

Проведен комплексный термический анализ синтезированных образцов индатов $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). На кривых ДСК для всех исследованных образцов отсутствуют тепловые эффекты, что свидетельствует об отсутствии в образцах фазовых переходов первого рода и хорошо согласуется с характером полученных дилатометрических зависимостей. На кривых ТГ, ДТГ наблюдается незначительная потеря массы.

Литература

1. Арсеньев П. А. и др. // Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / М.: Наука, 1983.
2. Федоров П. И., Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П. // Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск: Наука, 1977.
3. Портной К. И., Тимофеева Н. И. // Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986.
4. Арсеньев П. А. // Химия твердого тела. Свердловск, 1979. Вып. 3. С. 131–134.
5. Писаренко В. Ф. // Соросовский образоват. журн. 1996. № 11. С. 111–116.
6. Bünzli J.-C. G. et al. // J. of rare earths. 2007. Vol. 25, Is. 5. P. 257–274.
7. Tang A. [et al.] // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. 2011. Vol. 5, N. 10. P. 1031–1034.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-009-0034.
9. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-025-1104.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-025-1106.

I. N. KANDIDATOVA

THERMAL EXPANSION AND THERMAL ANALYSIS OF $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) SOLID SOLUTIONS

Summary

$\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) solid solutions were synthesized by ceramic method for the first time. It was found that all samples had the structure of orthorhombically distorted perovskite. Thermal elongation of synthesized samples was investigated in 400–1120 K temperature range. Complex thermal analysis up to 1273 K was carried out. Temperature dependences of relative elongation had no anomalies due to the phase transitions. On the DSC curves for all the samples investigated no thermal effects were observed.

УДК 547.772

Т. А. КОВАЛЬЧУК, С. Г. МИХАЛЁНОК

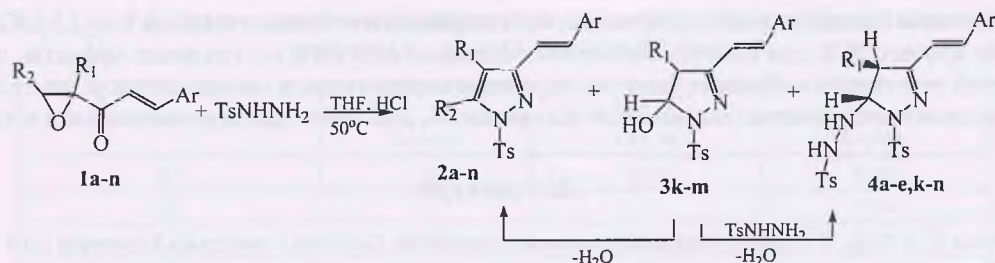
РЕАКЦИЯ 3-АРИЛ-1-(2R₁, 3R₂-ОКСИРАН-2-ИЛ)ПРОП-2-ЕНОВ С ТОЗИЛГИДРАЗИНОМ В ТГФ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Обзор литературы последних десятилетий, посвященной гетероциклическим соединениям, выявил группу арил- и гетарилзамещенных пиразолов и пиразолинов, проявляющих высокую биологическую активность [1–5].

В качестве субстратов для синтеза замещенных азолов были выбраны стери-локсиранилкетоны как полифункциональные соединения с выраженным хемо- и региоселективным поведением в реакциях с замещенными гидразинами [6, 7]. Предыдущие исследования реакции замещенных в оксирановом цикле субстратов с тозилгидразином в спирте выявили неоптимальность данных условий [8]. Смена растворителя на ТГФ и использование каталитических количеств соляной кислоты позволила осуществить реакцию 3-фенилоксиранилкетон с тозилгидразином регионаправленно с участием оксиранилкетонного фрагмента и выделением в качестве основных продуктов 5-гидрокси-2-пиразолинов и пиразолов [9].

С целью изучения возможности приложения разработанной методики синтеза 5-гидрокси-2-пиразолинов к моноэпоксидам арилалифатических дивинилкетонных и исследования влияния степени замещенности оксиранового цикла на направление реакции и характер образующихся продуктов были проведены реакции моноэпоксидов **1a–o** с тозилгидразином в ТГФ в присутствии соляной кислоты. В качестве исходных субстратов были использованы α, β -ненасыщенные оксиранилкетоны с одной **1a–f** и двумя **1g–j, o**, а также без метильных групп **1k–n** в оксирановом цикле.



a R₁ = Me, R₂ = H, Ar = Ph; b R₁ = Me, R₂ = H, Ar = 2-MeO-C₆H₄; c R₁ = Me, R₂ = H, Ar = 4-F-C₆H₄;
d R₁ = Me, R₂ = H, Ar = 3-Br-C₆H₄; e R₁ = Me, R₂ = H, Ar = 3-Cl-C₆H₄; f R₁ = Me, R₂ = H, Ar = 3-NO₂-C₆H₄;
g R₁ = R₂ = Me, Ar = Ph; h R₁ = R₂ = Me, Ar = 4-Cl-C₆H₄; i R₁ = R₂ = Me, Ar = 2-MeO-C₆H₄;
j R₁ = R₂ = Me, Ar = 3-NO₂-C₆H₄; k R₁ = R₂ = H, Ar = Ph; l R₁ = R₂ = H, Ar = 4-Cl-C₆H₄;
m R₁ = R₂ = H, Ar = 4-Br-C₆H₄; n R₁ = R₂ = H, Ar = 3-NO₂-C₆H₄.

Установлено, что количество метильных групп и их расположение в оксирановом кольце субстрата существенным образом сказываются как на выходах, так и на природе выделяемых продуктов. Так в реакции тозилгидразина с 3-арил-1-(2,3-диметилоксиран-2-ил)проп-2-ен-1-онами **1g–j** в ТГФ в присутствии каталитических количеств концентрированной соляной кислоты с выходами 81–94% образуются исключительно 3-(2-арилвинил)-4,5-диметил-1-тозил-1H-пиразолы **2g–j**. При использовании в качестве субстратов 3-арил-1-(2-метилоксиран-2-ил)проп-2-ен-1-онов **1a–f** кроме 3-(2-арилвинил)-4-метил-1-тозил-1H-пиразолов **2a–f** (выходы 73–76%) выделены не фиксирувавшиеся в предыдущих реакциях 3-(2-арилвинил)-4-метил-5-тозилгидразино-1-тозил-4,5-дигидро-1H-пиразолы **4a–e** с выходами до 10%. Следует отметить, что при использовании даже двукратного избытка тозилгидразина выходы соединений **4a–e** не превышали 12%. Введение же в реакцию с тозилгидразином незамещенных по оксирановому кольцу 3-арил-1-оксиран-2-илпроп-2-ен-1-онов **1k–n** приводит к образованию смеси, состоящей из 3-(2-арилвинил)-1-тозил-1H-пиразолов **2k–n**, 3-(2-арилвинил)-5-гидрокси-1-тозил-4,5-дигидро-1H-пиразолов **3k–m** и 3-(2-арилвинил)-5-тозилгидразино-4,5-дигидро-1H-пиразолов **4k–n** с выходами 39–62, 0–30, 8–21% соответственно (таблица). При выделении продуктов **2k–n**, **3k–m**, **4k–n** из реакционной смеси методом кристаллизации в индивидуальном виде отделяются только пиразолы **2k–n** и 5-тозилгидразино-2-пиразолины **4k–n**, а 5-гидрокси-2-пиразолины **3k–m** выделяются только совместно с соответствующими пиразолами. При попытках разделить данные смеси происходит полная дегидратация 5-гидрокси-2-пиразолинов **3k–m** в соответствующе пиразолы **2k–m**. Последние выделяются также при обработке этих смесей уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия. Использование в реакции двукратного избытка тозилгидразина, как показано на примере субстрата **1n**, приводит к образованию исключительно пиразола **2n** и 5-тозилгидразино-2-пиразолина **4n**.

Ни в одной из реакционных смесей не было обнаружено никаких продуктов превращений с участием кратной связи, описанных ранее [8].

