

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості реакції комплексоутворення в окиснювально-відновній системі хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1, встановлено хіміко-аналітичні характеристики, заряд і склад утвореного комплексу. Зроблено допущення про існування однієї з двох можливих структур утвореної комплексної сполуки, а також запропоновано рівняння реакції з урахуванням електронно-йонного балансу, що описує відповідні процеси в даній хімічній системі.

SUMMARY. Features of reaction complex-formation in oxidation — regenerative system chromium (VI)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1, established analytical properties, a charge and structure of a formed complex are certain. The assumption of existence of one of two possible structures of formed complex connection is made, and also the equation of reaction in view of the electron-ionic balance, describing processes in the given chemical system is offered.

1. Кукушкин Ю.Н. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 1. -С. 28—36.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.

3. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. -М.: Наука, 1979.
4. Софьина Н.А., Беклемишев М.К., Капанадзе А.Л., Долманова И.Ф. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. -2003. -44, № 3. -С. 189—196.
5. Абдулаев Р.Р., Татаев О.А., Гусев А.И. // Завод. лаборатория. -1971. -№ 4. -С. 389—395.
6. Кравцова Н.М., Петрашень В.И. // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. -1956. -41. -С. 27—34.
7. Кравцова Н.М. // Тр. комиссии по аналитической химии. -1958. -8. -С. 3—12.
8. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.: Химия, 1964.
9. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.
10. Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. -М.: Наука, 1974.
11. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. - М.: Химия, 1979.
12. Морисон Р., Бойд Р. Органическая химия. -М.: Мир, 1974.
13. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1988.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 05.11.2007

УДК 541.4.9:546.742

А.В. Дудко, Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, В.И. Пехньо

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С 1-АМИНОЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рН-потенциометрии и электронной спектроскопии изучено комплексообразование хлороаква-комплексов палладия (II) с 1-аминоэтилидендифосфоновой кислотой (АЭДФ) в 0.15 моль/л КСl. Рассчитаны константы образования комплексов и диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия (II) с АЭДФ. Установлено образование эквимолярных и бис-лигандных комплексов, в которых АЭДФ координирована бидентатно атомом азота и атомом кислорода фосфоновой группы.

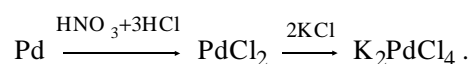
В последние годы большое внимание уделяется синтезу и исследованию аминокислот, полидентатных хелатообразующих соединений, обладающих повышенной биологической активностью [1, 2]. Отличительной особенностью соединений этого типа является возможность дополнительного хелатирования за счет введения в молекулу кислоты аминогруппы и широкая область рН эффективного комплексообразования [3].

Одним из наиболее простых по структуре представителем аминокислот является 1-аминоэтилидендифосфоновая кислота (АЭДФ,

$\text{H}_4\text{L}$ ). Литературных данных о комплексообразующих свойствах АЭДФ мало. Известны лишь константы устойчивости комплексов с кальцием, кобальтом и индием [4—6].

Цель настоящей работы — изучение состава и устойчивости комплексов палладия (II) с 1-аминоэтилидендифосфоновой кислотой в растворах с физиологической концентрацией анионов хлора (0.15 моль/л КСl).

В качестве исходных веществ использовали  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , полученный по схеме [7]:



© А.В. Дудко, Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, В.И. Пехньо, 2008

Содержание палладия в PdCl<sub>2</sub> определяли, восстанавливая дихлорид в токе водорода до металлического палладия [8].

АЭДФ синтезировали по методике [9]. рН-потенциометрическое титрование АЭДФ проводили 0.123 моль/л раствором КОН, свободным от карбонатов, при 20 °С. Концентрация кислоты в исходном растворе составляла 0.005 моль/л, начальный объем титруемых растворов — 25 мл.

Комплексообразование в системе K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>—АЭДФ изучали методами рН-потенциометрии и спектрофотометрии для серии растворов с постоянной концентрацией K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и переменной концентрацией АЭДФ.

