

УДК 547.42:66.081.4:538.91:544.653.2

## Н.В.Черненко, Д.А.Оранский, А.И.Сененко, Я.Ю.Лопатина, А.А.Марченко, О.А.Варзацкий СИНТЕЗ НОВЫХ АНКЕРНО-ЛИНКЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3-АРИЛПРОПАНТИОЛОВ-1 И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА \*

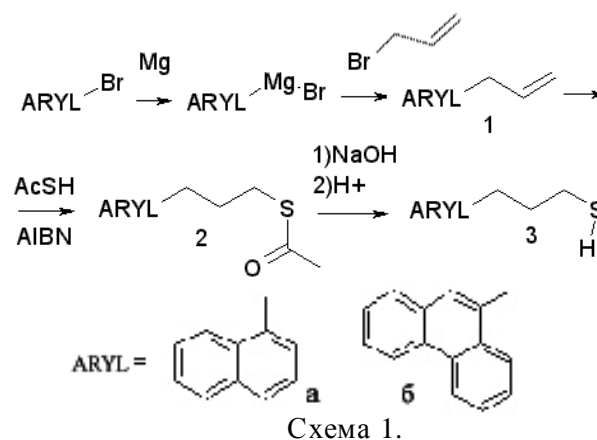
Синтезированы 3-арилпропантиолы-1: 3-нафталин-1-ил-пропан-1-тиол (Т1) и новый, не описанный ранее 3-фенантрен-9-ил-пропан-1-тиол (Т2). Установлено, что на активированном угле в растворе метанола происходит физическая адсорбция Т1 и Т2. Из изотерм адсорбции определены константы адсорбционного равновесия по уравнению Ленгмюра. С помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследована структура пленок Т1 и Т2 на поверхности Au(III) и на сколе графита. Обнаружено, что молекулы Т1 и Т2 образуют неплотнупакованную разупорядоченную пленку в отличие от 2-нафталинтиола, пленка которого состоит из двух типов упорядоченных островков. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с линейной разверткой потенциала проведено окисление 3-арилпропантиолов-1. В ацетонитрильном растворе потенциал окисления Т1 равен 1.46 и 1.57 В для стеклоуглеродного (СУ) и платинового (Пт) электродов соответственно, а для Т2 — 1.43 (СУ) и 1.49 В (Пт).

**ВВЕДЕНИЕ.** 3-арилпропантиолы-1 представляют интерес в качестве анкерно-линкерных соединений [1–3], адсорбция которых на углеродных материалах и введение дополнительной функции при помощи реакционноспособной меркаптогруппы позволяет получить новые гибридные материалы, имеющие широкий спектр возможных применений, таких как модифицированные электроды, селективные сорбенты или сенсоры. Интересной особенностью данного типа соединений является факт, что анкером может быть не только арильный фрагмент в случае адсорбции на поверхность углеродных материалов путем  $\pi$ -стекинг-взаимодействия, но и тиольная группа при иммобилизации на поверхность благородных металлов.

Цель работы — синтез новых 3-арилпропантиолов-1: 3-нафталин-1-ил-пропан-1-тиола и 3-фенантрен-9-ил-пропан-1-тиола и изучение их адсорбционных и электрохимических свойств.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Ключевой стадией синтеза 3-арилпропантиолов-1 является реакция радикального присоединения тиоуксусной кислоты к аллиларенам, что делает доступным ряд производных с различными арильными фрагментами (схема 1, а, б).

3-арилпропантиолы-1 синтезировали по разработанной методике (схема 1), которая состоит из трех стадий: синтез аллиларена из исходно-



го бромарена (1), получение промежуточного соединения арил-пропилмеркаптоацетата (2) и, после снятия ацетильной группы, — соответствующего 3-арилпропантиола-1 (3).

Соединения на каждой стадии синтеза подтверждались спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ , которые регистрировали на спектрометре Bruker NMR (400 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель —  $\text{CDCl}_3$ .

**Аллиларены.** Исходный раствор (0.1 моль) соответствующего бромарена (Aldrich) в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана (ТГФ) при перемешивании и охлаждении прикапывали к суспензии магниевого порошка (0.11 моль) в 100 мл абсолютного ТГФ (магний предварительно ак-

\* Работа выполнена при поддержке инновационного проекта № 01144000718.

тивировали иодом). После растворения практически всего магния (около 2 ч) оставляли перемешиваться еще на 2 ч. Затем охлаждали до  $-10^{\circ}\text{C}$  и приливали раствор свежеперегнанного аллилбромид (Aldrich) (0.11 моль) в 50 мл ТГФ, нагревали до комнатной температуры (около 1 ч), выливали в 500 мл воды и экстрагировали хлористым метиленом. Отгоняли метилен и остаток перегоняли в вакууме.