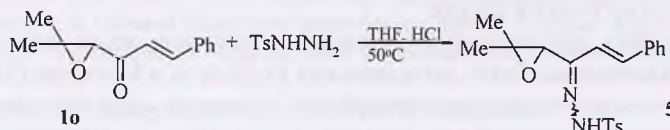
Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	С		Н		N		T _{пл} , °C	Выход, %
		найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %		
2a	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	67,32	67,43	5,44	5,36	8,19	8,28	151–152	76
2b	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	65,08	65,20	5,64	5,47	7,43	7,60	138–139	73
2c	C ₁₉ H ₁₇ FN ₂ O ₂ S	63,88	64,03	4,95	4,81	7,56	7,86	126–128	75
2d	C ₁₉ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S	54,57	54,68	4,23	4,11	6,98	6,71	89–90	73
2e	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ S	61,09	61,20	4,78	4,60	7,34	7,51	137–139	76
2f	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	59,25	59,52	4,65	4,47	10,8	10,96	179–181	75
2g	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	68,04	68,16	5,88	5,72	7,89	7,95	155–157	91
2h	C ₂₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ S	61,98	62,09	5,07	4,95	7,16	7,24	151–153	94
2i	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	65,88	65,95	5,89	5,80	7,21	7,32	175–176	88
2j	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	60,31	60,44	4,96	4,82	10,66	10,57	185–187	81
2k	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	66,52	66,65	5,09	4,97	8,45	8,64	123–125	39
2l	C ₁₈ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ S	60,12	60,25	4,40	4,21	7,98	7,81	138–139	45
2m	C ₁₈ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ S	53,47	53,61	3,89	3,75	6,74	6,95	167–169	48
2n	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ S	58,40	58,53	4,28	4,09	11,25	11,38	175–177	60
3k	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	–	–	–	–	–	–	– ¹	24 ²

Соединение	Брутто-формула	С		Н		N		$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
		найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %		
3l	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$	—	—	—	—	—	—	— ¹	30 ²
3m	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$	—	—	—	—	—	—	— ¹	21 ²
4a	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$	59,44	59,52	5,46	5,38	10,55	10,68	161–163	10
4b	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$	58,23	58,47	5,58	5,45	10,23	10,10	176–177	9
4c	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{FN}_4\text{O}_4\text{S}_2$	57,31	57,55	5,24	5,02	10,09	10,32	172–174	10
4d	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{S}_2$	51,59	51,74	4,67	4,51	9,48	9,28	158–160	6
4e	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$	55,70	55,86	5,00	4,87	10,19	10,02	174–176	7
4k	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$	58,65	58,81	5,29	5,13	10,87	10,97	167–169	82
4l	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$	54,96	55,09	4,81	4,62	10,34	10,28	178–180	14
4m	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{S}_2$	50,79	50,94	4,38	4,27	9,36	9,50	164–166	12
4n	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2$	53,93	54,04	4,67	4,54	12,76	12,60	194–196	21
5	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	64,71	64,84	6,03	5,99	7,68	7,56	146–148	86

Примечание. ¹Выделен в смеси с соответствующим пиразолом. ²Определен по ¹H ЯМР спектру реакционной смеси.

Взаимодействие 1-(3,3-диметилоксиран-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она **1o** с тозилгидразином в ТГФ в присутствии соляной кислоты приводит к образованию адиклического тозилгидразона **5** с выходом 86%, который в этих условиях не подвергается дальнейшим превращениям:



Строение всех синтезированных соединений доказано на основании данных элементного анализа, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

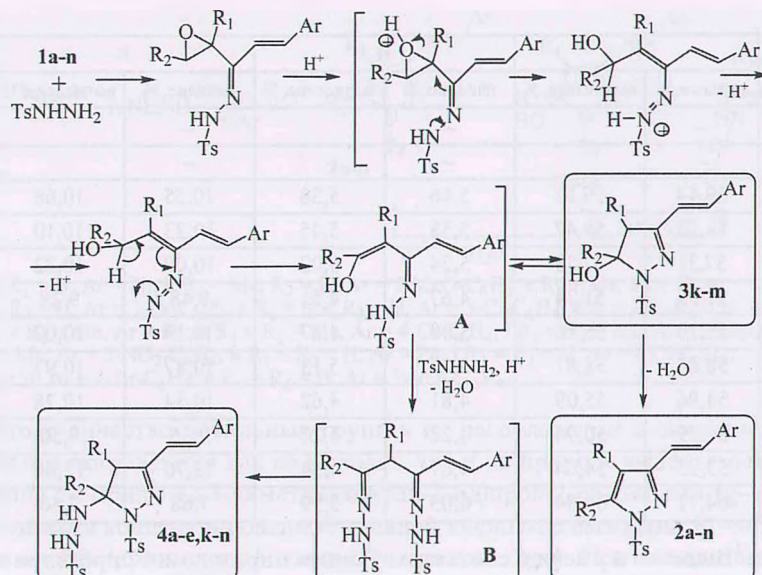
Данные ИК и ¹H ЯМР спектров соединений **2c–f, j** соответствуют их структуре и аналогичны спектральным характеристикам пиразолов **2a–b, g–i**, описанных ранее [8]. ¹H ЯМР спектры пиразолов **2k–n** характеризуются наличием АВ-спиновой системы сигналов протонов в положениях 4 и 5 пиразольного кольца при 6,56–6,63 и 8,04–8,08 м. д. с КССВ 2,7–3,0 Гц [10]. Как и во всех спектрах ранее упомянутых пиразолов присутствуют сигналы протонов тозилного заместителя и кратной связи.

В ИК спектрах 5-тозилгидразино-2-пиразолинов **4a, c, k, n** присутствуют средней интенсивности полосы валентных колебаний связей N–H в области 3312–3279 и 3256–3246 см⁻¹, сигналы асимметричных колебаний сульфонильных групп проявляются около 1350 и 1335 см⁻¹, а симметричных колебаний около 1165 см⁻¹ [11]. В ¹H ЯМР спектрах 4-метил-5-тозилгидразино-2-пиразолинов **4a–e** сигналы протонов метильных групп в положении 4 пиразолинового цикла смещены в сильное поле (0,66–0,77 м. д.) и проявляются в виде дублетов с КССВ 7,3–7,6 Гц. Связанные с ними, а также с сигналом протона при С-5 сигналы метиновых протонов при С-4 находятся в области 3,40–3,55 м. д. в виде дублета квартета с КССВ 7,3–7,6 и 3,4–3,9 Гц. Последняя величина КССВ указывает на *транс*-расположение протонов в пиразолиновом кольце [12].

¹H ЯМР спектры 5-тозилгидразино-2-пиразолинов **4k–n** характеризуются АВХ-спиновой системой сигналов протонов пиразолинового цикла при 2,90–2,99, 3,27–3,38 и 4,90–5,02 м. д. с КССВ $J_{AB} = 18,0$, $J_{AX} = 10,5–10,8$, $J_{BX} = 6,1–6,7$ Гц. Кроме того, в ¹H ЯМР спектрах 5-тозилгидразино-2-пиразолинов **4a–e, k–n** присутствуют сигналы протонов обеих тозилных групп.

Для ¹H ЯМР спектров 5-гидрокси-2-пиразолинов **3k–m** характерно наличие АВХ-спиновой системы сигналов протонов пиразолинового кольца, при этом сигнал протона при С(5) по сравнению с соответствующим сигналом в спектрах соединений **4k–m** смещен в слабое поле почти на 1 м. д. Также в спектрах присутствуют сигналы протонов тозилного фрагмента, кратной связи и ароматического кольца.

Образование 5-гидрокси- и 5-тозилгидразино-2-пиразолинов **3k–m, 4a–e, k–n** находится в соответствии с предложенным ранее [7] механизмом взаимодействия тозилгидразина с моноэпоксидами диарилзамещенных дивинилкетонв. Можно предположить, что в случае арилалифатических субстратов промежуточный гидразон 1,3-дикетона **A** наряду с внутримолекулярной циклизацией в 5-гидрокси-2-пиразолины подвергается атаке внешним нуклеофилом с образованием бис-гидразона **B**, который далее циклизуется по более реакционноспособной гидразонной группе.



Отсутствие 5-гидрокси-2-пиразолинов в реакционных смесях при взаимодействии тозилгидразина с енонами **1a–f** в отличие от фенилзамещенных по эпоксидному кольцу енонов [7], обусловлено, вероятно, с одной стороны, большей легкостью их дегидратации, а с другой – более высокой реакционной способностью скрытой альдегидной группы по сравнению с фенилкетонной в промежуточных моногидразонах **A** по отношению к внешнему N-нуклеофилу.

Предложенный механизм, несмотря на образование в конечном итоге пиразолинового цикла, находится в соответствии с закономерностями, выведенными Коффеном и Корзаном [13] для гидразина, согласно которым для алифатических оксиранилкетонов более характерно образование промежуточных азенов.

Полученные результаты согласуются с проведенными ранее исследованиями реакции α , β -ненасыщенных эпоксикетонов с фенилгидразином, а предложенный механизм может быть общим для реакций этих соединений с арил- и тозилзамещенными гидразинами.

Экспериментальная часть. Спектры ^1H ЯМР записывали в CDCl_3 на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц), внутренний стандарт гексаметилдисилоксан (ГМДС = 0,055 м. д.). Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254».

3-(2-Арилвинил)-4,5-диметил-1-тозил-1H-пиразолы (2g–j). В 30 мл ТГФ растворяли 5,0 ммоль диметилоксиранилкетона **1g–j**, добавляли 1,02 г (5,5 ммоль) тозилгидразина и каталитическое количество концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 6–15 ч, контролируя ход реакции с помощью ТСХ. После удаления под вакуумом растворителя остаток разбавляли диэтиловым эфиром и пиразол отфильтровывали в несколько приемов.

3-(2-Арилвинил)-4-метил-1-тозил-1H-пиразолы (2a–f), 3-(2-арилвинил)-4-метил-5-тозилгидразино-1-тозил-1H-пиразолы (4a–e). Растворяли 5,0 ммоль метилоксиранилкетона **1a–f** в 20 мл ТГФ и добавляли 1,02 г (5,5 ммоль) тозилгидразина. Реакционную смесь оставляли на 8–12 ч, после чего растворитель отгоняли, остаток разбавляли смесью диэтилового эфира и этанола. Первым откristаллизовывался пиразол **2a–f**, а затем 5-тозилгидразино-2-пиразолин **4a–e**. Далее из этанола выделяли дополнительное количество пиразола **2a–f**. В случае кристаллизации смеси продуктов для их разделения можно использовать перекристаллизацию из бензола, в котором ограниченно растворяется 5-тозилгидразино-2-пиразолин **4a–e**.

3-(2-Арилвинил)-1-тозил-1H-пиразолы (2k–m), 3-(2-арилвинил)-5-гидрокси-1-тозил-4,5-дигидро-1H-пиразолы (3k–m), 3-(2-арилвинил)-5-тозилгидразино-4,5-дигидро-1H-пиразолы (4k–m). Растворяли 5,0 ммоль оксиранилкетона **1k–m** в 25 мл ТГФ, добавляли 1,02 г (5,0 ммоль) тозилгидразина и каталитическое количество концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 12–15 ч, следя за ходом реакции по ТСХ. Удаляли растворитель, а остаток разбавляли смесью диэтилового эфира и этанола. Продукты отделяются в виде смесей, разделить перекристаллизацией удастся пиразолы **2k–m** и 5-тозилгидразино-2-пиразолины **4k–m**. 5-Гидрокси-2-пиразолины **3k–m** в процессе разделения подвергаются спонтанной дегидратации до соответствующих пиразолов.

3-(2-(3-Нитрофенил)винил)-1-тозил-1H-пиразол (2n), 3-(2-(3-нитрофенил)винил)-5-тозилгидразино-4,5-дигидро-1H-пиразол (4n). Растворяли 5,0 ммоль моноэпоксида **1n** в 30 мл ТГФ, добавляли 1,86 г (10 ммоль) тозилгидразина и каталитическое количество концентрированной соляной кислоты. Реакцион-

ную смесь выдерживали при 50 °С в течение 9 ч, следя за ходом реакции с помощью ТСХ. После охлаждения отделяли 0,30 г 5 тозилгидразино-2-пиразолина **4п**, а остаток подвергали разделению на силикагеле. В результате выделено 1,10 г пиразола **2п** и дополнительно 0,28 г **4п**.

