: 10.1039/d2ra07685c.

References:

1. Belenkov E.A., Mavrinskii V.V., Belenkova T.E. et al. Structural modifications of graphyne layers consisting of carbon atoms in the sp- and sp^2-hybridized states, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2015, vol. 120, issue 5, pp. 820-830. DOI: 10.1134/S1063776115040214.
2. Hiu X., Xie Z., Li C. Study of electronic structure, thermal conductivity, elastic and optical properties of α, β, γ-graphyne, *Materials*, 2018, vol. 11, issue 2, art. no 188, 14 p. DOI: 10.3390/ma11020188.
3. Jiang P.H., Liu H.J., Cheng L. et al. Thermoelectric properties of γ-graphyne from first-principles calculations, *Carbon*, 2017, vol. 113, pp. 108-113. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.038.
4. Chandran D.G., Ramkumar N., Biswas R. A review on the recent advances in graphyne-based materials and their applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, vol. 14, issue 14, pp. 7909-7953. DOI: 10.1039/d5ta08904b.
5. Peng Q., Dearden A.K., Crean J. et al. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology, *Nanotechnology, Science and Applications*, 2014, vol. 7, pp. 1-29. DOI: 10.2147/NSA.S40324.
6. Li J., Han Y. Artificial carbon allotrope γ-graphyne: synthesis, properties, and applications, *Giant*, 2023, vol. 13, art. no 100140, 15 p. DOI: 10.1016/j.giant.2023.100140.
7. Barua M., Saraswat A., Rao C.N.R. A novel method for synthesis of γ-graphyne and their charge transfer properties, *Carbon*, 2022, vol. 200, pp. 247-252. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.061.
8. Mohjer F., Mofatehnia P., Rangraz Y. et al. Pd-free, Sonogashira cross-coupling reaction. An update, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2021, vol. 936, art. no 121712, 25 p. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121712.
9. Liori A.A., Stamatopoulos I.K., Papastavrou A.T. et al. A Novel, sustainable, user-friendly protocol for the Pd-free Sonogashira coupling reaction, *European Journal of Organic Chemistry*, 2018, vol. 2018, issue 44, pp. 6134-6139. DOI: 10.1002/ejoc.201800827.
10. Tran N.T., Cho C.S., Sohn H.-S. et al. Iron powder-CuI cooperative catalytic system in Sonogashira cross-coupling reaction, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2011, vol. 32, issue 3, pp. 1080-1082. DOI: 10.5012/bkcs.2011.32.3.1080.
11. Nair P.P., Philip R.M., Anilkumar G. Nickel catalysts in Sonogashira coupling reactions, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2021, vol. 19, issue 19, pp. 3950-3966. DOI: 10.1039/d1ob00280e.
12. Feng L., Liu F., Sun P. et al. Sonogashira reaction of aryl halides with terminal alkynes catalyzed by cobalt hollow nanospheres, *Synlett*, 2008, vol. 2008, issue 9, pp. 1415-1417. DOI: 10.1055/s-2008-1072615.
13. Arundhathi K.V., Vaishnavi P., Aneeja T. et al. Copper-catalyzed Sonogashira reactions: advances and perspectives since 2014, *RSC Advances*, 2023, vol. 13, issue 7, pp. 4823-4835. DOI: 10.1039/d2ra07685c.