Исследовали также серии растворов, содержащие K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и АЭДФ в соотношении 1:1 и 1:2, при добавлении от 0 до 4 эквивалентов КОН по отношению к АЭДФ. Измерения рН и запись электронных спектров поглощения растворов проводили через 24 и 48 ч после приготовления. Совпадение полученных данных в обоих случаях указывало на установление равновесия. рН растворов измеряли на Seven Easy рН-метре Mettler Toledo при 20 ± 1 °С. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете (l=1 см). Константы протонирования АЭДФ (H<sub>4</sub>L), константы образования комплексов с палладием (II) и их равновесные концентрации рассчитывали по программе PSEQUAD [10] с использованием данных рН-потенциометрии и спектрофотометрии. Разложение спектров на гауссовы компоненты проводили по стандартной программе Origin 7.

Известно, что палладий(II) в водных растворах в зависимости от концентрации анионов хлора существует в виде хлороаквакомплексов состава [PdCl<sub>4-n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>n-2</sup> (n=0—4) [11]. Поэтому константы образования комплексов палладия (II) рассчитывали с учетом наличия в системе комплек-

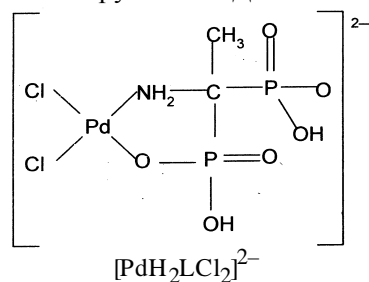
сных частиц: [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>, [PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [PdCl(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и всех форм лиганда различной степени депротонирования по формуле:

$$\beta = [M_x L_y H_z Cl_q] / [M]^x [L]^y [H]^z [Cl]^q. \quad (1)$$

Используемые величины констант образования протонированных форм лиганда, рассчитанные по данным двух параллельных титрований по формуле (2), приведены в табл. 1 в сравнении с имеющимися в литературе [4, 5].

$$\beta_{H_z L} = \frac{[H_z L]}{[L] [H]^z}. \quad (2)$$

Для определения состава и устойчивости образующихся комплексов проведено спектрофотометрическое исследование системы с постоянной концентрацией K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (5·10<sup>-3</sup> моль/л) в зависимости от концентрации АЭДФ (1·10<sup>-3</sup>—1·10<sup>-2</sup> моль/л) в 0.15 моль/л KCl (рис. 1, а). В электронных спектрах системы в области рН 2.79—1.96 наблюдается смещение полосы поглощения с максимумом около 21600 см<sup>-1</sup>, соответствующей хлороаквакомплексам Pd (II), к 25200 см<sup>-1</sup>, что, вероятно, обусловлено образованием комплекса с АЭДФ. По спектрофотометрическим и рН-потенциометрическим данным этой системы по формуле (1) рассчитана константа образования комплекса состава [PdH<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (табл. 2), в котором ближайшее окружение палладия (II), по всей видимости, составляют два аниона хлора, атом азота и атом кислорода фосфоновой группы АЭДФ:



Т а б л и ц а 1

Константы образования и константы кислотной диссоциации протонированных форм АЭДФ

lgβ H <sub>z</sub> L				Ионная сила	Литература
[HL] <sup>3-</sup>	[H <sub>2</sub> L] <sup>2-</sup>	[H <sub>3</sub> L] <sup>-</sup>	[H <sub>4</sub> L]		
11.50	20.08	25.45	26.95	0.20 моль/л NaNO <sub>3</sub>	[4]
10.35	18.91	24.49	27.17	0.15 моль/л KCl	[5]
11.64 (0.02)	20.32 (0.02)	25.76 (0.02)	27.60 (0.03)	0.15 моль/л KCl	Наши данные
pK <sub>4</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>		
11.64	8.68	5.44	1.41		

## Константы образования и константы кислотной диссоциации комплексов палладия (II) с АЭДФ

Константы	$[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$	$[\text{PdHLC}_2]^{3-}$	$[\text{PdLC}_2]^{4-}$	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$	$[\text{Pd}(\text{HL})_2]^{4-}$
$\lg\beta$	36.48(0.07)	32.25(0.06)	26.65(0.07)	56.24(0.05)	50.95(0.05)
$pK_{\text{дис}}$	4.32	5.60		5.29	

Данное предположение подтверждается соответствием экспериментально наблюдаемого максимума полосы поглощения комплекса состава  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$  ( $\nu_{\text{max}}=25200 \text{ см}^{-1}$ ) с максимумом, рассчитанным исходя из суммы инкрементов донорных атомов, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса ( $\nu_{\text{max}}=25500 \text{ см}^{-1}$ ) [12].

Для проверки полученных на основе расчета по программе PSEQUAD результатов проведено

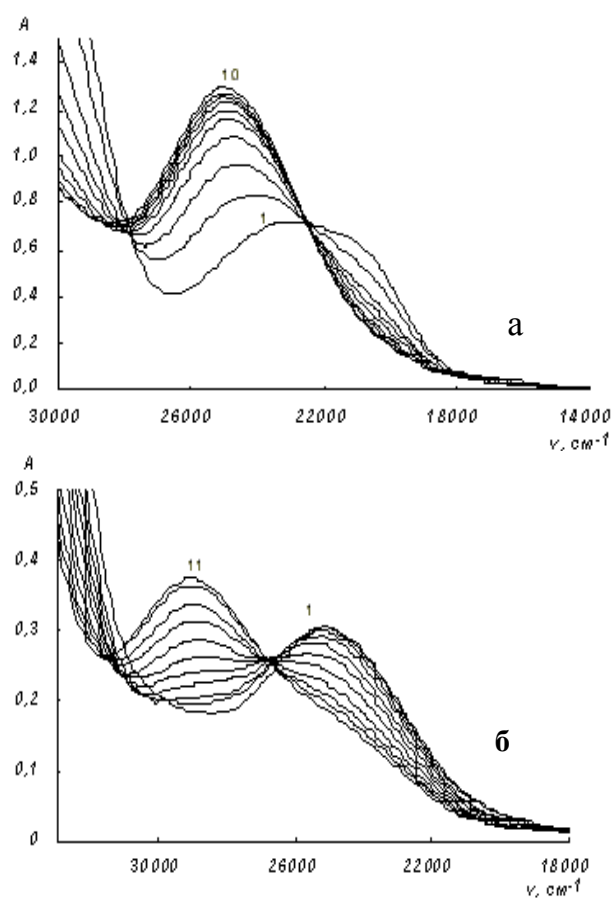


Рис. 1. Электронные спектры поглощения систем  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  : АЭДФ в 0.15 моль/л  $\text{KCl}$ : а —  $C_{\text{Pd(II)}}=5 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{\text{H}_4\text{L}}=1 \cdot 10^{-3}—1 \cdot 10^{-2}$  моль/л (рН: 1 — 2.78; 2 — 2.51; 3 — 2.33; 4 — 2.24; 5 — 2.17; 6 — 2.11; 7 — 2.06; 8 — 2.02; 9 — 1.99; 10 — 1.96); б —  $C_{\text{Pd(II)}}=1.25 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{\text{H}_4\text{L}}=1.25 \cdot 10^{-3}—2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рН: 1 — 3.76; 2 — 3.76; 3 — 3.76; 4 — 3.77; 5 — 3.77; 6 — 3.78; 7 — 3.79; 8 — 3.83; 9 — 3.84; 10 — 3.86; 11 — 3.87).

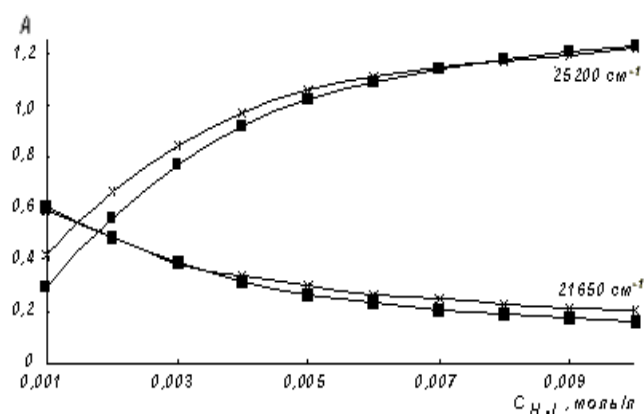


Рис. 2. Оптические плотности, полученные при разложении на гауссовы компоненты экспериментальных спектров поглощения (■) и рассчитанные по данным программы PSEQUAD (x).

разложение полос поглощения на гауссовы компоненты (рис. 2) при условии наличия в системе двух окрашенных частиц: хлороаквакомплексов палладия (II) с суммарной полосой поглощения при  $21600 \text{ см}^{-1}$  и комплекса состава  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$  с максимумом при  $25200 \text{ см}^{-1}$ . Ход изменения интенсивностей полос, полученных при разложении на гауссовы компоненты, повторяет ход изменения интенсивностей этих же полос, рассчитанных исходя из равновесных концентраций комплексов и молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ), полученных по программе PSEQUAD, что опосредовано свидетельствует о достоверности интерпретации экспериментальных данных.

В электронных спектрах системы с постоянной концентрацией  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  ( $1.25 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в зависимости от концентрации АЭДФ ( $1.25 \cdot 10^{-3}—2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л), нейтрализованной двумя эквивалентами  $\text{KOH}$ , в области рН 3.76—3.87 наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения при  $25200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего комплексу палладия (II) с АЭДФ эквимольного состава, к  $29200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, б). Такое коротковолновое смещение максимума полосы поглощения может быть обусловлено образованием комплекса состава 1:2 при бидентатной [N, O] координации двух молекул лиганда. Бисли-

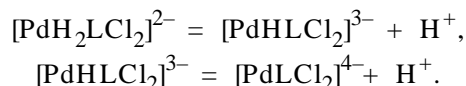
гандному комплексу с хромофором  $[\text{Pd}2\text{Намин-}2\text{OрO}_3]$  соответствует рассчитанное по инкрементам положение полосы поглощения при  $30200 \text{ см}^{-1}$ .

По рН-потенциометрическим и спектрофотометрическим данным этой системы рассчитана константа образования комплекса состава  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$  (табл. 2).

Определение протонного состава и устойчивости образующихся комплексов проводили на основании рН-потенциометрического и спектрофотометрического исследования системы  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : АЭДФ=1:1 и 1:2 в зависимости от рН (рис. 3). Кривые титрования данных систем во всей области рН проходят ниже кривой титрования АЭДФ, что свидетельствует о выделении протонов при комплексообразовании.

Наличие в электронных спектрах системы  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : АЭДФ=1:1 в области рН от 2.45 до 7.51 только одной полосы поглощения с  $\nu_{\text{max}} = 25200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, а) свидетельствует об образовании ком-

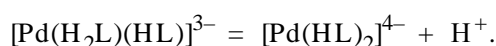
плексов эквимолярного состава без изменения внутренней координационной сферы при депротонировании некоординированных атомов кислорода АЭДФ. По данным рН-потенциометрии системы  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : АЭДФ=1:1 в области рН 1.8–7.51, учитывая значение константы образования комплекса  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ , рассчитаны константы образования комплексов состава  $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$  и  $[\text{PdLC}_2]^{4-}$  (табл. 2). Схема депротонирования комплекса  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$  может быть представлена в виде:



Используя полученные значения констант образования, рассчитали величины констант кислотной диссоциации комплексов  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$  и  $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$  (табл. 2). Значения  $\text{p}K_{\text{дис}}$  комплексов  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$  и  $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$  меньше значений констант депротонирования ( $\text{p}K_2=5.44$  и  $\text{p}K_3=8.68$ ) соответствующих атомов кислорода фосфоновых групп АЭДФ. Более низкие значения  $\text{p}K_{\text{дис}}$  для комплексов по сравнению с таковыми для лиганда связаны с тем, что комплексообразование облегчает диссоциацию протонов.

Полученные значения констант образования комплексов палладия (II) использовали для построения диаграмм равновесного распределения комплексов различного состава при эквимолярном соотношении реагентов в зависимости от рН раствора (рис. 4, а). Как видно из диаграммы, комплексообразование в системе начинается в сильнокислой области ( $\text{pH} < 2$ ). В нейтральной области рН практически весь палладий (II) связан в эквимолярный комплекс состава  $[\text{PdLC}_2]^{4-}$ .

В электронных спектрах поглощения системы  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : АЭДФ=1:2 ( $C_{\text{Pd(II)}}=1.25 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{\text{H}_4\text{L}}=2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в 0.15 моль/л КСl в области рН 2.64–6.21 наблюдается сдвиг максимума от  $25200$  к  $29200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б). По рН-потенциометрическим и спектрофотометрическим данным этой системы рассчитаны константы образования комплексов состава  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$  и  $[\text{Pd}(\text{HL})_2]^{4-}$  (табл. 2). В области рН образования комплексов  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$  и  $[\text{Pd}(\text{HL})_2]^{4-}$  в электронных спектрах не наблюдается смещение максимума полосы поглощения при  $29200 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об одинаковом составе их внутренней координационной сферы. Депротонирование комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$  протекает по реакции:



Значение  $\text{p}K_{\text{дис}}$  комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$

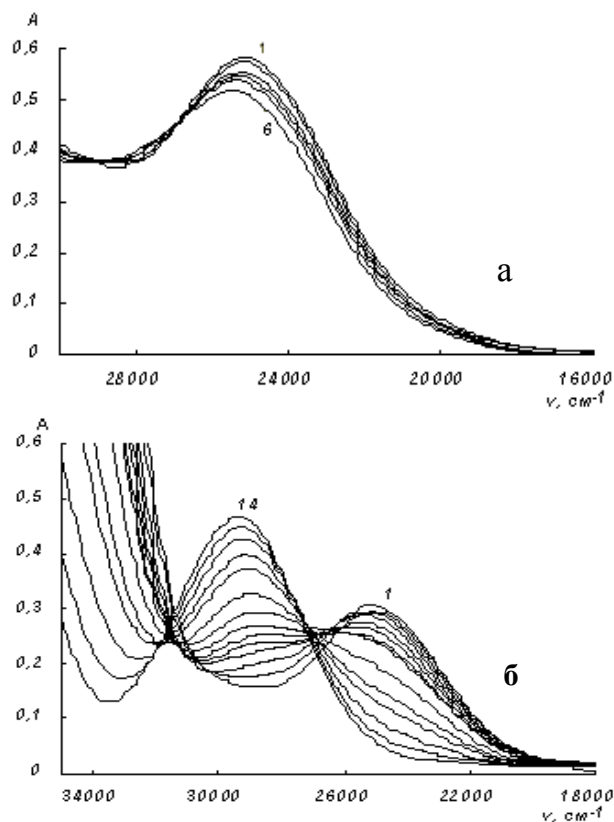


Рис. 3. Электронные спектры поглощения систем  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : АЭДФ = 1:1 (а) и 1:2 (б) в 0.15 моль/л КСl: а —  $C_{\text{Pd(II)}}=C_{\text{H}_4\text{L}}=2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рН: 1 – 3.76; 2 – 3.85; 3 – 4.14; 4 – 4.35; 5 – 4.49; 6 – 4.79); б —  $C_{\text{Pd(II)}}=1.25 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{\text{H}_4\text{L}}=2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рН: 1 – 2.64; 2 – 2.79; 3 – 2.99; 4 – 3.14; 5 – 3.23; 6 – 3.31; 7 – 3.41; 8 – 3.49; 9 – 3.70; 10 – 3.97; 11 – 4.14; 12 – 4.47; 13 – 4.87; 14 – 6.21).

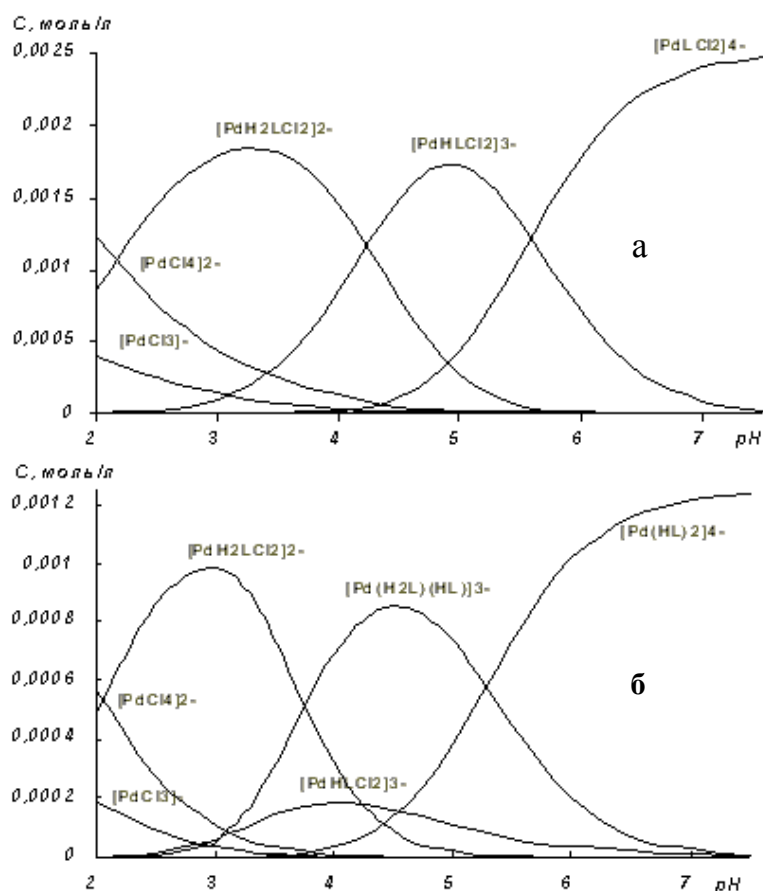


Рис. 4. Диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от pH в системе  $K_2PdCl_4$ : АЭДФ = 1:1,  $C_{Pd(II)} = C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (а) и 1:2,  $C_{Pd(II)} = 1.25 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б) в 0.15 моль/л KCl.

(табл. 2) близко к значению константы депротонирования ( $pK_2 = 5.44$ ) соответствующего атома кислорода фосфоновой группы АЭДФ. Увеличение почти на порядок величины  $pK_{дис}$  комплекса  $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$  по сравнению с комплексом  $[PdH_2LC1_2]^{2-}$  свидетельствует об ослаблении кислотных свойств аниона  $[H_2L]^{2-}$  в бислигандном комплексе по сравнению с комплексом эквимольного состава, что может быть связано с образованием внутрисферных водородных связей между двумя координированными молекулами лиганда.

С использованием рассчитанных констант образования комплексов палладия (II) с АЭДФ построена диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от pH при соотношении  $K_2PdCl_4$ : АЭДФ = 1:2 (рис. 4, б). Анализ диаграммы показывает, что в области pH 2–3.5 преобладает ком-

плекс  $[PdH_2LC1_2]^{2-}$ . При  $pH > 3$  образуется комплекс  $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$ , максимальный выход которого наблюдается при pH 4.5. С повышением pH до 7 происходит накопление комплекса  $[Pd(HL)_2]^{4-}$ .

Таким образом, в результате исследований установлено, что при комплексобразовании в системе  $K_2PdCl_4$ —АЭДФ в зависимости от pH и от соотношения реагентов образуются эквимольные и бислигандные комплексы с различной степенью протонирования координированного лиганда. Во всех комплексах осуществляется бидентатная координация молекул АЭДФ к центральному атому палладия (II) с образованием [N, O] цикла.

**РЕЗЮМЕ.** Методами pH-потенціометрії та електронної спектроскопії вивчено комплексоутворення хлороавакомплексів палладію (II) з 1-аміноетилідендіфосфоновою кислотою (АЕДФ) в 0.15 моль/л KCl. Розраховано константи утворення комплексів і діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів палладію з АЕДФ. Встановлено утворення еквімолярних та *bis*-лігандних комплексів, в яких АЕДФ координувана бідентатно атомом азоту та атомом кисню фосфонової групи.

**SUMMARY.** By means of spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of chloroaquacomplexes of palladium (II) with 1-aminoethylidenediphosphonic acid (AEDP) in 0.15 mol/l KCl has been studied. Formation constants of the complexes and concentration distribution have been computed. It was found that equimolar and bis-ligand complexes, in which AEDP with bidentate coordination through nitrogen atom and oxygen atom of phosphonic group, are formed.

1. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
2. Матвеев С.В., Бельский Ф.И., Матвеева А.Г. и др. // Известия Академии наук. Сер. хим. -1998. -№ 9. -С. 1785—1787.
3. Пасечник М.П., Матвеева А.Г., Матвеев С.В. // Там же. -2001. -№ 4. -С. 669—677.
4. Bollinger J.E., Roundhill D.M. // Inorg. Chem. -1993. -32, № 13. -Р. 2821—2826.
5. Матковская Т.А., Николаева Л.С., Межонова Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. -1989. -34, № 8. -С. 1935—1939.
6. Fukuda M., Okamoto Y., Sakurai H. // Chem. Lett. -1977. -Р. 529—532.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. -М.: Наука, 1964.

8. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
9. Лаабак Л.В., Кузьмина Н.Е., Худенко А.В., Томілов А.П. // Журн. орган. химии. -2006. -76, № 10. -С. 1745, 1746.
10. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD: a comprehensive program for the evaluation of potentiometric and/or spectrophotometric equilibrium data using analytical derivatives / in book Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291—353.
11. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New-York: Plenum Press, 1976. -V. 4. -P. 107.
12. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3. -С. 15—19.

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

Поступила 27.02.2008

УДК 546.42'824'814

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ІЗОМОРФІЗМ СПОЛУК РУДЛЕСДЕНА-ПОПЕРА ТИПУ $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ )

Визначено послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих перовскітоподібних сполук Рудлесдена-Попера типу  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ ) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Показано існування в системах  $Sr_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$  та  $Sr_3Ti_{2-x}Sn_xO_7$  неперервного ряду твердих розчинів відповідно із одношаровою та двошаровою перовскітоподібною структурою.

Багаточисленним представникам сімейства сполук Рудлесдена-Попера (РП) загального складу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n$  — число шарів октаєдрів  $BO_6$  у перовскітоподібному блоці) притаманний надзвичайно широкий спектр фізико-хімічних властивостей, який включає, зокрема, надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітичну активність [1]. Наявність зазначеного комплексу властивостей у сполук цього сімейства значною мірою обумовлена особливостями будови їх шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС), в якій перовскітоподібні блоки  $[A_nB_nO_{3n}]$  з  $n$  шарів сполучених вершинами октаєдрів  $BO_6$  перемежаються шарами АО, будова яких відповідає структурному фрагменту NaCl [1, 2].

Гомологічний ряд сполук  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  ( $n = 1—3$ ) із ШПС є прототипом сімейства сполук РП  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  [3, 4]. Представники цього ряду шаруватих титанатів представляють практичний інтерес як матеріали метал-оксидних транзисторів, твердих оксидних паливних чарунок та є фотокаталізаторами розкладу води [5, 6]. Відомі на сьогодні станати сімейства РП  $Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) менш досліджені, ніж відповідні шаруваті титанати, однак розмірна невідповідність шарів

$SrO$  і перовскітоподібних блоків  $[Sr_nSn_nO_{3n}]$  в їх ШПС [7] дає підстави очікувати наявність і у них цінного комплексу властивостей.

Одним із найбільш перспективних методів синтезу оксидних функціональних матеріалів є метод сумісного осадження компонентів, який дозволяє отримувати стехіометричні високоомогенні матеріали при відносно низьких температурах. Однак на відміну від інших методів синтезу (традиційної керамічної технології, синтезу у розплавах солей та механохімічного синтезу) [1, 8—12], особливості механізмів утворення сполук  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti$ ) при використанні енергозберігаючого низькотемпературного методу сумісного осадження на сьогодні детально не досліджені. Оскільки досить дієвим способом впливу на властивості оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури, дослідження можливості ізоморфних заміщень атомів у ШПС сполук  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  також являє безсумнівний інтерес.

Метою даної роботи було дослідження послідовності фазових перетворень при синтезі одно- ( $n = 1$ ) та двошарових ( $n = 2$ ) сполук РП складу  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti$ ) із шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) та визна-