

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-1H-пиразолы (2k-m). Выделенные смеси пиразола **2k-m** и 5-гидрокси-2-пиразолина **3k-m** 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 **2k-m**.

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., Афвольтер 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 ring 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 структуры, 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 ($x = 0,55; 0,89$).

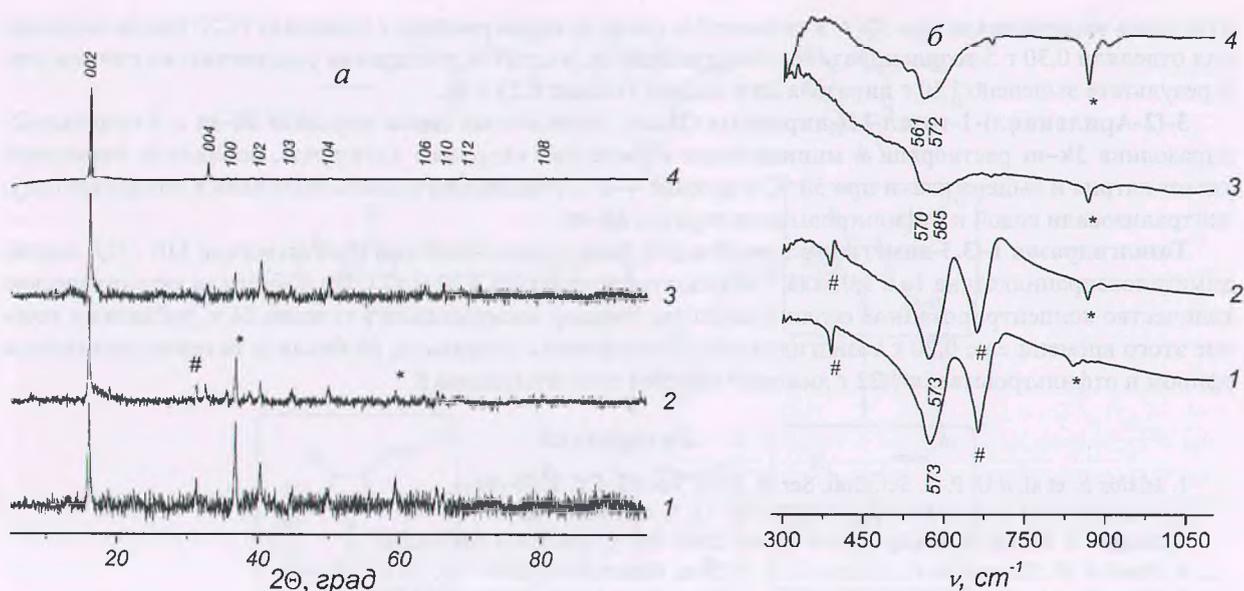


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (1), $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ (2), $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ (3), $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ (4). Примесные фазы Na_2CO_3 и Co_3O_4 обозначены символами (*) и (#) соответственно

Керамические образцы состава $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($x = 0,55; 0,89; 0,00 \leq y \leq 0,20$) получали твердофазным методом из Na_2CO_3 (ч. д. а.), Co_3O_4 (ч.), CuO (ч. д. а.) на воздухе в интервале температур 1183–1233 К. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение) и ИК спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эклп}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в работах [6, 7]. Значения фактора мощности рассчитывали по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

После завершения синтеза керамика $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ была в пределах погрешности РФА однофазной; на рентгеновских дифрактограммах порошков $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ наблюдали рефлексы примесных фаз (Na_2CO_3 , Co_3O_4) (рис. 1, а), образующихся вследствие частичной деградации поверхности образцов при их взаимодействия с атмосферным CO_2 [3]. Оксиды $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($x = 0,55; 0,89; 0,00 \leq y \leq 0,20$) имели гексагональную структуру, соответствующую структуре $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ [8]; параметры элементарной ячейки образцов изменялись в пределах $a = 0,2821\text{--}0,2849$ нм, $c = 1,089\text{--}1,097$ нм, уменьшаясь при увеличении содержания натрия в образцах и при замещении кобальта медью (таблица). Осевое отношение (c/a) твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ было меньше, чем для фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, а $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ – практически таким же, как у оксида $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ (таблица); таким образом, анизотропия кристаллической структуры твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ уменьшается, а $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ – практически не изменяется при

Значения параметров (a , c), осевого отношения (c/a) и объема (V) элементарной ячейки, кажущейся плотности (ρ), среднего коэффициента линейного теплового расширения (α), электропроводности (σ_{1100}), термо-ЭДС (S_{1100}) и фактора мощности (P_{1100}) твердых растворов $\text{Na}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Cu}_y\text{O}_2$