3-(2-Арилвинил)-1-тозил-1Н-пиразолы (2к-м). Выделенные смеси пиразола **2к-м** и 5-гидрокси-2-пиразолина **3к-м** растворяли в минимальном количестве уксусного ангидрида, добавляли безводный ацетат натрия и выдерживали при 50 °С в течение 4–6 ч. Реакционную смесь выливали в холодную воду, нейтрализовали содой и отфильтровывали пиразол **2к-м**.

Тозилгидразон 1-(3,3-диметилоксиран-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она (5). Растворяли 1,01 г (5,0 ммоль) диметилоксиранилкетона **1о** и 1,02 г (5,5 ммоль) тозилгидразина в 30 мл ТГФ и добавляли каталитическое количество концентрированной соляной кислоты. Раствор выдерживали в течение 24 ч, добавляя в течение этого времени еще 0,20 г тозилгидразина. Растворитель упаривали, разбавляли остаток диэтиловым эфиром и отфильтровывали 1,22 г лимонно-желтого тозилгидразона **5**.

Литература

1. Miklós E. et al. // U. P. B. Sci. Bull. Ser. B. 2010. Vol. 72, I. 2. P. 75–82.
2. Abunada N. M. et al. // Molecules. 2008. Vol. 13, N 4. P. 1011–1024.
3. Stauffer S. R. et al. // Bioorg. & Med. Chem. 2001. Vol. 9, N 1. P. 151–161.
4. Abadi A. H., Eissa A. A. H., Hassan G. S. // Chem. Pharm. Bull. 2003. Vol. 51. P. 838–844.
5. Khanolkar A., Palmer S., Makriyannis A. // Chem. Phys. Lipids. 2000. N 108. P. 37–52.
6. Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С. // ХГС. 1990. № 5. С. 633–636.
7. Кузьменок Н. М., Звонок А. М. // ХГС. 1996. № 3. С. 324–327.
8. Ковальчук Т. А., Кузьменок Н. М. // Труды БГТУ. Сер. IV. 2007. Вып. XV. С. 6–10.
9. Kuz'menok N. M., Koval'chuk T. A., Zvonok A. M. // Synlett. 2005. N 3. P. 485–486.
10. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, Inc. 2005.
11. Nakanishi K., Solomon P. H. Infrared Absorption Spectroscopy. 2nd ed. Emerson Adams Pr. Inc., 1998.
12. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний, 2006.
13. Coffen D. L., Korzan D. G. // J. Org. Chem. 1971. Vol. 36, N 3. P. 390–395.

T. A. KOVAL'CHUK, S. G. MIKHALENOK

REACTION OF 3-ARYL-1-(2R₁,3R₂-OXIRAN-2-YL)PROP-2-ENES WITH TOSYLHYDRAZINE IN THF

Summary

The results of 3-aryl-1-(2R₁,3R₂-oxiran-2-yl)prop-2-enes with tosylhydrazine in THF as solvent and catalyzed by hydrochloric acid reaction researches are given in this article. There are established that this interaction in contrast to the reaction in alcohol medium proceeds selectivity for oxiranylketone fragment of the substrate. It is shown that in the case of 2,3-dimethylsubstituted oxirane circle enone only reaction product is 1-tosylpyrazole. Monomethylsubstituted and unsubstituted oxirane ring substrates yield in the reaction mixture of pyrazoles and pyrazolines. The mechanism of mentioned compounds formation is offered.

УДК 594.5:54-165:536.413:537.31/32:666.654

Н. С. КРАСУЦКАЯ, Н. С. ДУДКО

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Белорусский государственный технологический университет, Минск

Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 является перспективной основой для создания новых высокотемпературных термоэлектриков, способных составить конкуренцию традиционным термоэлектрическим материалам на основе халькогенидов висмута, сурьмы и свинца [1]. Термоэлектрические свойства Na_xCoO_2 могут быть улучшены при увеличении содержания в нем натрия [2, 3], а также при частичном замещении катионов кобальта катионами других 3d-металлов, в частности меди [4, 5].

В настоящей работе изучено влияние частичного замещения кобальта медью на кристаллические структуру, тепловое расширение и электрофизические свойства твердых растворов $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($0,00 \leq y \leq 0,20$) с различным содержанием натрия ($x = 0,55; 0,89$).