1а (схема 1):  $85^{\circ}\text{C}/1\text{мм}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$  (ппм) = 8.03–8.00 (м, 1Н), 7.85–7.82 (м, 1Н), 7.73–7.71 (м, 1Н), 7.52–7.32 (м, 4Н), 6.15–6.04 (м, 1Н), 5.11–5.05 (м, 2Н), 3.83 (д, 2Н,  $J=6.2$  Гц), что соответствует работе [4].

1б:  $160^{\circ}\text{C}/1\text{мм}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$  (ппм) = 8.15 (д, 1Н,  $J_1=18$  Гц,  $J_2=21$  Гц), 8.11 (д, 1Н,  $J=18$  Гц), 7.86 (д, 1Н,  $J=15$  Гц), 7.72–7.55 (м, 5Н), 6.29–6.13 (м, 1Н), 5.21 (с, 1Н), 5.16 (д, 1Н,  $J=12$  Гц), 3.91 (д, 1Н,  $J=6$  Гц);  $T_{\text{пл}}=46\text{--}47^{\circ}\text{C}$  (согласно данным работ [5, 6]).

*Арилпропилмеркаптоацетаты.* К раствору 0.05 моль аллиларена в 150 мл свежеперегнанного над фосфорным ангидридом тетрахлоруглерода в атмосфере аргона добавляли 0.08 моль свежеперегнанной тиоуксусной кислоты и 50 мг азобисизобутиронитрила (АИБН). Нагревали до  $50^{\circ}\text{C}$  и контролировали протекание реакции при помощи газовой хроматографии. По завершении реакции растворитель и избыток тиоуксусной кислоты упаривали при  $30^{\circ}\text{C}$  в вакууме. Продукт перегоняли в вакууме.

2а (схема 1):  $130\text{--}135^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$  (ппм) = 7.98 (д, 1Н,  $J=8.3$  Гц), 7.80 (д, 1Н,  $J=7.6$  Гц), 7.67 (д, 1Н,  $J=8.3$  Гц), 7.50–7.25 (м, 4Н), 3.14 (т, 2Н,  $J=8.1$  Гц), 2.95 (т, 2Н,  $J=7.1$  Гц), 2.35 (с, 1Н), 2.07–2.00 (м, 2Н) соответствует данным [7].

2б:  $190\text{--}198^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$  (ппм) = 8.77–8.73 (м, 1Н), 8.68–8.66 (м, 1Н), 8.11–8.07 (м, 1Н), 7.86–7.83 (м, 1Н), 7.69–7.57 (м, 5Н), 3.21 (т, 2Н,  $J=7.4$  Гц), 3.04 (т, 2Н,  $J=7.3$  Гц), 2.39 (с, 3Н), 2.16–2.05 (м, 2Н).

*3-арилпропантиолы-1.* Соответствующий арилпропилмеркаптоацетат растворяли в 30 частях этанола, прибавляли 3.5 экв гидроокиси натрия и кипятили 1 ч в атмосфере аргона. Затем подкисляли раствор концентрированной соляной кислотой до сильнокислой реакции и упаривали. Продукт перегоняли в вакууме (в случае фенантрена перекристаллизовывали из системы гексан—хлористый метилен (10:1)).

3а (схема 1):  $98\text{--}101^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$  (ппм) = 7.98 (д, 1Н,  $J=8.1$  Гц), 7.78 (д, 1Н,  $J=7.6$  Гц), 7.65 (д, 1Н,  $J=7.8$  Гц), 7.47–7.20 (м, 4Н), 3.15 (т, 2Н,  $J=7.2$  Гц), 2.56 (д.т, 2Н,  $J_1=7.2$  Гц,  $J_2=7.6$ ), 2.07–1.99 (м, 2Н), 1.27 (т, 1Н,  $J=7.6$  Гц) соответствует данным работы [8].

3б:  $190\text{--}198^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$  (ппм) = 8.78–8.74 (м, 1Н), 8.69–8.67 (д, 1Н,  $J=8$  Гц), 8.15–8.11 (м, 1Н), 7.86–7.83 (м, 1Н), 7.70–7.57 (м, 5Н), 3.25 (т, 2Н,  $J=7.4$  Гц), 2.68 (д.т, 2Н,  $J_1=7.3$  Гц,  $J_2=7.9$  Гц), 2.19–2.11 (м, 2Н), 1.46 (т, 1Н,  $J=7.9$  Гц).

Синтезируемые таким способом 3-арилпропантиолы-1: 3-нафталин-1-ил-пропан-1-тиол (Т1) и 3-фенантрен-9-ил-пропан-1-тиол (Т2) приведены ниже:

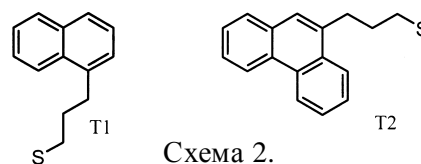


Схема 2.

Молекулы Т1 и Т2 являются тиолами [9] би- и трициклических углеводородов соответственно.

Адсорбцию 3-арилпропантиолов-1 Т1 и Т2 изучали на активированном угле Supra 50 с общей поверхностью  $1600\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  фирмы Norit (Нидерланды). Для этого в 7 конических колб вносили навеску 2 мг активированного угля (АУ) и добавляли в них по 10 мл приготовленного раствора от  $1.0\cdot 10^{-4}$  до  $6.0\cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$  Т1 и во втором случае — от  $1.0\cdot 10^{-5}$  до  $2.3\cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$  Т2 в метаноле ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Затем растворы с АУ периодически, через 2 мин интенсивно встряхивали на протяжении 20 мин, после этого 40 мин отстаивали для установления адсорбционного равновесия. Затем содержимое колб отфильтровывали через складчатый фильтр и записывали электронные спектры поглощения (ЭСП) на спектрофотометре Spesord-40М в кварцевой кювете ( $l=1$  см).

ЭСП серии исследуемых растворов Т1 и Т2 в  $\text{CH}_3\text{OH}$  после адсорбции на АУ приведены на рис. 1. Пунктиром выделены ЭСП растворов Т1 и Т2 с известной концентрацией реагента с целью определения коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ).

По уравнению Бугера–Ламберта–Бера [10]  $A = \epsilon lc$ , где  $A$  (оптическая плотность) и  $\epsilon$  — экспериментальные данные, находили равновесную концентрацию ( $c$ ) Т1 и Т2 после адсорбции на АУ.

Количественной характеристикой адсорбции является удельная адсорбция  $\Gamma$ , определяе-

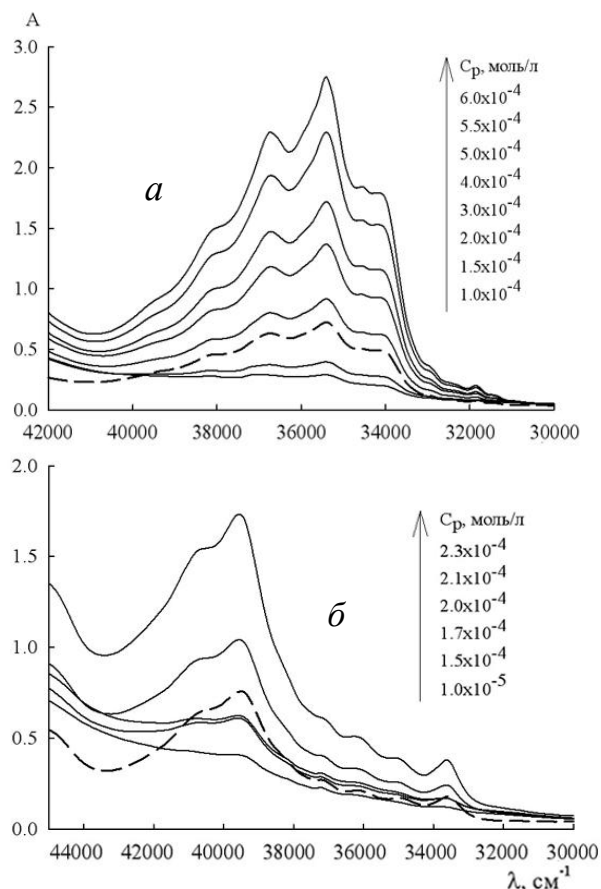


Рис. 1. ЭСП растворов различных концентраций Т1 (а) и Т2 (б) в  $\text{CH}_3\text{OH}$  после адсорбции на АУ; пунктир — ЭСП Т1 ( $1.0 \cdot 10^{-4}$ ) и Т2 ( $1.0 \cdot 10^{-5}$ ) моль·л $^{-1}$  без навески АУ.

мая как количество адсорбтива (Т1 или Т2), адсорбируемое единицей массы адсорбента (АУ).  $\Gamma$  вычисляли по разности концентраций Т1 и Т2 в растворе:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $m$  — навеска АУ (0.002 г);  $V$  — объем раствора для адсорбции (10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{равн}}$  — молярная концентрация Т1 (или Т2) в растворе соответственно до адсорбции и после.

Полученные по уравнению (1) изотермы адсорбции приведены на рис. 2. Кривые хорошо коррелируют с уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра [11, 12] общего вида:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{KC + 1}, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\infty}$  — удельная адсорбция и предельная удельная адсорбция (моль·г $^{-1}$ );  $C$  — равновес-

ная концентрация Т1 или Т2 (моль·л $^{-1}$ );  $K$  — константа адсорбционного равновесия.

Константы в уравнении Ленгмюра находили графическим путем [12—14], используя линейризованную форму уравнения (рис. 2, б). Изменение свободной энергии Гиббса описывается уравнением:  $G^0 = -RT \ln K$ , где  $K$  — константа адсорбционного равновесия (2);  $T = 298$  К [12, 15]. Свободная энергия Гиббса ( $G^0$ ) и характеристики процесса адсорбции для Т1 и Т2 на АУ в метаноле приведены ниже:

Адсорбат	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль·г $^{-1}$	$K$	$\Delta G^0$ , кДж·моль $^{-1}$
Т1	1.37	$1.61 \cdot 10^4$	-24.00
Т2	1.22	$2.63 \cdot 10^5$	-30.90

Предельная удельная адсорбция для Т1 немного больше, чем для Т2, а константа адсорбционного равновесия на порядок больше для Т2, что соответствует увеличению геометричес-

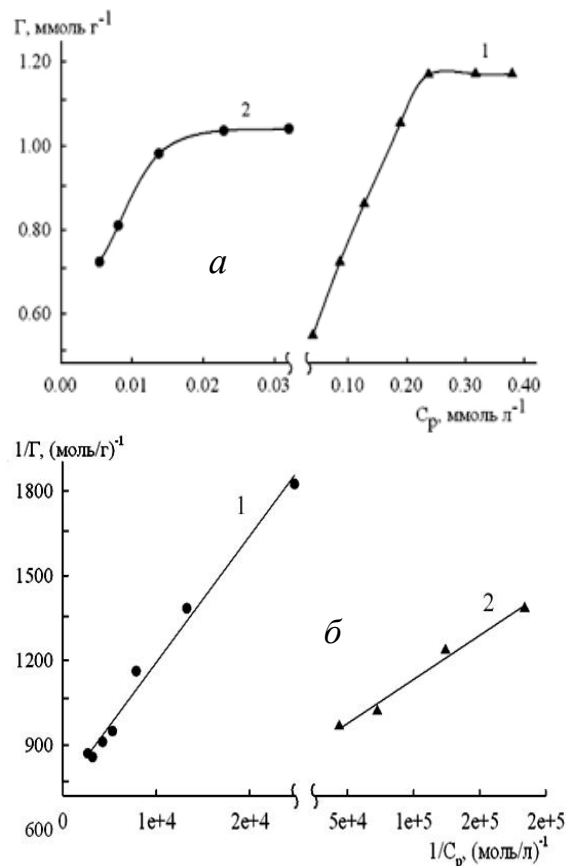


Рис. 2. Изотермы (а) и графическое определение констант в уравнении изотермы адсорбции Ленгмюра (б): 1 — Т1, 2 — Т2.

ких размеров молекулы и степени анелирования, а значит, и площади молекулы и энергии  $\pi$ -стекинг-взаимодействия с адсорбентом. Значения энергии Гиббса соответствуют физическому типу адсорбции T1 и T2 на АУ в метаноле.

Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовали органические пленки T1 и T2 и для сравнительной характеристики изучали пленку 2-нафталинтиола (T3). С помощью сканирующего туннельного микроскопа NT-MDT Solver Pro (РФ), адаптированного к жидкой среде. СТМ-измерения проводили в режиме постоянного тока непосредственно в тонком слое жидкости (толщина  $\sim 100$  мкм), которая одновременно служила растворителем наносимых молекул (рис. 3). При нанесении органических пленок из раствора в качестве растворителя применяли *n*-тетрадекан ( $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ , 99 %, Aldrich). Достоверность результатов подтверждали их воспроизводимостью в широком диапазоне туннельного тока, напряжения в туннельном зазоре и скорости сканирования.

Пленки веществ получали осаждением из

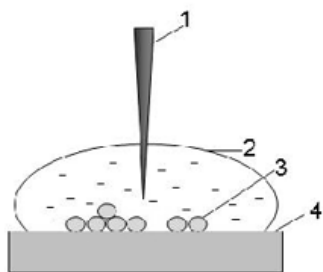


Рис. 3. Схема СТМ-измерений в жидкости: острие СТМ (1); капля растворителя (2); молекулы исследуемого вещества (3), адсорбировавшиеся на подложку (4).

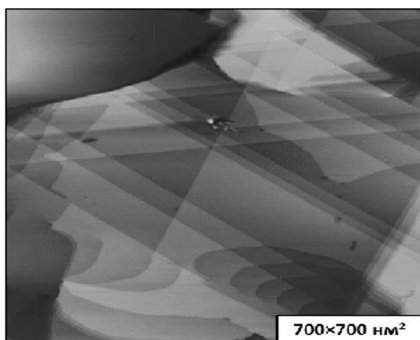
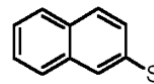


Рис. 4. СТМ-изображение атомно-гладких террас Au(III). Параметры сканирования:  $U_t=0.54$  В;  $I_t=150$  пА.

раствора на атомно-гладкие подложки, в качестве которых использовали реконструированную поверхность Au(III) и поверхность сколов высокоориентированного пиролитического графита. Для приготовления поверхности Au(III) коммерческие подложки (SPI Supplies, США) отжигали в пламени газовой горелки (смесь пропан-бутан). В результате изначально зернистые пленки золота кристаллизовались и на поверхности формировались треугольные атомно-гладкие террасы, разделенные моно- или многоатомными ступенями (рис. 4).

Молекула 2-нафталинтиола (T3) состоит из двух бензольных колец и присоединенной к ним SH-группы (Aldrich) и имеет схожую структуру с синтезированным тиолом T1:



Известно [16], что при адсорбции тиолов на Au(III) атом водорода замещается атомом Au так, что направление образовавшейся химической связи S–Au близко к нормали поверхности. Известно также, что при вращении вокруг связи S–C ароматические ядра молекул T3 могут принимать различные ориентации, формируя таким образом поверхностные ротамеры. Можно ожидать, что в зависимости от угла поворота ротамера монослои могут иметь отличающиеся структуры (ротационный полиморфизм).

После нанесения раствора T3 (растворитель тетрадекан  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ ) на реконструированную поверхность Au(III) линии реконструкции подложки не воспроизводились, что свидетельствует о химическом характере адсорбции молекул. СТМ-изображения, зарегистрированные в режиме постоянного тока, обнаруживали два типа упорядоченных островков ( $\alpha$  и  $\beta$ ) с латеральной протяженностью от 10 до 40 нм (рис. 5). Области между упорядоченными островками заполнены случайно распределенными нанообъектами с латеральными размерами 2–5 нм. Измеренная высота нанообъектов ( $\sim 0.24$  нм) близка к высоте моноатомной ступени на поверхности Au(III). На основании этого можно предположить, что наблюдаемые нанообъекты соответствуют двумерным Au-кластерам. Сложная форма кластеров, по-видимому, является результатом химического травления поверхности молекулами T3, что обычно наблюдается при адсорбции тиолов на Au(III) [17].

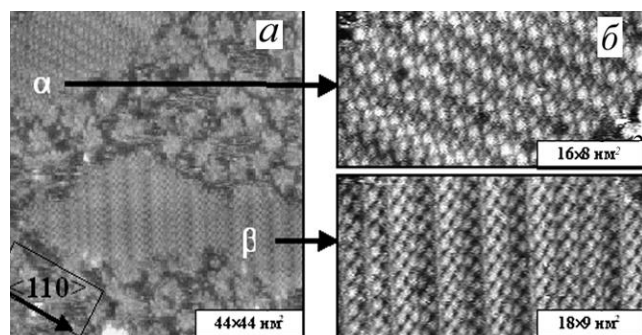


Рис. 5. Сосуществование упорядоченных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в монослое молекул Т3 на Au(III) (а); молекулярные разрешения  $\alpha$ - и  $\beta$ -островков (б). Угол разориентации островков  $\sim 120^\circ$ . Параметры сканирования:  $U_t = 0.5$  В;  $I_t = 50$  пА.

Упорядоченные  $\alpha$ - и  $\beta$ -островки состоят из параллельных рядов светлых пятен (рис. 5), размер и яркость которых изменяются от ряда к ряду. Установлено, что независимо от типа островков ( $\alpha$  или  $\beta$ ) направление рядов всегда параллельно одному из кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  или  $\langle 011 \rangle$ . Кристаллографическое направление  $\langle 110 \rangle$ , отмеченное на рис. 5, было определено из STM-изображения большего масштаба по взаимной ориентации одного из  $\alpha$ -островков и края монокристаллической ступени. Таким образом, молекулы Т3 формируют на Au(III) две различные по структуре фазы,  $\alpha$  и  $\beta$ . Обе фазы стабильны на протяжении более 100 ч и занимают на подложке приблизительно равные площади. Мы считаем, что каждая из фаз соответствует двум различным ориентациям ротамера в монослое.

STM-исследования молекул Т1 и Т2, адсорбированных на интерфейсе *n*-тетрадекан/Au(III),

обнаружили наличие монослойной пленки. STM-изображение выявило неплотнупакованную разупорядоченную пленку, состоящую из островков с латеральной протяжённостью 20–25 нм для Т1 и 15–20 нм для Т2. Упорядочение молекул Т1 и Т2 не наблюдается (рис. 6, а, б).

Разупорядоченность пленок молекул Т1 и Т2 по сравнению с пленкой молекул Т3, по-видимому, обусловлена наличием дополнительной С3-углеродной цепи и нескольких бензольных колец, которые усиливают  $\pi$ -электронное взаимодействие молекул с подложкой, таким образом снижая подвижность последних на поверхности золота. В условиях недостаточной подвижности молекул адсорбата формируется разупорядоченная пленка, что и подтверждается полученными STM-изображениями.

Все попытки получить упорядоченные монослои Т1 и Т2 на поверхности высокоориентированного пиролиитического графита были безуспешными. STM-изображения не обнаруживали признаков упорядочения (рис. 6, в).

Анодное окисление Т1 и Т2 на платиновом и стеклоуглеродном электродах исследовали методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами [18]. Изменяли растворы  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  Т1 (или Т2) в электролите ацетонитрила, содержащем  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  фоновой соли тетрафторбората тетрабутиламония (Aldrich).

Потенциалы записывали относительно хлорсеребряного электрода сравнения, отделённого от исследуемого раствора мостиком, заполненным раствором фонового электролита. В качестве

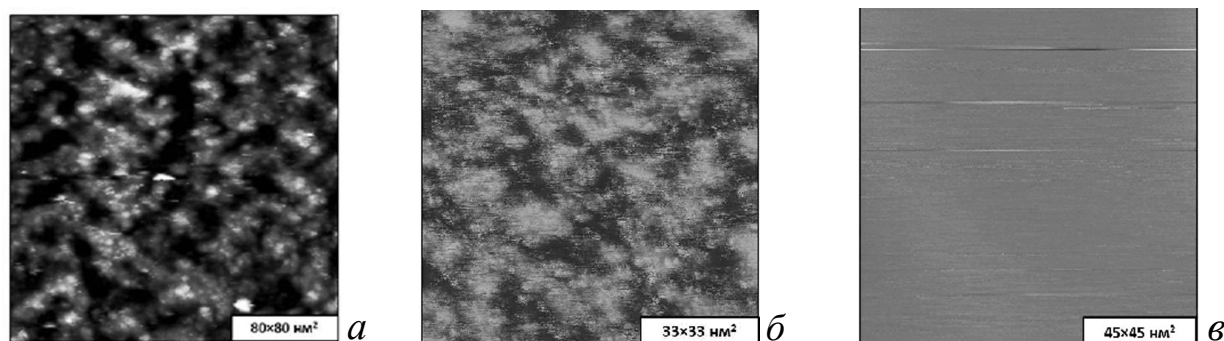


Рис. 6. STM-изображения плёнок: а — молекул Т1 ( $U_t = 0.77$  В;  $I_t = 86$  пА); б — молекул Т2 ( $U_t = 0.35$  В;  $I_t = 1$  пА); в — молекул Т2, адсорбированных на интерфейсе *n*-тетрадекан–графит ( $U_t = 0.35$  В;  $I_t = 20$  пА).

вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Площадь рабочего платинового (Пт) электрода  $0.5 \text{ см}^2$ , а стеклоуглеродного (СУ) —  $0.471 \text{ см}^2$ . Вольт-амперные зависимости регистрировали с помощью потенциостата ИРС-рго (Вольт, РФ). В качестве внутреннего стандарта применяли раствор ферроцена  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Значения потенциалов приведены относительно хлорсеребряного (Ag/AgCl/KCl) электрода сравнения. Сушили и очищали ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) по известной методике [19]. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) фиксировали при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , перед экспериментом ячейку продували аргоном.

Окисление Т1 и Т2 на СУ-электроде проводили в пределах потенциалов от 0 до 2 В, а на Пт-электроде — от 0 до 2.5 В (рис. 7). На ЦВА наблюдается обратимая волна окисления/восстановления группы ферроцен/катион ферроцена, которую использовали для внутренней стандар-

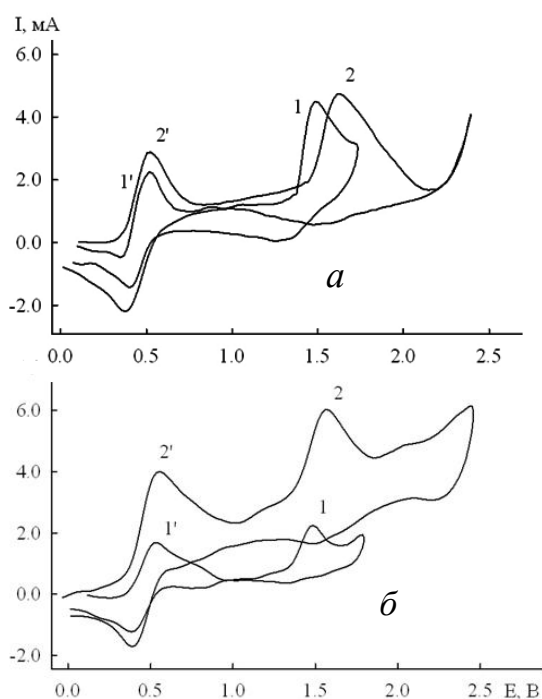


Рис. 7. ЦВА окисления  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  Т1 (а) и Т2 (б) на СУ- (1) и Пт- (2) электродах в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при фоне  $0.1 \text{ М}$   $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{BF}_4$  относительно Ag/AgCl/KCl в присутствии  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ферроцена.

### Вольт-амперные характеристики окисления $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Т1 и Т2 относительно Ag/AgCl/KCl на СУ- и Пт-электродах \*

Электро- д	Т1			Т2		
	$E_{\text{p.a.}}$ , В	$E_{\text{p.a(Fc/Fc+)}}$ , В	$\frac{I_{\text{p.a(T1)}}}{I_{\text{p.a(Fc/Fc+)}}}$	$E_{\text{п.а.}}$ , В	$E_{\text{п.а(Fc/Fc+)}}$ , В	$\frac{I_{\text{п.а(T1)}}}{I_{\text{п.а(Fc/Fc+)}}}$
СУ	1.46	0.52	1.29	1.43	0.54	1.02
Пт	1.57	0.52	1.00	1.49	0.55	0.93

\* Скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; стандартный потенциал окисления группы  $\text{Fc/Fc}^+$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  равен  $0.48 \text{ В}$ .

тизации электролита [20]. Процесс окисления 3-арилпропантиолов-1 Т1 и Т2 происходит необратимо как на СУ-, так и на Пт-электродах: волны восстановления при реверсе тока поляризации не наблюдается при рабочих скоростях развертки. В таблице приведены потенциалы окисления Т1 и Т2 на Пт- и СУ-электродах.

Исследованные 3-арилпропантиолы-1 окисляются на Пт- и СУ-электродах в одну необратимую стадию с переносом одного электрона, как и большинство тиолов [23–25]. Окисление Т1 и Т2 на Пт-электроде происходит со сдвигом в анодную область на 110 и 60 мВ соответственно относительно СУ-электрода (рис. 7, таблица). Это может быть связано с адсорбцией тиолов на Пт-электроде [23, 25] и с ориентационными перестройками при переходе молекул Т1 и Т2 из раствора электролита к поверхности электрода.

**ВЫВОДЫ.** Синтезированные анкерно-линкерные соединения Т1 и Т2 физически адсорбируются на АУ с удельной адсорбцией  $1.37$  и  $1.22 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. По изотермам адсорбции рассчитаны константы адсорбционного равновесия  $1.61 \cdot 10^4$  (Т1) и  $2.63 \cdot 10^5$  (Т2). СТВ-исследования показали, что молекулы Т1 и Т2 образуют неплотнупакованную разупорядоченную пленку на поверхности золота. Полученные данные указывают на возможность использования таких соединений в качестве модификаторов углеродных материалов, способных к дальнейшей химической иммобилизации функциональных групп реакциями по тиольной группе.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано 3-арилпропантиолы-1: 3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіол (Т1) та новий, не описаний раніше, 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіол (Т2). Вста-

новлено, що на активованому вугіллі в розчині метанолу відбувається фізична адсорбція Т1 та Т2. З ізо-терм адсорбції знайдено константи адсорбційної рівноваги за рівнянням Ленгмюра. З використанням скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) досліджено структуру плівок Т1 і Т2 на поверхні Au(III) та на сколі графіту. Виявлено, що молекули Т1 і Т2 утворюють розупорядковану плівку на відміну від 2-нафталінтіолу, плівка якого складається з двох типів упорядкованих островків. Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) з лінійною розгорткою потенціалу проведено окислення 3-арілпропантіолів. В ацетонітрильному розчині потенціал окислення Т1 дорівнює 1.46 та 1.57 В для скловуглецевого (СВ) та платинового (Pt) електродів відповідно, а для Т2 — 1.43 (СВ) та 1.49 (Pt) В.

SUMMARY. 3-Arylpropanethiols-1: 3-naphthalene-1-yl-propane-1-thiol (T1) and new 3-phenanthrene-9-yl-propane-1-thiol (T2), which was not described earlier, have been synthesized. It has been found that the adsorption of T1 and T2 on activated carbon in CH<sub>3</sub>OH solution takes place by the molecular mode of interaction and is described by the Langmuir equation. The structure of T1 and T2 films, adsorbed on atomically smooth surfaces of Au(III) and highly oriented pyrolytic graphite, has been investigated by scanning tunnel microscopy (STM). It has been found for the Au(III) substrate that T1 and T2 molecules form a disordered film, whereas 2-naphthalenethiol films consist of ordered islands of two types. In the case of graphite, there is no ordering. The oxidation of 3-arylpropanethiols-1 has been performed by the method of cyclic voltammetry (CV) with linear potential scan. In the CH<sub>3</sub>CN solution, the oxidation potential of T1 is 1.46 and 1.57 V for glassy carbon (GC) and platinum (Pt) electrode, respectively, and that of T2 is 1.43 and 1.49 V for GC and Pt electrode respectively.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Patrick Gr.L.* // An Introduction to Medicinal Chemistry. -Oxford: Oxford University press, 2013. -P. 315—318.
2. *Wei Zhang* // Chem. Rev. -2009. -**109**. -P. 749—795.
3. [www.interceptbloodsystem.com/files/ISBT/ISBT\\_Stasinopoulos\\_CERUS.pdf](http://www.interceptbloodsystem.com/files/ISBT/ISBT_Stasinopoulos_CERUS.pdf), 2012.
4. *Tiffeneau Daudel* // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. -1908. -**147**, № 10. -P. 678.
5. *Bergmann Bergmann* // J. Amer. Chem. Soc. -1937. -**59**, № 8. -P. 1443—1448.
6. *Bergmann Bergmann* // Ibid. -1938. -**60**, № 8. -P. 1805.
7. *Gaiffe Zenou* // Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences. Ser. C: Sciences Chimiques. -1970. -**271**, № 11. -P. 1382.
8. *Marei Et-Al.* // J. Chem. United Arab Republic. -1969. -**12**, № 2. -P. 323—329.
9. *Доналдсон Н.* // Химия и технология соединений нафталинового ряда. -М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. -С. 164—165.
10. *Васильев В.П.* // Аналитическая химия. В 2 ч. -Ч. 2. Физико-химические методы анализа. -М.: Высш. шк., 1989. -С. 50—51.
11. *Лебедева М.И.* // Аналитическая химия. -Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. -С. 62—69.
12. *Полторац О.М.* // Термодинамика в физической химии. -М.: Высш. шк., 1991. -С. 161—164.
13. *Поверхностные явления. Изотермы адсорбции: метод. указания.* -Самара: Изд-во Самар.гос. аэрокосм. ун-та, 2013. -С. 6—8.
14. *Практикум по дисциплине “Коллоидная химия”:* метод. указания. -Симферополь: Изд-во Таврич. национ. ун-та, 2012. -С. 30.
15. *Ayodeji A.* Abstr. Master of Science. -University of Toronto, Canada, 2011. -P. 96—98.
16. *Molina L.M., Hammer B.* // Chem. Phys. Lett. -2002. -**360**, № 3—4. -P. 264—271.
17. *Poirier G.E.* // Chem. Rev. -1997. -**97**, № 4. -P. 1117—1127.
18. *Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-рено Р.* Электрохимия. -М.: РИЦ Техносфера, 2008. -С. 215—219.
19. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. -М.: Мир, 1975. -С. 439—440.
20. *Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И.* // Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. -М.: Наука, 1983. -С. 134—136.
21. *Шинкарь Е.В.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Астрахань, 2012.
22. *Чорненко Н.В.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 6. -С. 57—62.
23. *Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Разуваева А.В.* // Вестн. АГТУ. -2005. -Химия. -**29**, № 6. -С. 29—34.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт физики НАН Украины, Киев

Поступила 24.02.2015