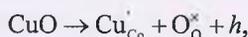
x	y	a , нм	c , нм	c/a	$10^3 \cdot V$, нм ³	ρ , г/см ³	$\alpha \times 10^6$, К ⁻¹	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мРВ/К	P_{1100} , мРВт/(м ² К ²)
0,55	0,00	0,2850	1,116	3,917	78,51	3,64	12,2	23,3	294	201
	0,05	0,2849	1,089	3,851	76,54	3,21	13,1	21,1	251	133
	0,10	0,2845	1,094	3,843	76,67	3,50	12,8	56,3	274	422
	0,20	0,2846	1,097	3,851	76,93	3,38	12,6	–	–	–
0,89	0,00	0,2826	1,093	3,868	75,60	3,60	13,4	46,2	301	419
	0,05	0,2823	1,092	3,868	75,46	3,57	12,6	47,8	280	374
	0,10	0,2821	1,093	3,876	75,36	3,45	12,5	60,8	318	615
	0,15	0,2828	1,092	3,862	75,63	3,86	11,1	54,1	304	501
	0,20	0,2826	1,091	3,862	75,50	4,06	13,0	49,1	271	360

частичном замещении кобальта медью. ИК-спектры поглощения порошков $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ содержали две полосы поглощения основной фазы с экстремумами при $\nu_1 = 561\text{--}570\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 572\text{--}585\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям $\text{Co}(\text{Cu})\text{--O--Co}(\text{Cu})$ в слоях $\text{Co}(\text{Cu})\text{O}_2$ (ν_1) и перпендикулярно этим слоям (ν_2), а также полосу поглощения примесной фазы (Na_2CO_3) (рис. 1, б). При замещении кобальта медью положения экстремумов ν_1 и ν_2 смещались в сторону меньших волновых чисел, из чего следует, что энергия металлосилокислородных взаимодействий в твердых растворах $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ меньше, чем в фазе $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$. На ИК-спектрах поглощения оксидов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ полосы ν_1 и ν_2 были неразрешимы, а сами спектры, помимо описанных выше, содержали полосы поглощения примесной фазы Co_3O_4 (рис. 1, б).

Кажущаяся плотность керамики незначительно уменьшалась при замещении кобальта медью для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ и возрастала для фаз $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ (таблица); последнее хорошо согласуется с результатами работы [4], в которой было найдено, что пористость керамики $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_4$ уменьшается с 32% для состава NaCo_2O_4 до 3% для состава $\text{Na}(\text{Co}_{0,80}\text{Cu}_{0,20})_2\text{O}_4$.

Зависимости $\Delta I/I_0 = f(T)$ для всех кобальтитов $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ были линейными, из чего следует, что в исследованном интервале температур эти соединения не претерпевают структурных фазовых переходов. Величина среднего КЛТР керамики $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ изменялась в пределах $(11,1\text{--}13,4)\cdot 10^6\text{ К}^{-1}$ и возрастала при увеличении содержания натрия в образцах (таблица). Как видно из данных, приведенных в таблице, КЛТР твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ увеличивается, а $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ уменьшается при частичном замещении кобальта медью.

Проводимость слоистых кобальтитов $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ носила металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$) (рис. 2), который для соединений $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ при $T > 750\text{ К}$ изменялся на полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$) и увеличивалась при замещении кобальта медью ($\partial\sigma/\partial y > 0$) (таблица). Полученные результаты согласуются с данными [4] и объясняются донорным характером замещения кобальта медью: растворение оксида меди в структуре Na_xCoO_2 протекает по реакции



приводящей к увеличению концентрации «дырок», являющихся основными носителями заряда в слоистом кобальтите натрия [1].

Термо-ЭДС кобальтитов $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ была положительной, возрастала при увеличении температуры (рис. 2) и уменьшалась при замещении кобальта медью (таблица) за исключением твердых растворов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($y = 0,10; 0,15$), термо-ЭДС которых была выше, чем у незамещенной фазы $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$. Последнее не характерно для обычных проводников, для которых увеличение концентрации носителей должно приводить к уменьшению термо-ЭДС. Вместе с тем, наши данные согласуются с результатами работы [3], в которой было установлено, что электропроводность и термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_4$ одновременно увеличиваются при замещении кобальта медью. Учитывая это, можно констатировать, что проводимость изученных в данной работе оксидов $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ носит сложный характер и для выяснения ее механизма необходимо проведение дополнительных исследований.

Значения фактора мощности керамики $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ возрастали при увеличении температуры и немонотонно изменялись при изменении состава образцов (таблица), при этом максимальное значение P демонстрировал твердый раствор $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2\text{--}615\text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ при 1100 К (таблица).

Таким образом, в работе твердофазным методом синтезирована керамика $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($x = 0,55; 0,89; 0,00 \leq y \leq 0,20$), изучены ее структура и физико-химические свойства. Соединения $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ имеют структуру гексагонального $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ и являются проводниками p -типа с металлическим характером проводимости. Размеры элементарной ячейки

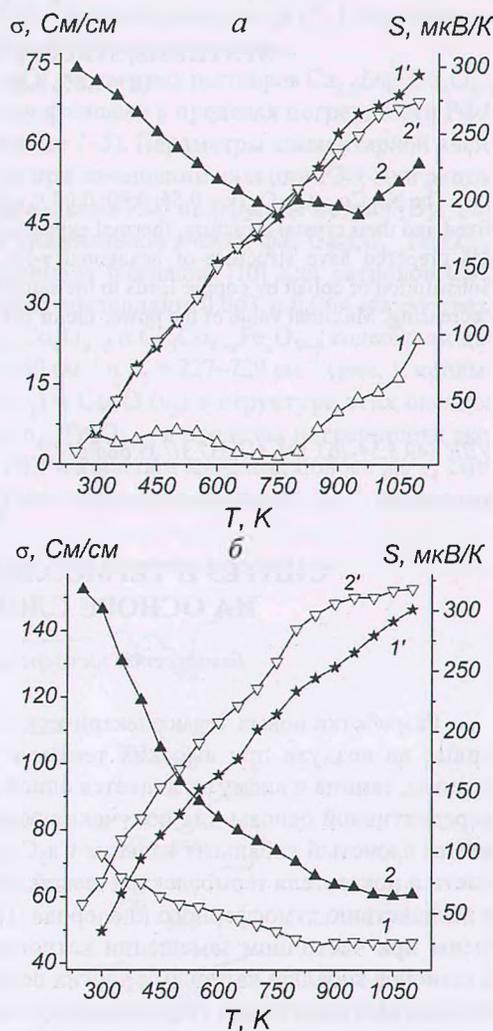


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (σ) (1, 2) и термо-ЭДС (S) (1', 2') спеченной керамики состава $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ (а) и $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ (б): $y = 0,00$ (1, 1'); $0,10$ (2, 2')

образцов и их термо-ЭДС уменьшаются, а электропроводность увеличивается при замещении кобальта медью. Наибольшим значением фактора мощности характеризуется твердый раствор $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ – 615 мкВт/(м·К²) при 1100 К.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India. 2002.
2. Liu P., Chen G., Cui Y. et al. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 2308–2312.
3. Красуцкая Н. С., Клындюк А. И., Евсеева Л. Е., Танаева С. А. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук 2012. № 1. С. 11–15.
4. Terasaki I., Tsukada I., Iguchi Y. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 195106 (7 pages).
5. Park K., Jang K. U., Kwon J.-G. et al. // J. Alloys & Comp. 2006. Vol. 419. P. 213–219.
6. Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Дятлова Е. М. // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 99–102.
7. Клындюк А. И., Чиждова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76–84.
8. Fouassier C., Matejka G., Reau J.-M. et al. // J. of Solid State Chem. 1973. Vol. 6. P. 532–537.
9. Premila M., Bharathi A., Gayathri N. et al. // Pramana – J. of Physics. 2006. Vol. 67. N 1. P. 153–162.

N. S. KRASUTSKAYA, N. S. DUDKO

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($x = 0,55; 0,89; 0,00 \leq y \leq 0,20$) SOLID SOLUTIONS

Summary

The $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ($x = 0,55; 0,89; 0,00 \leq y \leq 0,20$) ceramics by means of solid-state reactions method had been synthesized and their crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF had been investigated. The oxides prepared have structure of hexagonal $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ and are *p*-type conductors with metallic conductivity character. Substitution of cobalt by copper leads to the samples unit cell decreasing, electrical conductivity increasing and thermo-EMF decreasing. Maximal value of the power factor the $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ solid solution demonstrates – 615 $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ at 1100 K.

УДК 549.5:54-165:536.413:537.31/32:666.654

И. В. МАЦУКЕВИЧ

СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Разработка новых термоэлектрических материалов, способных заменить дорогостоящие и малоустойчивые на воздухе при высоких температурах классические термоэлектрики на основе халькогенидов сурьмы, свинца и висмута, является одной из актуальных задач современной науки и техники. В качестве перспективной основы для получения эффективных высокотемпературных термоэлектриков рассматривается слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, характеризующийся высокими значениями фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности, относительно низкой стоимостью и устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода [1]. Термоэлектрические свойства этого оксида могут быть улучшены при частичном замещении катионов кальция катионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [2–4], а катионов кобальта катионами других переходных металлов, в том числе железа [5]. Известно, что использование альтернативных твердофазному «мягких» методов синтеза позволяет получать оксидную керамику с улучшенными характеристиками, в связи с чем разработка методов химической модификации $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при помощи таких методов синтеза представляет значительный научный и практический интерес.

В данной работе цитратным методом синтезированы твердые растворы $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0,05, 0,15$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС.