

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 84
листопад
2018

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Шпальта редколегії

ПЕХНЬО В.І., КОВАЛЬ Л.Б. Неорганічна хімія в Україні: з минулого в майбутнє 3

Фізична хімія

ДАВИДЕНКО Н.В., ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., В'ЮНОВ О.І., РЕШИТЬКО Б.А., БІЛОУС А.Г. Особливості утворення $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ в умовах твердофазного синтезу 13

ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ПАВЛЕНКО Т.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ і $\text{K}_x\text{PbSn}_{1-x}\text{F}_{4-x}$ 20

ГАГОР А., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Кристалічна структура оксиду Eu_3O_4 26

ГОРЯЧА М.М., РІНИЛО Н.В., НИЧИПОРУК Г.П., СЕРКІЗ Р.Я., ПЬОТТГЕН Р., ЗАРЕМБА В.І. Взаємодія компонентів у системах $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) 31

Органічна хімія

КОРОТКИХ М.І., РАЄНКО Г.Ф., САБЕРОВ В.Ш., ПОПОВ А.Ф., ШВАЙКА О.П. Протонна спорідненість ряду гетероциклічних карбенів та їх йонних форм 38

ЯЩЕНКО Л.М., ЯРОВА Н.В., САМОЙЛЕНКО Т.Ф., БРОВКО О.О. Біоопоксидні сполучні ангідридного тверднення для структурних композитів 51

Содержание

Колонка редколлегии

ПЕХНЬО В.И., КОВАЛЬ Л.Б. Неорганическая химия в Украине: из прошлого в будущее 3

Физическая химия

ДАВИДЕНКО Н.В., ЯНЧЕВСКИЙ О.З., ВЬЮНОВ О.И., РЕШИТЬКО Б.А., БЕЛОУС А.Г. Особенности образования $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ в условиях твердофазного синтеза 13

ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., ПАВЛЕНКО Т.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Синтез и электропроводность твердых растворов $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ и $\text{K}_x\text{PbSn}_{1-x}\text{F}_{4-x}$ 20

ГАГОР А., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО Н.Б., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Кристаллическая структура оксида Eu_3O_4 26

ГОРЯЧА М.М., РИНЫЛЮ Н.В., НИЧИПОРУК Г.П., СЕРКИЗ Р.Я., ПЬОТТГЕН Р., ЗАРЕМБА В.И. Взаимодействие компонентов в системах $YCuIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$)	31
--	----

Органическая химия

КОРОТКИХ Н.И., РАЕНКО Г.Ф., САБЕРОВ В.Ш., ПОПОВ А.Ф., ШВАЙКА О.П. Сродство к протону ряда гетероциклических карбенов и их ионных форм	38
ЯЩЕНКО Л.Н., ЯРОВАЯ Н.В., САМОЙЛЕНКО Т.Ф., БРОВКО А.А. Биоэпоксидные связующие ангидридного отверждения для структурных композитов	51

Contents

Editorial board's column

PEKHNIO V.I., KOVAL L.B. Inorganic chemistry in Ukraine: from the past in the future	3
--	---

Physical Chemistry

DAVYDENKO N.V., YANCHEVSKIY O.Z., V'YUNOV O.I., RESHYTKO B.A., BELOUS A.G. Peculiarities of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ formation during the synthesis via solid-state reaction	13
POHORENKO YU.V., PSHENYCHNYI R.M., PAVLENKO T.V., OMEL'CHUK A.O. Synthesis and conductivity of solid solutions the $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ and $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$	20
GAGOR A., BELAN B.D., MANYAKO M.B., GLADYSHEVSKII R.E. Crystal structure of the Eu_3O_4 oxide	26
HORIACHA M.M., RINYLO N.V., NYCHYPORUK G.P., SERKIZ R.Ya., POETTGEN R., ZAREMBA V.I. The interaction of the components in $YCuIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) systems	31

Organic Chemistry

KOROTKIKH M.I., RAYENKO G.F., SABEROV V.SH., POPOV A.F., SHVAIKA O.P. Proton affinity of a series of heterocyclic carbenes and their ionic forms	38
YASHCHENKO L.M., YAROVA N.V., SAMOILENKO T.F., BROVKO O.O. Bioepoxide matrices of anhydride curing for structure composites	51

УДК 546.006.3

В.І.Пехньо, Л.Б.Коваль***НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ В УКРАЇНІ: З МИНУЛОГО В МАЙБУТНЄ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*** e-mail: koval@ionc.kiev.ua*

Представлено основні напрямки, за якими розвивається неорганічна хімія в Україні, на підставі матеріалів проведених нарад та конференцій з неорганічної хімії. Організаторами українських наукових форумів завжди були Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського, наукова рада НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”, а також вищі навчальні заклади або інші наукові організації з різних міст нашої країни. За період з другої половини ХХ століття і по теперішній час проведено двадцять нарад і конференцій, регулярно через 3–4 роки. Неодноразово активну участь у конференціях брали видатні українські вчені — хіміки минулого, члени Національної академії наук України А.К.Бабко, О.І.Бродський, А.В.Думанський, К.Б.Яцимирський, Ю.К.Делімарський, В.В.Скопенко, С.В.Волков, Я.А.Фіалков, В.С.Сажин, І.А.Шека, доктори хімічних наук, професора А.М.Голуб, Б.Ф.Марков, Н.А.Костроміна, Є.А.Мазуренко, Г.Д.Семченко, Ю.В.Холін і хіміки-сучасники — члени НАН України А.Г.Білоус, Г.Л.Камалов, Р.С.Гладишевський, В.М.Огенко, В.В.Павліщук, В.І.Пехньо, М.С.Слободяник, В.В.Стрелко, П.С.Стрижак, професори вищих навчальних закладів О.А.Голуб, В.М.Кокозей, С.А.Неділько, Н.П.Єфрюшина, І.Й.Сейфулліна, Є.І.Гетьман, І.Є.Барчій, О.В.Штеменко і багато інших. Висвітлено їх погляди на стан розвитку хімічної науки і, зокрема, пріоритетних напрямків неорганічної хімії — фізико-неорганічної, координаційної і біокоординаційної, хімії твердого тіла, нанохімії, екології. В роботі конференцій досить часто беруть участь зарубіжні вчені. Нещодавно проведена ХХ Українська конференція з неорганічної хімії присвячена знаменній події у науковому житті країни — 100-річчю заснування Національної академії наук України.

К л ю ч о в і с л о в а: неорганічна хімія, конференція, напрямки, доповіді.

Наукова громадськість нашої країни відмічає в 2018 році 100-річчя заснування Національної академії наук України. Не залишились осторонь від цієї знаменної події і хіміки-неорганіки, які зробили вагомий внесок в історію розвитку академічної науки.

Систематичні дослідження з неорганічної та фізичної хімії в Україні, які були розпочаті ще у другій половині ХІХ століття такими видатними хіміками-науковцями як М.М.Бекетов, О.І.Ходнєв, Л.В.Писаржевський, В.О.Плотников, В.А.Кистяківський, свідчать про те, що хімія в Україні була і залишається сьогодні потужною частиною загального процесу розвит-

ку хімії в усьому світі [1]. Протягом всього ХХ століття продовжували розвиватися швидкими темпами металургійна і гірничо-промисловість, сільське господарство України. Для вирішення наукових задач і проблем потрібні були наукові й інженерні кадри, що приводило до створення нових наукових хімічних лабораторій та інститутів хіміко-технологічного профілю. Збільшувалась кількість наукових закладів, де, зокрема, проводились дослідження з неорганічної хімії. Серед них у першу чергу слід назвати Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України (а тоді скорочено — ІЗНХ АН УРСР). Саме академік

© В.І.Пехньо, Л.Б.Коваль, 2018

В.І.Вернадський у 1918 році заснував у Києві Хімічну лабораторію як самостійну наукову установу в складі Української академії наук, яка згодом, після низки реорганізацій (і об'єднання з кафедрою хімії при Київському політехнічному інституті) перетворилась на Інститут загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) ім. В.І.Вернадського НАН України. Провідні хіміки-неорганіки інституту завжди були в авангарді організацій конференцій з неорганічної хімії і приймали активну участь у виступах, доповідях, дискусіях. З того часу українські конференції з неорганічної хімії стали не тільки необхідними, але й традиційними, вони проводяться раз у 3—4 роки і відрізняються високим науковим рівнем, актуальністю обговорюваних проблем, творчою атмосферою. Їхня мета — ознайомлення наукової громадськості з новими досягненнями вчених та перспективами подальшого розвитку в галузі неорганічної хімії.

Оскільки основним науковим центром систематичних досліджень з неорганічної хімії в Україні був і залишається Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, саме він разом із Головним управлінням вищих і середніх спеціальних учбових закладів Міністерства культури УРСР були організаторами Першої республіканської наради з неорганічної хімії, яка була проведена у Києві в червні 1953 року. У роботі наради взяли участь 210 науковців, викладачів вузів, представників Міністерства хімічної промисловості. Серед учасників наради були дійсні члени АН УРСР А.В.Думанський, О.І.Бродський, член-кореспондент АН СРСР В.І.Спіцин, члени-кореспонденти АН УРСР Я.А.Фіалков, А.К.Бабко, тоді ще професори Ю.К.Делімарський, І.Г.Рисс та інші. Більшість доповідей стосувалась стану й перспектив розвитку неорганічної хімії в Україні, було зроблено багато критичних зауважень. Зокрема, недостатньо велись теоретичні дослідження в галузі неорганічної хімії, роботи з історії хімічних досліджень у країні, з розробки української хімічної номенклатури неорганічних сполук, недостатньо використовувались фізико-хімічні методи аналізу. На той час роботи з неорганічної хімії в республіці не ко-

ординувалися і не планувалися, вибір наукової тематики мав випадковий характер. Тому в резолюції наради було визнано необхідним створити при вченій раді ІЗНХ АН УРСР Комісію по координації досліджень у галузі неорганічної хімії на Україні за участю іногородніх представників і окреслити її задачі, а також найважливіші наукові напрямки і теми, націлені на технічний прогрес народного господарства країни [2].

Через два з половиною роки у Києві (грудень 1955) пройшла Друга українська республіканська нарада з неорганічної хімії, скликана ІЗНХ АН УРСР. Програма складалася з 18 доповідей, присвячених теоретичним питанням неорганічної хімії, а також дослідженню та переробці мінеральної сировини України. У виступі члена-кореспондента АН УРСР Я.А.Фіалкова відзначено, що найважливішими задачами на той час були: одержання надчистих металів (і вивчення їх фізико-хімічних властивостей), жароміцних сплавів; удосконалення існуючих та розробка нових технологій отримання рідкісних та рідкісноземельних металів з паралельним вивченням їх властивостей. З теоретичних досліджень найважливішими були визнані роботи по вивченню реакцій із застосуванням радіоактивних ізотопів, синтезу нових неорганічних сполук, зокрема з незвичним валентним станом атомів, поглиблене вивчення хімії окремих елементів, теорії будови неорганічних простих і комплексних сполук тощо. Серед учасників наради були відомі хіміки А.К.Бабко, О.І.Бродський, А.В.Памфілов, К.Ю.Клейнер, Л.М.Волштейн, Б.Ф.Марков, К.І.Михалевич, Ю.П.Назаренко, М.С.Фортунов та інші [3].

Три наступні наради також відбулись у Києві у 1958, 1961 і 1966 роках. Збільшувалась кількість учасників, географія представлених регіонів, різноманітність тематики доповідей. Починаючи з третьої наради роботу проводили у формі пленарних та секційних засідань. З розгорнутими доповідями про розвиток неорганічної хімії в УРСР (за 40 років) та її сучасний стан виступили академік Ю.К.Делімарський та професор І.А.Шека. За цей період

були виконані дуже важливі дослідження по таких проблемах, як загальні закономірності хімічної науки і розвиток ідей періодичного закону Д.І.Менделєєва, синтез і будова неорганічних сполук, хімія комплексних сполук і розчинів, хімія та технологія кольорових і рідкісних металів, фізико-хімічний аналіз сольових і металічних систем, хімічна переробка мінеральної сировини, очищення води. Інтерес тоді викликали яскраві доповіді членів академії Я.А.Фіалкова про задачі в напрямку хімії комплексних сполук рідкісних елементів, К.Б.Яцимирського про електронні уявлення і теорію хімічного зв'язку, професора А.М.Голуба про українську номенклатуру і термінологію в неорганічній хімії та інші. Серед учасників також були А.К.Бабко, О.І.Бродський, В.Н.Парамонова, Б.М.Ласкорин, В.П.Чалий, О.Є.Звягінцев, А.В.Аблов, В.В.Скопенко, Н.В.Толмачев, Б.А.Войтович, М.С.Полуктов, В.С.Сажин [4–6]. Особисті контакти, дискусії, координація досліджень — ці та інші підсумки проведених нарад позитивно впливали на подальшу роботу науковців і розвиток напрямів досліджень з неорганічної хімії. Детальніше про результати науковців України за цей період йдеться в оглядах Ю.К.Делімарського, К.Б.Яцимирського та І.А.Шеки, надрукованих в Українському хімічному журналі [7, 8].

Починаючи з шостої наради стали називатися Українськими республіканськими конференціями і проходили в різних регіонах нашої країни. Так, у 1968 році у Донецьку відбулася VI Українська республіканська конференція, в якій взяли участь вже добре відомі на той час хіміки — К.Б.Яцимирський, С.В.Волков, А.М.Голуб, І.А.Шека, М.С.Полуктов, Н.А.Костроміна, І.В.Пятницький, В.В.Скопенко, Ю.Я.Фіалков. Ця конференція збрала найбільше число учасників (біля 400). Сьома конференція тривала на базі Одеського національного університету у 1972 році. Обговорювались результати досліджень по таких наукових проблемах — комплексоутворення у різних середовищах, неорганічні матеріали, прикладні питання неорганічної хімії. З пленарною доповіддю “Комплексоутворення і Періодична система елемен-

тів Д.І.Менделєєва” виступив К.Б.Яцимирський. Виконано ряд важливих робіт, серед яких — дослідження будови і властивостей комплексних сполук кольорових, рідкісних і розсіяних елементів, використання неводних середовищ для вивчення сольватаційних явищ, синтезу нових сполук, які використовуються у новій техніці [9, 10].

Конференції значною мірою відображають основні напрямки розвитку неорганічної хімії на той період, особливо ті, за якими досягнуті помітні успіхи, але деякою мірою і знаменні дати з хімічного життя країни. Так, восьма конференція (Дніпропетровськ, 1974) була присвячена 100-річчю з дня народження видатного вченого, засновника Інституту фізичної хімії НАН України академіка Л.В.Писаржевського. Серед виступаючих із спогадами були академіки К.Б.Яцимирський і Ю.С.Ляліков, В.І.Дулова, І.О.Неймарк та інші. Основна увага дослідників — доповідачів на цій конференції — була зосереджена на синтезі, будові та властивостях простих і координаційних (3d-, 4d-, 4f- перехідних елементів) неорганічних сполук [11].

На дев'ятій конференції (Львів, 1978) вперше працювала секція біонеорганічної хімії. К.Б.Яцимирський доповів про нові типи координаційних сполук, в яких лігандами є молекулярний кисень або інші нейтральні молекули, макроцикли, шифові основи, провів взаємозв'язок між цими сполуками і проблемами біонеорганічної хімії. В ряді виступів були наведені результати досліджень комплексів металів з біоактивними лігандами з явно вираженою фізіологічною дією. Про нові перспективні напрями досліджень координаційних сполук у розплавленому середовищі та газовій фазі йшла мова в пленарній доповіді тоді ще доктора хімічних наук С.В.Волкова. Н.А.Костроміна розповіла про можливість вивчення методом ПМР біядерних комплексів з метою пояснити вплив електронної структури іона металу на будову комплексів. Дослідження в координаційній хімії, особливо завдяки розмаїттю нових фізичних і фізико-хімічних методів аналізу в ті часи знаходились на підйомі. Результати інтенсивних по-

шуків з синтезу нових неорганічних сполук, вивчення багатокомпонентних систем, інтерметалідів були відображені в чисельних доповідях на секції “Синтез, будова і властивості неорганічних сполук”. Вперше на цій конференції введено в практику проведення стендової сесії [12].

За десятиріччя між дев'ятою і дванадцятю конференціями суттєвого розвитку набули теоретичні дослідження з синтезу, вивчення будови і властивостей нових класів простих і координаційних сполук, у тому числі з полімерними та макроциклічними лігандами, дослідження в напрямку високотемпературної координаційної хімії, вивчення взаємодії у розплавах і газовій фазі, створення комплексно-кластерної моделі будови розплавів. Розвинулись напрямки моделювання в біонеорганічній хімії, синтез нових фізіологічно активних координаційних сполук, змішанолігандних комплексів, перспективних для практичного застосування. Певних досягнень набули дослідження направлено синтезу нових сполук з чіткими функціональними властивостями — йонообмінників, штучних цеолітів, напівпровідників, сегнетоелектриків; вивчення нових інтерметалідів, придатних для використання у новій техніці. Усі напрямки розвитку неорганічної хімії, які були визначені як пріоритетні, націлені на практичний кінцевий результат — створення нових матеріалів, технологій, методів та впровадження їх у народне господарство [13–16].

На всіх конференціях практична спрямованість досліджень була домінантою прийнятих рішень, та ж сама тенденція відчувалась і в підборі пленарних доповідей. Так, на дванадцятій конференції (Сімферополь, 1989) темою доповідей членів академії НАН України були: хімічні проблеми синтезу надпровідних матеріалів (В.В.Скопенко); результати досліджень комплексів металів платинової групи з технологічним ухилом (С.В.Волков); нові мінеральні та вуглецеві сорбенти (В.В.Стрелко); проблеми одержання надчистих металів були розглянуті у доповіді Л.Х.Козіна [17].

Тринадцята конференція, яка проходила

у 1992 році (Ужгород), вже у незалежній і самостійній Україні, не зважаючи на скрутне фінансове становище після розвалу СРСР, все ж збрала значну кількість учасників, серед яких були й представники інших країн. Тематика доповідей охоплювала такі основні напрями неорганічної хімії: синтез і властивості високочистих неорганічних сполук; координаційні сполуки в розчинах, розплавленому середовищі, газовій і твердій фазах; технологія одержання сполук, металів і матеріалів високої чистоти; вперше на окремій секції обговорювалися проблеми екології. В оглядовій доповіді голови наукової ради з питань синтезу та глибокого очищення неорганічних сполук (яка згодом трансформувалась у наукову раду НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”) члена-кореспондента АН України І.А.Шеки були підведені підсумки розвитку неорганічної хімії в установах, діяльність яких координує рада, зроблено акцент на фундаментальних та прикладних дослідженнях, які впроваджені у промисловість, медицину, сільське господарство. Створенню сучасної української хімічної мови була присвячена доповідь О.А.Голуба, продовжувача ідей свого батька — професора А.М.Голуба. Незвичайні комплексні каталізатори були темою пленарної доповіді академіка С.В.Волкова. Про нові досягнення по розробці технологій одержання надчистих металів розповідав Л.Х.Козін. Поруч із позитивними моментами майже на кожній конференції відмічалися недоліки, що мало своє відповідне відображення у прийнятих рішеннях та рекомендаціях [18].

Реалії нового життя вимагають певних зусиль для скликання і проведення чергових конференцій, які вже стали традиційною трибуною для виступів маститих вчених і талановитої молоді, де наочно проявляються результати розвитку наукових шкіл, обговорюються нові досягнення і ведуться дискусії щодо спірних питань. Потрібні були спонсори і вони знайшлися. Так, для організації і проведення чотирнадцятої і п'ятнадцятої конференцій, крім традиційного організатора — ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України, вагомі фінансові обо-

в'язки взяв на себе Київський національний університет імені Тараса Шевченка (ректором тоді був хімік-неорганік, академік В.В.Скопенко). Обидві конференції було проведено в Києві відповідно у 1996 і 2001 роках. Згідно з головними напрямками неорганічної хімії працювали і секції на цих конференціях: координаційні сполуки у водних та неводних розчинах, розплавленому середовищі, газовій і твердій фазах; синтез і властивості нових неорганічних сполук; одержання перспективних сполук, металів і матеріалів; хімічні екологічні проблеми.

У пленарних доповідях та матеріалах конференцій найбільш широко представлені відомі сьогодні школи в галузі координаційної хімії, які сформувались під керівництвом академіків К.Б.Яцимирського (Інститут фізичної хімії (ІФХ) ім. Л.В.Писаржевського НАН України), С.В.Волкова (ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України), В.В.Скопенка (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Це нові уявлення К.Б.Яцимирського про релятивістські ефекти в координаційній хімії, які виявляються в збільшенні маси електронів, що рухаються зі швидкістю, близькою до швидкості світла в елементах з великими порядковими номерами; сучасні тенденції в редокс-хімії координаційних сполук (В.В.Павліщук); новий напрям: координаційна хімія в розтопах, у висококиплячих неводних розчинниках, у газовій фазі та нерівноважній плазмі (С.В.Волков, В.І.Пехньо, Є.А.Мазуренко). Певних успіхів досягнуто в одержанні, вивченні структур і властивостей координаційних сполук методом прямого синтезу з металічних порошків та оксидів металів з аміноспиртами або неводними розчинами алкіламонійних солей (В.В.Скопенко, В.М.Кокозей).

У напрямку цілеспрямованого синтезу нових перспективних неорганічних сполук, металів і матеріалів із заданими властивостями головним є вміння прогнозувати їх існування за хімічним складом. Систематичним дослідженням в цьому напрямі були присвячені доповіді А.Г.Білоуса, М.С.Слободяника, С.А.Неділька, Є.Ю.Переша, Е.І.Гетьмана, І.Д.Олек-

сеюка. Гортаючи сторінки збірників тез доповідей, можна бачити, як за роки від попередньої до наступної конференції розвиваються пріоритетні напрями фундаментальних досліджень неорганічної хімії, зростає науковий рівень поданого матеріалу, збільшується кількість сучасних фізико-хімічних, математичних і розрахункових комп'ютерних методів [19, 20]. Щодо деяких тенденцій розвитку ряду напрямів загальної та неорганічної хімії, варто згадати огляд академіка НАН України С.В.Волкова (на той час — голови наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”), надрукований в Українському хімічному журналі [21].

Усі наступні українські конференції з неорганічної хімії проходили за участю закордонних учених і були присвячені різним подіям: так, шістнадцята конференція (2004 рік, Ужгород) — 170-річчю Київського національного університету імені Тараса Шевченка та 75-річчю Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України [22], сімнадцята — 90-річчю утворення НАН України (вересень 2008 року, Львів) [23], вісімнадцята була проведена у червні 2011 року в Харкові в рамках Міжнародного року хімії, девіз якого „хімія — наше життя, наше майбутнє” підкреслює, що хімічна освіта і поширення знань про хімію мають важливе значення для вирішення проблем глобальної зміни клімату, забезпечення людства чистими водою і повітрям, альтернативними джерелами енергії [24]. XIX конференція пройшла у вересні 2014 року в Одесі [25]. Нарешті, XX конференція, яка тривала нещодавно, у вересні 2018 року (м. Дніпро), присвячена 100-річчю заснування Національної академії наук України — видатної події для нашої країни [26]. Основну увагу в тематиці останніх наукових форумів зосереджено на таких напрямках неорганічної хімії: координаційна та біокоординаційна хімія, фізико-неорганічна хімія і нанохімія, хімія твердого тіла, “green” екологічна хімія.

Варто згадати деякі виступи маститих учених у цей період. На сімнадцятій конференції у пленарній доповіді С.В.Волкова „Еволю-

ція координаційної хімії” було висвітлено багатогранність і невичерпність координаційної хімії як науки, сформульовано тенденції розвитку координаційної хімії у зв’язку з глобальними задачами підтримки існування людства. А відкриваючи дві наступні конференції, С.В.Волков окреслив найбільш важливі проблеми нашого суспільства, за якими розвивається фундаментальна наука ХХІ століття — це екологічно нешкідлива енергетика, інформаційні системи та інформаційно-комунікаційні технології, раціональне природокористування, створення нових речовин і матеріалів. С.В.Волков відзначив, що у сучасній неорганічній хімії досить чітко проглядаються наступні головні напрямки: хімія координаційних (комплексних) сполук, твердого тіла, розчинів, розплавів, розчинників і розчинених речовин тощо (хімія “м’якої речовини”), фізико-неорганічна хімія з її фізичною і матеріалознавчою сутністю. Для координаційної хімії він виділяє функціональну гетерогенну (гетерофазну) координаційну хімію, біо- і фармакоординаційну хімію, які найчастіше реалізуються в нанорозмірних діапазонах. Хімія твердого тіла складається з розділів синтезу та вивчення речовин і матеріалів з цінними макровластивостями: хімія провідників (ВТСП, суперіонних), напівпровідників (гнучких, мультифероїків), ізоляторів, хімія метастабільних систем. Серед різноманіття хімії “м’якої” речовини особливої уваги заслуговує “зелена хімія” з її загальнолюдською цінністю та істинна супрамолекулярна хімія. Фізико-неорганічну хімію як найбільш молодий напрямок, що переживав нанохімії, очікує активний подальший розвиток з ряду причин, які виділив С.В.Волков, — прагнення до мікромініатюризації виробництва, перехід від синтезу речовин до матеріалів і деталей [23].

На згаданих вище конференціях наукові інтереси академіка НАН України А.Г.Білоуса у напрямку хімії твердого тіла були представлені мультифероїками — класом кристалічних твердих тіл (сегнетомагнетиків), в яких одночасно проявляються сегнетоелектричне та магнітне упорядкування, завдяки чому магнітними

властивостями можна керувати електричним полем, і, навпаки, виконувати модуляцію електричних властивостей магнітним полем. Він проаналізував тенденції розвитку досліджень мультифероїків у світі, можливі застосування сегнетоелектричних матеріалів у техніці, навів приклади отриманих в останні роки об’ємних композиційних структур на основі феромагнітних і п’єзоелектричних матеріалів. Розповідаючи про тонкощі і вплив умов синтезу на структуру і властивості феромагнітних наноструктур, А.Г.Білоус зробив наголос на слабоагломерованих, суперпарамагнітних наночастках феромагнітних матеріалів, які представляють значний науковий і практичний інтерес і можуть бути використані в медицині. Крім цього, наночастки феромагнітних матеріалів перспективні для створення постійних магнітів нового покоління, високощільних систем магнітного запису. Значний інтерес представляють і тонкі плівки феромагнітних матеріалів для НВЧ-техніки [25, 26].

В оглядових доповідях члена-кореспондента НАН України В.М.Огенка (ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України) на двох останніх конференціях висвітлено основні напрямки і перспективи “графенової революції”, наведена велика кількість літературних даних стосовно електронних властивостей графену, фізико-хімічних, структурних характеристик і властивостей графену, що дозволяє розглядати його як один з найбільш перспективних базових наноматеріалів у різних областях науки і техніки. Обговорювалась теза, що ринок графену — не сировина, а технології на його основі та патенти. В.М.Огенко ознайомив колег з досвідом патентування власних розробок [25, 26].

З пленарними та оглядовими доповідями на конференціях, які відбулись в останні 10–15 років, досить активно виступали: академіки НАН України Г.Л.Камалов (Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України); В.В.Павлішук (ІФХ ім. Л.В.Писаржевського НАН України), члени-кореспонденти НАН України В.І.Пехньо (ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України), Р.С.Гладишевський (Львівський національний університет імені І.Франка), П.С.Стри-

жак (ІФХ ім. Л.В.Писаржевського НАН України), Л.Л.Товажнянський, (НТУ “Харківський політехнічний інститут”), М.О.Мchedlov-Петросян (Харківський національний університет (ХНУ) імені В.Н.Каразіна); доктори хімічних наук та професори В.М.Кокозей, С.А.Неділько, І.О.Фрицький (Київський національний університет імені Тараса Шевченка), Е.В.Панов, О.К.Трунова (ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України), І.Й.Сейфулліна (Одеський національний університет (ОНУ) ім. І.І.Мечникова), В.Ф.Зінченко та Н.П.Єфрюшина (ФХІ НАНУ), Ю.В.Холін, О.М.Калугін (ХНУ імені В.Н.Каразіна), Г.Д.Семченко (НТУ “Харківський політехнічний інститут”), І.С.Барчій (ДВНЗ “Ужгородський національний університет”), О.В.Штеменко (ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”) та багато інших.

Кожна конференція, приймаючи рішення і підсумовуючи доробки своєї праці, пропонує найбільш перспективні напрями фундаментальних досліджень для подальшого розвитку. При цьому дуже важливо послідовність вивчення нових сполук проводити за схемою: синтез → склад → будова → властивості → функція, з можливим застосуванням одержаних сполук, речовин, матеріалів чи пристроїв у різних галузях науки, техніки, медицини, енергетики, екології.

У своєму рішенні ХХ ювілейна Українська конференція рекомендувала інтенсифікувати дослідження в галузі неорганічної хімії в таких пріоритетних напрямках [26]:

- хімія координаційних сполук та біокоординаційна хімія: гетерогенна гетерофазна координаційна хімія, розробка методів отримання та вивчення властивостей поліядерних комплексів та супрамолекулярних структур, нових методів синтезу координаційних сполук у різних середовищах; вивчення фізіологічно активних комплексів, перспективних для їх подальшого використання у медицині, інших сферах господарства;

- фізико-неорганічна та нанохімія як фундаментальна основа пошуку і створення наноматеріалів і наноструктур з необхідними властивостями, об'єктів біокераміки, нанодисперс-

них, нано- і мікроструктурованих функціональних матеріалів, нанокомпозитів різного призначення, які спроможні створити прорив у майбутнє;

- хімія та технологія твердого тіла: синтез нових типів сполук і неорганічних речовин, матеріалів на їх основі, удосконалення технології вирощування монокристалів, отримання тонких і товстих плівок, надпровідних і напівпровідних матеріалів тощо;

- “green” екологічна хімія, яка спрямована перш за все на створення безвідходних виробництв та запобігання хімічних забруднень навколишнього середовища.

Висловлено побажання плідної творчої атмосфери для розвитку неорганічної хімії, сподівання подальшого зміцнення контактів між ученими-хіміками різних напрямів та наукових шкіл, збільшення практичної віддачі науки для благополуччя нашої країни.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В УКРАИНЕ: ИЗ ПРОШЛОГО В БУДУЩЕЕ

В.И.Пехньо, Л.Б.Коваль*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: koval@ionc.kiev.ua*

Представлены главные направления, по которым развивается неорганическая химия в Украине, на основании материалов проведенных совещаний и конференций по неорганической химии. Организаторами украинских научных форумов всегда были Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Научный совет НАН Украины по проблеме “Неорганическая химия”, а также высшие учебные заведения или другие научные организации из разных городов нашей страны. За период со второй половины XX века и по настоящее время проведено двадцать совещаний и конференций, регулярно через 3–4 года. Неоднократно самое активное участие в конференциях принимали выдающиеся украинские ученые-химики прошлого, члены Национальной академии наук Украины А.К.Бабко, А.И. Бродский, А.В.Думанский, К.Б.Яцимирский, Ю.К.Делимарский, В.В.Скопенко, С.В.Волков, В.С.Сажин, Я.А.Фиалков, И.А.Шека, доктора химических на-

ук, профессора А.М.Голуб, Б.Ф.Марков, Н.А.Костромина, Е.А.Мазуренко, Г.Д.Семченко, Ю.В.Холин и др. и химики-современники — члены НАН Украины А.Г.Белоус, Г.Л.Камалов, Р.Е.Гладышевский, В.М.Огенко, В.В.Павлищук, В.И.Пехньо, Н.С.Слободяник, В.В.Стрелко, П.Е.Стрижак, профессора высших учебных заведений А.А.Голуб, В.Н.Кокозей, С.А.Недилько, Л.Ф.Козин, Н.П.Ефрюшина, И.И.Сейфуллина, Е.И.Гетьман, И.Е.Барчий, А.В.Штеменко и многие другие. Освещены их взгляды на состояние химической науки и, в частности, приоритетных направлений неорганической химии — физико-неорганической, координационной и биокоординационной, химии твердого тела, нанохимии, экологии. В работе конференций довольно часто участвуют зарубежные ученые. Недавно проведенная XX Украинская конференция по неорганической химии посвящена знаменательному событию в научной жизни страны — 100-летию создания Национальной Академии наук Украины.

К л ю ч е в ы е с л о в а: неорганическая химия, конференция, направления, доклады.

INORGANIC CHEMISTRY IN UKRAINE: FROM THE PAST IN THE FUTURE

V.I.Pekhnyo, L.B.Koval*

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: koval@ionc.kiev.ua

The review presents the main directions in which inorganic chemistry in Ukraine develops, based on the proceedings of meetings and conferences on inorganic chemistry. The organizers of the Ukrainian scientific forums have always been the V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, the Scientific Council of the Ukrainian National Academy of Sciences on the problem "Inorganic Chemistry", as well as higher educational institutions or other scientific organizations from different cities of our country. In the period from the second half of the twentieth century to date, twenty meetings and conferences have been held, regularly every 3–4 years. The most prominent Ukrainian scientists-chemists of the past, members of the Ukrainian National Academy of Sciences A.K.Babko, A.I.Brodskii, A.V.Dumanskii, K.B.Yatsimirskii, Yu.K.Delimariskii, V.V.Skopenko, S.V.Volkov, Ya.A.Fialkov, V.S.Sazhin, I.A.Sheka,

doctors of chemical sciences, professors A.M.Golub, B.F.Markov, N.A.Kostromina, E.A.Mazurenko, G.D.Semchenko, Yu.V.Kholin and others and contemporary chemists-members of the Ukrainian National Academy of Sciences A.G.Belous, G.L.Kamalov, R.E.Gladyshetskii, V.M.Ogenko, V.V.Pavlishchuk, V.I.Pekhnyo, M.S.Slobodyanik, V.V.Strelko, P.E.Strizhak, professors of higher educational institutions A.A.Golub, V.N.Kokozay, S.A.Nedilko, N.P.Efryushina, I.I.Seyfullina, E.I.Getman, I.E.Barchii, A.V.Shtemenko and many others took an active part in conferences. Their views on the development of chemical science and in particular the priority directions of inorganic chemistry — physical-inorganic, coordination and bio-coordination, solid state chemistry, nanochemistry, and ecology — are covered. Foreign scientists take often part in conferences. The recently held XXth Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry is devoted to the significant event in the country's scientific life — the 100th anniversary of the foundation of the Ukrainian National Academy of Sciences.

К е у w o r d s: inorganic chemistry, conference, directions, reports.

ЛІТЕРАТУРА

1. Турченко Я.І. Основні етапи розвитку загальної неорганічної і фізичної хімії на Україні // Нариси з історії техніки. -1957, вип. 4. -С. 25–45.
2. Думанский А.В., Шека И.А. Республиканское совещание по неорганической химии // Укр. хим. журн. -1953. -**19**, № 6. -С. 700–702.
3. Шека И.А. Второе украинское республиканское совещание по неорганической химии // Журн. неорган. химии. -1956. -**1**, № 5. -С. 1123–1125.
4. Давиденко Н.К. Третье украинское республиканское совещание по неорганической химии // Там же. 1958. -**3**. -С. 1980–1989.
5. Карлышева К.Ф., Шека И.А. Четвертое украинское республиканское совещание по неорганической химии // Там же. -1961. -**7**, № 1. -С. 223–225.
6. Шевчук В.Г. Пятое украинское республиканское совещание по неорганической химии // Там же. -1967. -**12**, № 6. -С. 1717–1718.
7. Делимарский Ю.К., Шека И.А. Современное состояние и задачи неорганической химии на Украине // Укр. хим. журн. -1962. -**28**, № 1. -С. 3–14.
8. Яцимирский К.Б., Шека И.А. Основные этапы развития неорганической химии за 50 лет // Там же. 1967. -**33**, №11. -С. 1110–1120.

9. VI Украинская республиканская конференция по неорганической химии // Укр. хим. журн. -1968. -**34**, № 12. -С. 1316.
10. Яцимирський К.Б., Крисс Є.Ю. Стан і перспективи розвитку неорганічної хімії на Україні // Вісн. АН УРСР. -1972. -**36**, № 8. -С. 98–99.
11. Яцимирський К.Б., Шека І.А., Крисс Є.Ю., Козачек Н.М. Сучасні проблеми неорганічної хімії // Там само. -1974. -**38**, № 11. -С. 100–101.
12. Шека І.А., Крисс Е.Е. IX Украинская республиканская конференция по неорганической химии “Успехи и задачи в области неорганической химии на Украине” // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 9. -С. 999–1001.
13. Городыський А.В., Шека І.А. Проблемы неорганической химии в Украинской ССР в XI пятилетке // Там же. -1981. -**47**, № 11. -С. 1127–1131.
14. Волков С.В. Современные аспекты и тенденции развития неорганической химии // Там же. -1981. -**47**, № 11. -С. 1132–1138.
15. Шека І.А., Крисс Е.Е. X Украинская республиканская конференция по неорганической химии // Там же. -1982. -**48**, № 5. -С. 552–553.
16. Развитие неорганической химии на Украине. -Киев: Наук. думка, 1987.
17. Шека І.А., Лісничка Т.В. Сучасні проблеми досліджень з неорганічної хімії // Вісн. АН УРСР. -1990. -№ 7. -С. 73–74.
18. Шека І.А., Коваль Л.Б. Нові досягнення в галузі неорганічної хімії // Там само. -1993. -№ 4. -С. 97–100.
19. Шека І.А., Волков С.В., Коваль Л.Б. Деякі сучасні проблеми та досягнення з неорганічної хімії в Україні // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 5. -С. 3–8.
20. Коваль Л.Б. XV Українська конференція з неорганічної хімії // Там само. -2001. -**67**, № 10. -С. 126.
21. Волков С.В. О некоторых тенденциях развития ряда направлений общей и неорганической химии // Там само. -2004. -**70**, № 3. -С. 3–14.
22. Коваль Л.Б. XVI Українська конференція з неорганічної хімії – сучасні напрямки розвитку // Там само. -2004. -**70**, № 12. -С. 120–121.
23. Коваль Л.Б. Сьогодення неорганічної хімії в Україні // Там само. -2008. -**74**, № 10. -С. 122–125.
24. Коваль Л.Б. Сучасна неорганічна хімія в Україні // Там само. -2011. -**77**, № 8. -С. 126–128.
25. Коваль Л.Б. Неорганічна хімія в Україні – сьогодення і перспективи // Там само. -2014. -**80**, № 11. -С. 62–67.
26. Коваль Л.Б. XX Українська конференція з неорганічної хімії // Там само. -2018. -**84**, № 9. -С. 57–62.

REFERENCES

1. Turchenko Ya. I. Main stages of the development of general inorganic and physical chemistry in Ukraine. *Essays on the history of technology*. 1957, **4**: 25. [in Ukrainian].
2. Dumanskii A.V., Sheka I.A. Republican meeting on inorganic chemistry. *Ukr. Chem. J.* 1953. **19**: 700. [in Ukrainian].
3. Sheka I.A. Second Ukrainian Republican Meeting on Inorganic Chemistry. *J. Inorg. Chem.* 1956. **1**: 1123. [in Russian].
4. Davydenko N.K. Third Ukrainian Republican Conference on Inorganic Chemistry. *J. Inorg. Chem.* 1958. **3**: 1980. [in Russian].
5. Karlysheva K.F., Sheka I.A. Fourth Ukrainian Republican Conference on Inorganic Chemistry. *J. Inorg. Chem.* 1961. **7**: 223. [in Russian].
6. Shevchuk V.G. Fifth Ukrainian Republican Conference on Inorganic Chemistry. *J. Inorg. Chem.* 1967. **12**: 1717. [in Russian].
7. Delimarskii Yu.K., Sheka I.A. The current state and tasks of inorganic chemistry in Ukraine. *Ukr. Chem. J.* 1962. **28**: 3. [in Russian].
8. Yatsimirskii K.B., Sheka I.A. The main stages of the development of inorganic chemistry in 50 years. *Ukr. Chem. J.* 1967. **33**: 1110. [in Russian].
9. VIth Ukrainian Republican Conference on Inorganic Chemistry. *Ukr. Chem. J.* 1968. **34**: 1316. [in Russian].
10. Yatsimirskii K.B., Kriss E.E. State and prospects of development of inorganic chemistry in Ukraine. *Bulletin of the Academy of Sciences of the UkrSSR*. 1972. **36**: 98. [in Ukrainian].
11. Yatsimirskii K.B., Sheka I.A., Kriss Ye.Yu., Kozachek N.M. Modern problems of inorganic chemistry. *Bulletin of the Academy of Sciences of the UkrSSR*. 1974. **38**: 100 [in Ukrainian].
12. Sheka I.A., Kriss Ye.Yu. IXth Ukrainian Republican Conference on Inorganic Chemistry "Advances and Challenges in the Field of Inorganic Chemistry in Ukraine". *Ukr. Chem. J.* 1978. **44**: 999. [in Russian].
13. Gorodyskii A.V., Sheka I.A. Problems of inorganic chemistry in the Ukrainian SSR in the XI five-year period. *Ukr. Chem. J.* 1981. **47**: 1127. [in Russian].
14. Volkov S.V. Modern aspects and development trends of inorganic chemistry. *Ukr. Chem. J.* 1981. **47**: 1132. [in Russian].
15. Sheka I.A., Kriss Ye.Yu. Xth Ukrainian Republican Conference on Inorganic Chemistry. *Ukr. Chem. J.* 1982. **48**: 552. [in Russian].
16. The development of Inorganic Chemistry in

- Ukraine. -Kiev: Naukova Dumka, 1987. [in Russian].
17. Sheka I.A., Lisnicha T.V. Modern problems of research on inorganic chemistry. *Bulletin of the Academy of Sciences of the UkrSSR*. 1990. (7): 73. [in Ukrainian].
 18. Sheka I.A., Koval L.B. New achievements in the field of inorganic chemistry. *Bulletin of the Academy of Sciences of the UkrSSR*. 1993. (4): 97. [in Ukrainian].
 19. Sheka I.A., Volkov S.V., Koval L.B. Some contemporary problems and achievements in inorganic chemistry in Ukraine. *Ukr. Chem. J.* 1997. **63**: 3. [in Ukrainian].
 20. Koval L.B. XV-th Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67**: 126. [in Ukrainian].
 21. Volkov S.V. On some trends in the development of a number of areas of general and inorganic chemistry. *Ukr. Chem. J.* 2004. **70**: 3. [in Russian].
 22. Koval L.B. XVI Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry — Modern Directions of Development. *Ukr. Chem. J.* 2004. **70**: 120. [in Ukrainian].
 23. Koval L.B. Inorganic chemistry in Ukraine today. *Ukr. Chem. J.* 2008. **74**: 122. [in Ukrainian].
 24. Koval L.B. Contemporary Inorganic Chemistry in Ukraine. *Ukr. Chem. J.* 2011. **77**: 126. [in Ukrainian].
 25. Koval L.B. Inorganic Chemistry in Ukraine - Today and Prospects. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80**: 62. [in Ukrainian].
 26. Koval L.B. XXth Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry. *Ukr. Chem. J.* 2018. **84**: 57. [in Ukrainian].

Надійшла 20.12.2018

УДК 54.05'542.9'544.01

Н.В.Давиденко, О.З.Янчевський, О.І.В'юнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Білоус

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ В УМОВАХ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім.В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Методом твердофазного синтезу одержано порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$). Встановлено, що утворення нікелату лантану-стронцію є багатостадійним процесом, який відбувається у широкому температурному інтервалі. Однофазний порошок $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ з тетрагональною просторовою групою $F4/mmm$ формується при температурі 1180°C за 2 год. Описано різні етапи механізму формування нікелатів під час термообробки.

К л ю ч о в і с л о в а: нікелати, твердофазна реакція, багатостадійний процес.

ВСТУП. Подальший розвиток сучасної електроніки і шляхів збереження енергії обумовив в останнє десятиріччя активне дослідження мультишарових керамічних конденсаторів та нових матеріалів із високою діелектричною проникністю [1–4]. Матеріали системи $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ викликають особливий інтерес через їх унікальні діелектричні властивості [5]. Колосально високе значення проникності ($\epsilon = 10^4$) у $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_4$ може зберігатися до частот приблизно 10^8 Гц у широкому температурному діапазоні [6, 7]. З іншого боку, нікелати лантану-стронцію привертають увагу науковців як альтернативний катодний матеріал для твердооксидних паливних комірок завдяки високим каталітичній активності та електронно-іонній провідності при низькому коефіцієнті термічного розширення [8–11].

Метод синтезу впливає на кристалічну структуру і значною мірою визначає кінцеві фізичні властивості спеченої кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Як правило, таку кераміку отримують методом твердофазних реакцій [5, 7, 12, 13]. Проте до сих пір є мало даних стосовно фазових перетворень, які відбуваються під час

твердофазного синтезу. Авторами роботи [4] представлені лише деякі відомості про присутність невизначеної фази на дифрактограмах зразків $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, синтезованих при $900\text{--}950^\circ\text{C}$ методом спалювання; наводяться дані про присутність фази LaNiO_3 після механохімічної активації під час синтезу LaSrNiO_4 [5]. Як наслідок, оптимізація умов синтезу однофазного порошку є важливою передумовою для одержання кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, придатної для практичного використання.

Мета даної роботи — дослідження фазових перетворень під час синтезу $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ методом твердофазних реакцій.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Керамічні зразки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$) синтезували методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти використовували La_2O_3 (ос.ч.), NiO (ч.д.а.), SrCO_3 (ч.д.а.) Слідові кількості води та адсорбованих газів були видалені з La_2O_3 , NiO та SrCO_3 нагріванням 4 год до $900, 800$ та 500°C відповідно. Стехіометричні кількості сухих реагентів гомогенізували протягом 6 год у вібраційному млині з додаванням бідистильованої води. Гомогенізова-

* Роботу виконано за фінансової підтримки науково-дослідної програми НАН України "Нові функціональні речовини та матеріали хімічного виробництва" (Fine Chemicals).

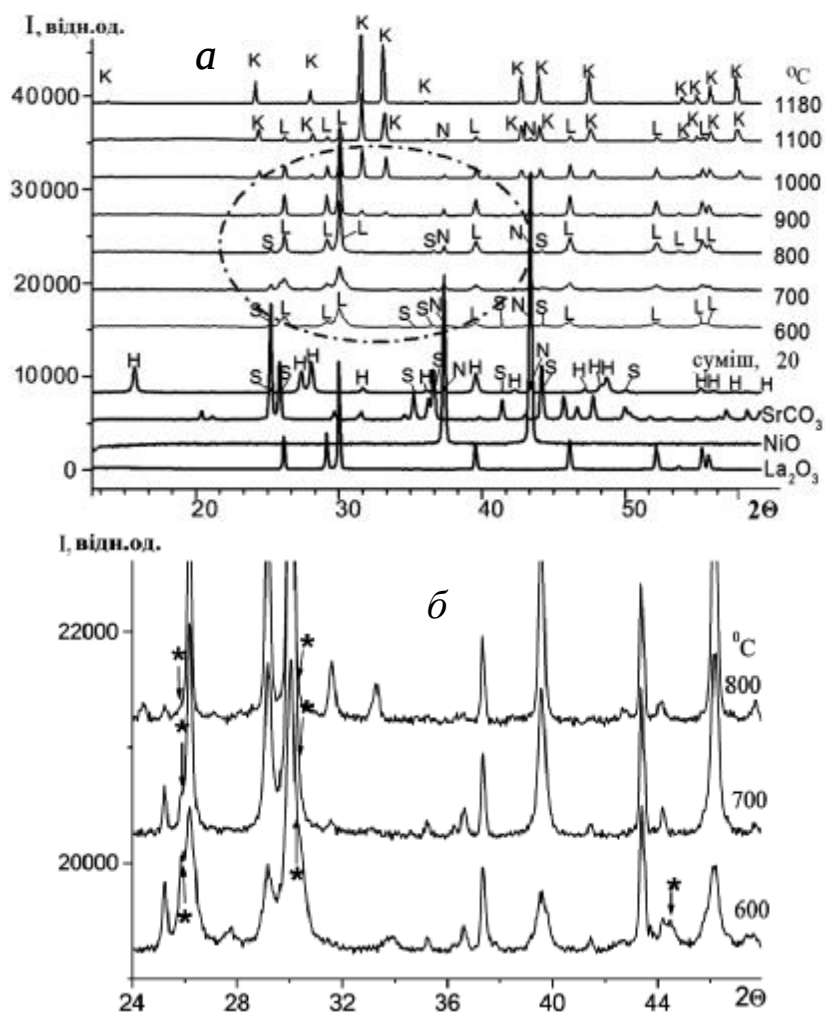
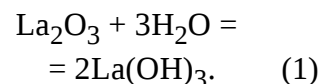


Рис. 1. Дифрактограми вихідних реагентів та їх суміші $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + 0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ після термообробки 2 години у діапазоні температур $20\text{--}1180^\circ\text{C}$ (а) та фрагмент цих же дифрактограм при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ (б). S — SrCO_3 , N — NiO , L — La_2O_3 , H — La(OH)_3 , K — $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, * — $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

ну суміш висушували при $95\text{--}100^\circ\text{C}$ та проводили термообробку у широкому інтервалі температур для дослідження фазових перетворень. Також вивчали фазові перетворення гомогенізованих бінарних сумішей з мольним співвідношенням $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ та $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$. Порошок $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ синтезували при 1180°C впродовж 2 год, з нього пресували під тиском 50 МПа таблетки діаметром 16 та товщиною $2\text{--}2.5$ мм, які спікали при 1380°C протягом $2\text{--}5$ год. Рентгенофазовий аналіз про-

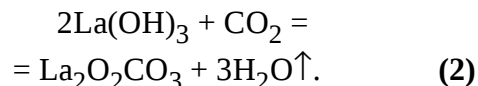
дили на дифрактометрі DRON-3M із CuK_α -випромінюванням у режимі покрокового сканування в інтервалі 2Θ від 10° до 150° . Мікроструктуру, розмір частинок, дані енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ визначали скануючим електронним мікроскопом SEC SNE 4500M.

Фазовий склад вихідних компонентів, їх суміші після гомогенізації для утворення нікелату номінального складу $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.7}\text{NiO}_4$ у температурному інтервалі від 20 до 1180°C наведений на рис. 1, а і в таблиці. Як видно з рисунку, дифрактограма суміші вихідних компонентів після гомогенізації при кімнатній температурі містить не тільки піки вихідних NiO та SrCO_3 , але й La(OH)_3 , отже, має місце гідратація оксиду лантану за реакцією:

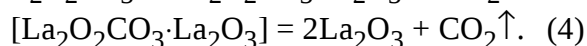


Згідно з роботами [14, 15], термічний розклад La(OH)_3 має кілька стадій: дегідратація вільної та хімічно зв'язаної води, розклад La(OH)_3 до LaOON при $320\text{--}380^\circ\text{C}$. Наявність CO_2 у повітрі обумовлює формування оксикарбонату лантану — $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCP-DS 37-0804) за реакцією (2),

який існує у температурному діапазоні $400\text{--}800^\circ\text{C}$ (рис. 1, б):



Подальший розклад $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до оксиду лантану відбувається при $600\text{--}900^\circ\text{C}$ у два етапи через лабільну сполуку $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\cdot\text{La}_2\text{O}_3$ [16]:



Фазовий склад суміші $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + 0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ для синтезу після гомогенізації та термообробки при різних температурах тривалістю 2 год

$T, ^\circ\text{C}$	Фазовий склад
20	$\text{La}(\text{OH})_3$, NiO , SrCO_3
600	La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, NiO , SrCO_3
700	La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, NiO , SrCO_3
800	La_2O_3 , NiO , SrCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -сліди
900	La_2O_3 , NiO , SrCO_3 -сліди, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ -сліди
1000	La_2O_3 , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, NiO
1100	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, La_2O_3 -сліди, NiO -сліди
1180	$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$

Інтенсивність піків, які відповідають SrCO_3 , зменшується у вихідній суміші при температурі вище 800–900 $^\circ\text{C}$, що свідчить про розклад карбонату. Оскільки слідів вільного SrO серед продуктів реакції не зафіксовано, а утворення сполуки між оксидами стронцію та лантану з близькою електронегативністю іонів Sr^{2+} і La^{3+} (відповідно 0.95 та 1.10 eV [17]) термодинамічно невигідно, можна припустити, що SrO після розкладу SrCO_3 одразу взаємодіє з третім компонентом суміші — NiO з утворенням проміжного лабільного нікелату стронцію. Оскільки перші сліди фази $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ спостерігаються на дифрактограмах при 900 $^\circ\text{C}$, щоб встановити, з яких саме проміжних сполук формується $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, нами у температурному діапазоні 870–1000 $^\circ\text{C}$ проведено термообробку гомогенізованих сумішей $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ (рис. 2, а) та $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ (б). Як видно з рис. 2, а, першим та єдиним продуктом взаємодії SrCO_3 і NiO є $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ (JCPDS 86-1217) [18]. $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ — представник родини шаруватих перовскітів із загальною формулою $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{n+3}\text{O}_{6n+9}$, де $\text{A} = \text{Sr}$, $\text{A}' = \text{Ni}$ при $n = 2$. Структуру $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$

можна представити, як чергування шару Sr_3O_6 та двох шарів Sr_3NiO_6 [18].

Слід зазначити, що атомне співвідношення $\text{Sr}:\text{Ni}$ у $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ становить 1.35, тоді як у заданій суміші — 0.3. Даний факт можна пояснити низькою хімічною активністю оксиду нікелю. У випадку суміші $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ (рис. 2, б) першим продуктом їх взаємодії є близький до заданої стехіометрії нікелат лантану — La_2NiO_4 (JCPDS 80-1912), однак навіть при 1000 $^\circ\text{C}$ реакція не завершується: інтенсивність головного піка La_2O_3 вдвічі вища, ніж La_2NiO_4 . Отже, утворення твердого розчину $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ можна представити послідовністю хімічних реакцій, що протікають через лабільний $\text{La}_{0.645}\text{Sr}_{1.35}\text{NiO}_4$ (1–8):

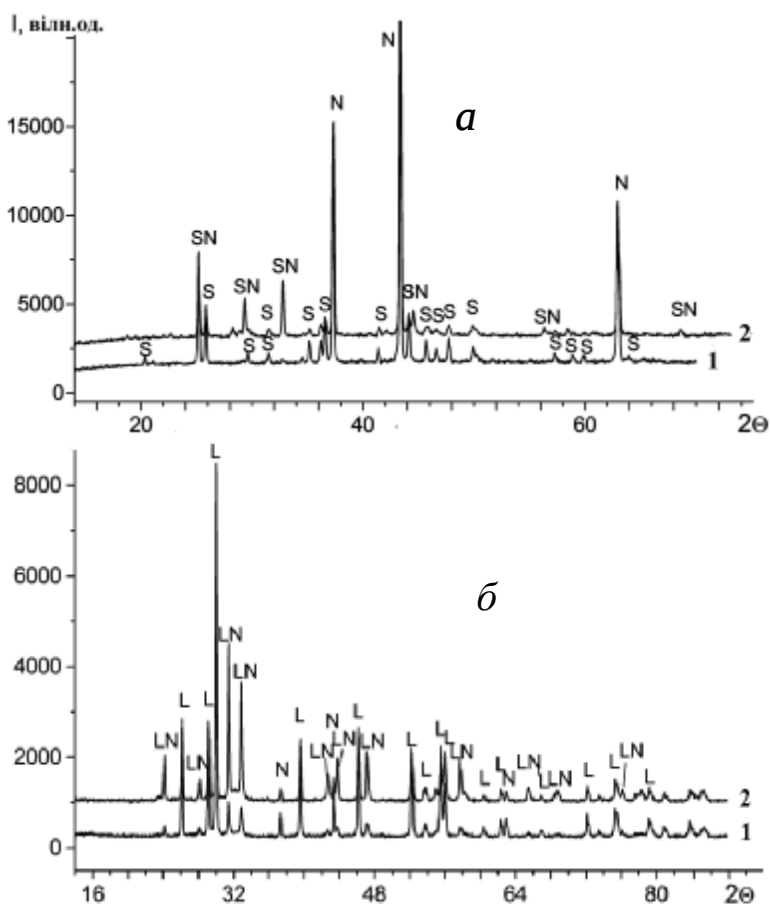
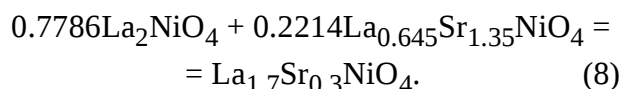
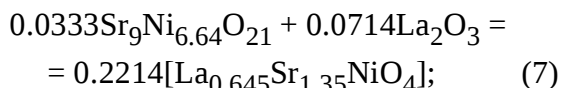
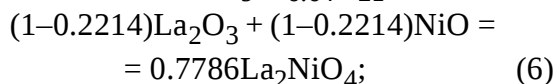
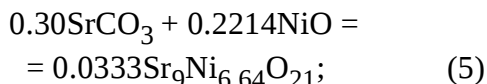


Рис. 2. Дифрактограми сумішей $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ (а), $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ (б) після термообробки 2 години при температурах 870 (1), 1000 $^\circ\text{C}$ (2). S — SrCO_3 , N — NiO , SN — $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$, L — La_2O_3 , LN — La_2NiO_4 .



З наведених реакцій та даних таблиці видно, що утворення кінцевого продукту лімітується низькою активністю La_2O_3 та NiO , в той час як проміжні сполуки La_2NiO_4 і $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ є досить активними (навіть лабільними) та відразу взаємодіють з утворенням кінцевого продукту. Тому корисним може бути попередній синтез вказаних проміжних сполук та їх використання як вихідних реагентів для синтезу $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$.

Завершальний продукт синтезу — твердий розчин $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ — з'являється в температурному діапазоні 850–900 °С (таблиця, рис. 1). Характер зміщення дифракційних максимумів свідчить, що об'єм елементарної комірки для нікелату лантану-стронцію з ростом температури синтезу спочатку зменшується і після 1100 °С збільшується. Це можна пояснити переходом до 1100 °С від складового твердого розчину La_2NiO_4 до $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, з меншим середнім катіонним радіусом підгратки лантану, а при $T > 1100$ °С — змінами кисневої нестехіометрії δ , що впливають на зростання співвідношення $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ у реальній формулі $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$. Температура утворення однофазних зразків $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ становить 1180 °С. На рис. 3 представлена дифрактограма керамічного зразка $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$, спеченого при 1380 °С протягом 5 год, що підтверджує утворення фази складного нікелату лантану-стронцію з тетрагональною просторовою групою $F4/mmm$ типу K_2NiF_4 (рис. 3, вставка), яку можна розглядати як чергування шарів перовскитної структури ABO_3 ($A = \text{La, Sr}$; $B = \text{Ni}$) із шарами АО структурного типу NaCl . В октаедрі NiO_6 О1 представляє екваторіальні атоми кисню, О2 — аксіальні. Параметри елементарної комірки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$: $a = 5.4348$ (1), $c = 12.6931$ (3) Å, $V = 374.91$ (1) Å³ узгоджуються з літературними даними [19].

Результати електронних досліджень морфології кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ наведені на рис. 4.

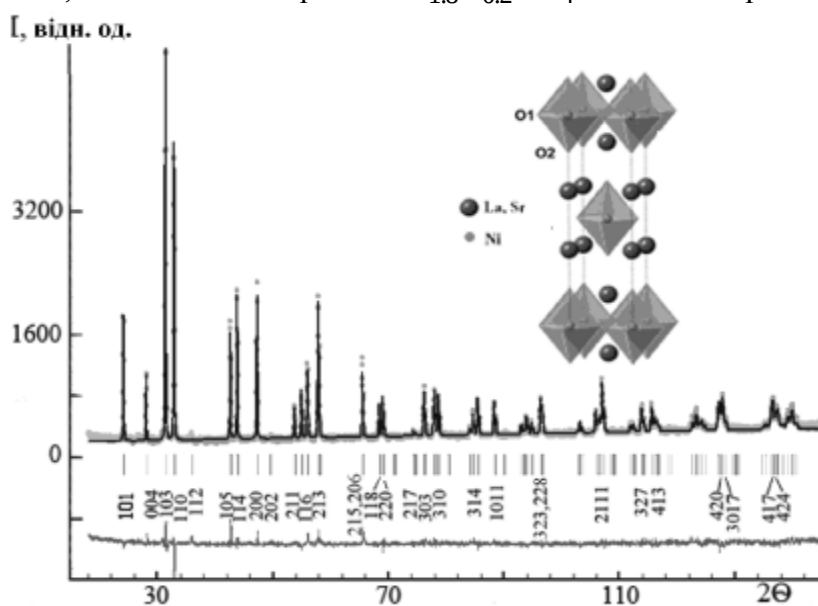


Рис. 3. Профілі експериментальної та розрахункової дифрактограми керамічного зразка $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ (1380 °С/5 год): вертикальні риски показують позиції піків, різницева крива наведена знизу. На вставці — тетрагональна просторова група $F4/mmm$ елементарної ґратки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

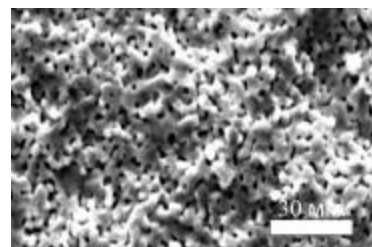


Рис. 4. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$. $T_{\text{спік}} = 1380$ °С/2 год.

Зерна в кераміці мають середній розмір 5 мкм, в той же час пори переважно закриті, з розміром 1–2 мкм. Відносні густини керамічних зразків $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$) становлять 83–92 % залежно від складу, температури та тривалості спікання.

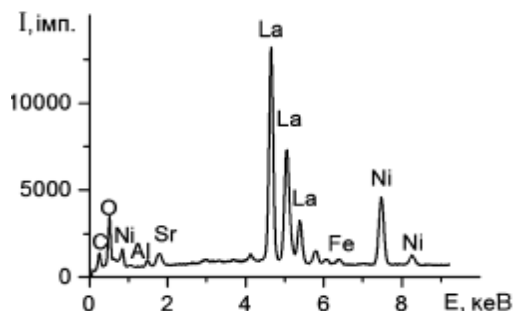


Рис. 5. EDX-спектр поверхні кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$. $T_{\text{спік}} = 1380^\circ\text{C}/2$ год.

Для дослідження хімічного складу одержаних зразків проводився EDX-аналіз поверхні кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ (рис. 5). Елементи визначались за позиціями енергетичними рівнями піків. Головними елементами кераміки були La, Sr, Ni, O, співвідношення яких корелювало із заданим елементним складом $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$. Слідові кількості Al і Fe зумовлені використанням корундових мелючих тіл на стадії гомогенізації суміші порошків та рівнем чистоти вихідних реагентів.

ВИСНОВКИ. Синтезовані однофазні порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) із структурою типу K_2NiF_4 методом твердофазних реакцій, описана послідовність хімічних реакцій утворення складних нікелатів лантану-стронцію. Оптимальним методом одержання $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ може бути попередній синтез проміжних сполук — La_2NiO_4 та $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$. За допомогою EDX-аналізу показано, що елементний склад кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ відповідає заданому. Проаналізована морфологія кераміки.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Н.В.Давиденко, О.З.Янчевский, О.И.Вьюнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Методом твердофазного синтеза получены порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$). Установлено, что образование никелата лантана-стронция является многостадийным процессом, который происходит в широком температурном интервале. Однофазный порошок $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ с тетрагональной пространственной группой $F4/mmm$ формируется при температуре 1180°C за 2 часа. Описаны различные этапы механизма формирования этих никелатов во время термообработки.

К л ю ч е в ы е с л о в а: никелаты, твердофазная реакция, многостадийный процесс.

PECULIARITIES OF $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ FORMATION DURING THE SYNTHESIS VIA SOLID-STATE REACTION

N.V.Davydenko, O.Z.Yanchevskiy, O.I.V'yunov, B.A.Reshytko, A.G.Belous

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

The aim of this work was to study phase transformations during the synthesis of lanthanum strontium nickelates, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (LSNO) by solid-state reaction technique.

Ultra-pure La_2O_3 , pure NiO and SrCO_3 were used as initial reagents. Powders $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ were synthesized at 1180°C for 2 h. Ceramics were sintered at 1380°C for 2–5 h. X-ray diffraction data were collected using a diffractometer DRON-3M with $\text{CuK}\alpha$ -radiation in a stepwise scan mode in the 2θ range from 10° to 150° . The size of crystallites was studied by means of laboratory equipment based on an SEC miniSEM SNE 4500MB, desktop scanning electron microscope equipped with EDS spectrometer EDAX Element PV6500/00 F and SC7620 'Mi-ni' Sputter Coater.

It was found that during the grinding of initial powder mixture at room temperature, La_2O_3 is completely hydrated to $\text{La}(\text{OH})_3$. Their interaction with atmospheric CO_2 leads to the formation of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ intermediates in the temperature range of 400 – 900°C . The traces of LSNO phase are observed at 900°C . To reveal the intermediates in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

($x=0.3$) formation, mixtures of $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ and $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ were heat treated at $870\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. SrCO_3 and NiO interact to $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ (ICDD card #861217), which belong to layered perovskites family of general formula $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{n+3}\text{O}_{6n+9}$ ($\text{A} = \text{Sr}$, $\text{A}' = \text{Ni}$, $n = 2$). La_2O_3 and NiO interact to La_2NiO_4 (ICDD card #80-1912). That is why $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ probably formed through $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ and La_2NiO_4 . Further $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ interact with La_2O_3 to form a labile phase $[\text{La}_{0.645}\text{Sr}_{1.35}\text{NiO}_4]$, and then with La_2NiO_4 to form final product, $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$. Thus the formation of LSNO is limited by the low activity of La_2O_3 and NiO , where as the $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ and La_2NiO_4 intermediates are sufficiently active (even labile) and immediately interact to form LSNO. Therefore, a preliminary synthesis of the above intermediates and their use as initial reagents may be useful for synthesis of LSNO by solid-state reactions techniques. EDX analysis of the LSNO ceramic showed that the main elements are La, Sr, Ni, O, whose content corresponds to the required one. The trace amounts of Al and Fe are also observed due to the use of corundum grinding bodies at the powders homogenization. The dependence of LSNO unit cell volume (V) on the synthesis temperature (T_{syn}) pass through a minimum at $1100\text{ }^\circ\text{C}$. At $T < 1100\text{ }^\circ\text{C}$, the $V(T_{\text{syn}})$ decrease can be explained by partial substitution of ions La for lower ions Sr in La_2NiO_4 with the formation of solid solution $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. At $T > 1100\text{ }^\circ\text{C}$, the $V(T_{\text{syn}})$ increase can be explained by the changes in the stoichiometric coefficient for oxygen δ (in this case formula of solid solution is $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$) and ratio $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$.

Key words: nickelate, solid state reaction, multistage process.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S. et al. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // Eur. Phys. J. ST. -2009. -**180**, № 1. -P. 61–89.
2. Liu X.Q., Liu G., Ma P.P. et al. Giant dielectric response with reduced loss in ceramics with nominal composition of $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4\text{--SiO}_2$ // J. Electroceram. -2016. -**37**, № 1–4. -P. 73–78.
3. Thongbai P., Yamwong T., Maensiri S. Microstructure and modified giant dielectric response in Ga-doped $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics // Mater. Lett. -2012. -**82**. -P. 244–247.
4. Meeporn K., Chanlek N., Thongbai P. Effects of DC bias on non-ohmic sample-electrode contact and grain boundary responses in giant-permittivity $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ceramics // RSC Advances. -2016. -**6**, № 94. -P. 91377–91385.
5. Chouket A., Optasanu V., Bidault O. et al. Dielectric relaxation and polaronic hopping in Mn-substituted LaSrNiO_4 nickelates prepared by mechanical milling method // J. Alloys Compd. -2016. -**688**. -P. 163–172.
6. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C. et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // Appl. Phys. Lett. -2009. -**94**, № 12. -P. 122903–122934.
7. Liu X. Q., Wu S. Y., Chen X.M. Enhanced giant dielectric response in Al-substituted $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_4$ ceramics // J. Alloys Compd. -2010. -**507**, № 1. -P. 230–235.
8. Кравченко Е. С., Захарчук К. В., Яремченко А. А. и др. Термическое расширение, электрическая проводимость и кислородная нестехиометрия никелатов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ как потенциальных катодных материалов ТОТЭ // Изв. Национ. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. -2016. № 4. -С. 7–15.
9. Inprasit T., Limthongkul P., Wongkasemjit S. Sol–Gel and Solid-State Synthesis and Property Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \leq 0.8$) // J. Electrochem. Soc. -2010. -**157**, № 11. -P. B1726–B1730.
10. Lee D., Lee Y.-L., Grimaud A. et al. Strontium influence on the oxygen electrocatalysis of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\delta}$ ($0.0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 1.0$) thin films // J. Materials Chem., A. -2014. -**2**. -P. 6480–6487.
11. Aguadero A., Escudero M.J., Perez M. et al. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) // Dalton Transactions. -2006. № 36. -P. 4377–4383.
12. Rivas J., Rivas-Murias B., Fondado A. et al. Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ // Appl. Phys. Lett. -2004. -**85**, № 25. -P. 6224–6226.
13. Li M., Sinclair D.C. The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics // J. Appl. Phys. -2012. -**111**, № 5. -P. 054106-1 – 054106-8.
14. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. et al. Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions // Chem. Mater. -2004. -**16**, № 3. -P. 407–417.
15. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R. et al. Thermal decomposition and electrical conductivity of $\text{M}(\text{OH})_3$ and MOOH ($\text{M} = \text{Y}$, lanthanide) // Solid State Ionics. -1985. -**17**, № 2. -P. 107–114.
16. Mendez M., Carvajal J.J., Marsal L.F. et al. Effect of the $\text{La}(\text{OH})_3$ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resul-

- ting La_2O_3 nanoparticles // J. Nanopart. Res. -2013. -15, № 3. -P. 1479-1-1479-16.
 17. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J. CRC handbook of physics and chemistry, 97th Ed. - Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2016-2017. -P. 977.
 18. Campa J., Gutierrez-Puebla E., Monge A. et al. $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$: A New Member ($n=2$) of the Perovskite-Related $\text{A}_{3n+3}\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$ Family // J. Solid State Chem. -1996. -126, № 1. -P. 27-32.
 19. Shen Y., Zhao H., Xu J. et al. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) cathode materials // Int. J. Hydrogen Energy. -2014. -39, № 2. -P. 1023-1029.
- REFERENCES
1. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S., Ebbinhaus S., Reller A., Loidl A. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *Eur. Phys. J. ST.* 2009. **180** (1): 61.
 2. Liu X.Q., Liu G., Ma P.P., Li G.J., Wu J.W., Chen X.M. Giant dielectric response with reduced loss in ceramics with nominal composition of $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4\text{-SiO}_2$. *J. Electroceram.* 2016. **37** (1-4): 73.
 3. Thongbai P., Yamwong T., Maensiri S. Microstructure and modified giant dielectric response in Ga-doped $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics. *Mater. Lett.* 2012. **82**: 244.
 4. Meeporn K., Chanlek N., Thongbai P. Effects of DC bias on non-ohmic sample-electrode contact and grain boundary responses in giant-permittivity $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ceramics. *RSC Advances.* 2016. **6** (94): 91377.
 5. Chouket A., Optasanu V., Bidault O., Cheikhrouhou A., Cheikhrouhou-Koubaa W., Khitouni M. Dielectric relaxation and polaronic hopping in Mn-substituted LaSrNiO_4 nickelates prepared by mechanical milling method. *J. Alloys Compd.* 2016. **688**: 163.
 6. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C., Pronin A.V., Brom H.B., Nugroho A.A., Diantoro M., Loidl A. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94** (12): 122903.
 7. Liu X Q., Wu S.Y., Chen X.M. Enhanced giant dielectric response in Al-substituted $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_4$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 2010. **507** (1): 230.
 8. Kravchenko E.S., Zakharchuk K.V., Yaremchenko A.A., Grins J., Svensson G., Pankov V.V., Petrova E.G. Thermal expansion, electrical conductivity and oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ nickelates as prospective SOFC cathode. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series.* 2016. (4): 7.
 9. Inprasit T., Limthongkul P., Wongkasemjit S. Sol-Gel and Solid-State Synthesis and Property Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.8$). *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157** (11): B1726.
 10. Lee D., Lee Y.-L., Grimaud A., Hong W.T., Biegalski M.D., Morgan D., Shao-Horn Y. Strontium influence on the oxygen electrocatalysis of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 1.0$) thin films. *Journal of Materials Chemistry, A.* 2014. **2**: 6480.
 11. Aguadero A., Escudero M.J., Perez M., Alonso J.A., Pomjakushin V., Daza L. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Dalton Transactions.* 2006. (36): 4377.
 12. Rivas J., Rivas-Murias B., Fondado A., Mira J., Senaris-Rodriguez M.A. Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$. *Appl. Phys. Lett.* 2004. **85** (25): 6224.
 13. Li M., Sinclair D.C. The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics. *J. Appl. Phys.* 2012. **111** (5): 054106.
 14. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O., Bohnke O., Bohnke C., Le Berre F., Fourquet J.-L. Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions. *Chem. Mater.* 2004. **16** (3): 407.
 15. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Fushimi M. Thermal decomposition and electrical conductivity of $\text{M}(\text{OH})_3$ and MOOH ($\text{M} = \text{Y}, \text{lanthanide}$). *Solid State Ionics.* 1985. **17** (2): 107.
 16. Mendez M., Carvajal J. J., Marsal L. F., Salagre P., Aguilo M., Diaz F., Formentin P., Pallares J., Cesteros Y. Effect of the $\text{La}(\text{OH})_3$ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resulting La_2O_3 nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 2013. **15** (3): 1479.
 17. Haynes W. M., Lide D.R., Bruno T.J. *CRC handbook of physics and chemistry, 97th Edition.* (Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2016-2017).
 18. Campa J., Gutierrez-Puebla E., Monge A., Rasines I., Ruiz-Valero C. $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$: A New Member ($n=2$) of the Perovskite-Related $\text{A}_{3n+3}\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$ Family. *J. Solid State Chem.* 1996. **126** (1): 27.
 19. Shen Y., Zhao H., Xu J., Zhang X., Zheng K., Swierczek K. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) cathode materials. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. **39** (2): 1023.

Надійшла 16.11.2018

УДК 544.6.018.42-16

Ю.В.Погоренко^{1*}, Р.М.Пшеничний², Т.В.Павленко¹, А.О.Омельчук¹

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ

ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ І $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40000, Україна

* e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

Встановлено, що в системі $KF-PbF_2-SnF_2$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ та $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0.1$), ізоструктурні β - $PbSnF_4$. Заміщення частини йонів плюмбуму йонами калію сприяє підвищенню електропровідності у порівнянні з β - $PbSnF_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $K_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{3.90}$. При заміщенні Sn^{2+} йонами K^+ провідність синтезованих зразків у порівнянні з $PbSnF_4$ зменшується. Характер залежності величин енергії активації від концентрації гетеровалентного замісника та її значення вказують на те, що провідність отриманих зразків забезпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору.

К л ю ч о в і с л о в а: тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, фториди плюмбуму, стануму, калію, провідність.

ВСТУП. Серед складних неорганічних фторидів, що мають перспективу використання в електрохімічних пристроях різного призначення, таких як газові сенсори, портативні джерела струму, йонселективні електроди тощо, увагу дослідників привертають фторидпровідні фази на основі фторидів плюмбуму та стануму. При введенні гетеровалентних катіонів до їх складу індивідуальні фториди (PbF_2 та SnF_2) здатні утворювати тверді розчини, за рахунок чого змінювати кількість дефектів та дислокацій у кристалічній ґратці, а значить, і електропровідність. Так, наприклад, легування β - PbF_2 фторидами лужних металів обумовлює утворення твердих розчинів зі структурою флюориту, що характеризуються високою йонною провідністю ($\sigma = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ См/см) вже при кімнатній температурі [1, 2]. Зокрема, твердий розчин $Pb_{0.94}K_{0.06}F_{1.94}$ при 300 К характеризується значенням провідності порядку $5.0 \cdot 10^{-3}$ См/см, тоді як для вихідного PbF_2 воно становить $1.8 \cdot 10^{-8}$ См/см [3].

Із фторидів на основі SnF_2 особливе зна-

чення має плюмбум тетрафторостанат (II), що утворюється в бінарній системі PbF_2-SnF_2 при співвідношенні вихідних компонентів 1:1. Елементарну комірку $PbSnF_4$ можна розглядати як тетрагональне викривлення флюоритової комірки [4]. $PbSnF_4$ — гетероструктура, що утворюється при розміщенні тетрамерів Sn_4F_8 у флюоритовій підґратці β - PbF_2 . Шарова структура $PbSnF_4$ передбачає анізотропію електропровідності, значення якої вже при кімнатній температурі сягає $3 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Досить ретельно досліджено вплив на провідність $PbSnF_4$ заміщення частини катіонів плюмбуму тривалентними катіонами металів [5]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 % мол. йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) у структурі $PbSnF_4$ електропровідність твердих розчинів, які при цьому утворюються, значно вища у порівнянні з вихідним $PbSnF_4$. Максимальну провідність мають зразки, що містять 10.0–15.0 % мол. LnF_3 [6, 7].

Недостатньо досліджено вплив заміщення

© Ю.В.Погоренко, Р.М.Пшеничний, Т.В.Павленко, А.О.Омельчук, 2018

йонів плюмбуму або стануму в структурі PbSnF_4 йонами одновалентних елементів. Тому з метою пошуку нових фторид-провідних матеріалів було синтезовано тверді розчини гетеровалентного заміщення $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ та $\text{K}_x\text{Pb-Sn}_{1-x}\text{F}_{4-x}$ зі структурою PbSnF_4 та досліджено їх електропровідні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Полікристалічні зразки для досліджень отримували методом сплавлення KNH_2 , PbF_2 та SnF_2 у температурному інтервалі 773–823 К в атмосфері аргону. Попередньо просушені і подрібнені PbF_2 та SnF_2 сплавливали в платиновому тиглі в атмосфері аргону при 773 К, витримували при цій температурі протягом 15 хвилин і охолоджували в режимі вимкненої печі.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Дифрактограми ідентифікували згідно з базою даних JCPDS. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм Match та UnitCell [8].

Електропровідні властивості синтезованих зразків фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу, із застосуванням двохелектродної схеми, за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатору FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-1} – 10^6 Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ). Використовували пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2.0–3.0 мм. Струмопідводами до зразків слугували гладкі поліровані платинові пластини. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298–773 К після термостатування в режимі охолодження.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням $\sigma = l/s \cdot R$, де l — товщина циліндричного зразка; s — площа контакту; R — активний опір.

Методом РФА встановлено, що отримані зразки твердих розчинів $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) та $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$) утворюють кристалічну ґратку тетрагональної сингонії, ізоструктурну β - $PbSnF_4$ (рис. 1).

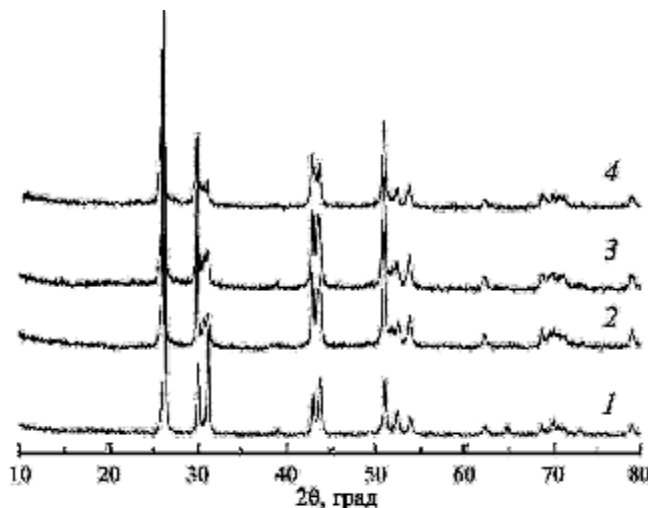


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих твердих розчинів $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_4$ і вихідного PbSnF_4 : 1 — PbSnF_4 ; 2 — $\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_4$; 3 — $\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_4$; 4 — $\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{SnF}_4$.

Заміщення невеликої кількості йонів Pb^{2+} йонами K^+ сприяє зменшенню параметру a елементарної комірки від 5.969 до 5.9613 Å. Подальше збільшення вмісту йонів K^+ у структурі вихідного PbSnF_4 приводить до поступового зростання параметру a та об'єму елементарної комірки, а значення параметру c при цьому зменшуються. Залежність розрахованих за результатами РФА параметрів елементарної комірки синтезованих зразків від концентрації гетеровалентного замісника узгоджується з правилом Вегарда (табл. 1). При заміщенні невеликої кількості йонів Pb^{2+} йонами K^+ параметр a зменшується, а параметр c збільшується. При заміщенні більшої кількості йонів Pb^{2+} йонами K^+ параметр a збільшується, а параметр c зменшується.

Т а б л и ц я 1

Параметри комірок кристалічних ґраток твердих розчинів $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$, $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$ і вихідного $PbSnF_4$

Зразок	a , Å	V , Å ³
PbSnF ₄	5.9690	1834.89
K _{0.03} Pb _{0.97} SnF _{3.97}	5.9613	1837.06
K _{0.05} Pb _{0.95} SnF _{3.95}	5.9660	1837.27
K _{0.07} Pb _{0.93} SnF _{3.93}	5.9671	1833.81
K _{0.1} Pb _{0.9} SnF _{3.9}	5.9675	1834.59
K _{0.03} PbSn _{0.97} F _{3.97}	5.9679	1838.72
K _{0.05} PbSn _{0.95} F _{3.95}	5.9683	1834.57
K _{0.07} PbSn _{0.93} F _{3.93}	5.9690	1830.43

ликої кількості Sn^{2+} (до 3 % мол.) параметр комірки a набуває значення $5.9675 \text{ \AA}$, а з подальшим збільшенням вмісту K^+ параметр досягає значень, характерних для вихідного фториду PbSnF_4 ($5.969 \text{ \AA}$). Проте на відміну від попередньої системи, зі збільшенням вмісту йонів K^+ об'єм елементарної комірки синтезованих твердих розчинів зменшується.

На рис. 2 представлена типова залежність комплексної провідності полікристалічних зразків $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$. При низьких температурах та високих частотах годограф імпедансу представлений деформованою дугою, а при низьких частотах трансформується в лінійну залежність. Такий характер залежності притаманний більшості твердих йонпровідних електродів, зокрема і чистому PbSnF_4 [9].

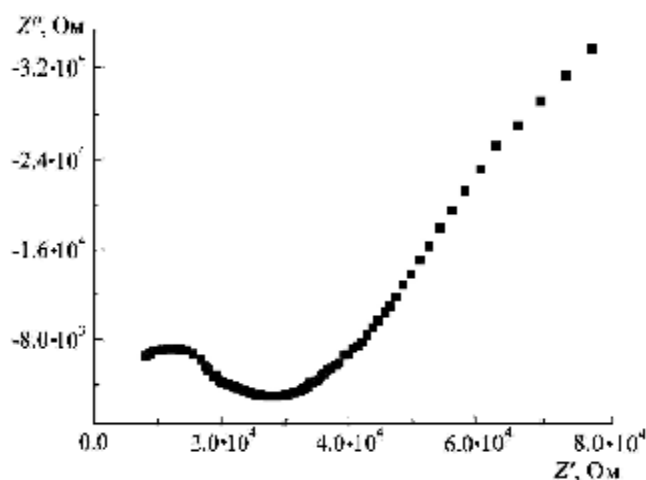


Рис. 2. Типова імпедансна діаграма твердих розчинів $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ та $\text{K}_x\text{PbSn}_{1-x}\text{F}_{4-x}$ на прикладі твердого розчину $\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$ при 293 К в координатах Найквіста.

На температурних залежностях провідності кожного зразка, у тому числі і $\beta\text{-PbSnF}_4$, у температурному інтервалі 435–475 К реєструється злом, характерний для переважної більшості твердих електродів з флюоритовою і антифлюоритовою структурами (рис. 3) [10]. Вважають [11, 12], що його наявність обумовлена структурними змінами твердого електроду, які виникають за рахунок температурної активності коливань вузлових йонів кристалічної ґратки. Завдяки цьому збільшується кількість до-

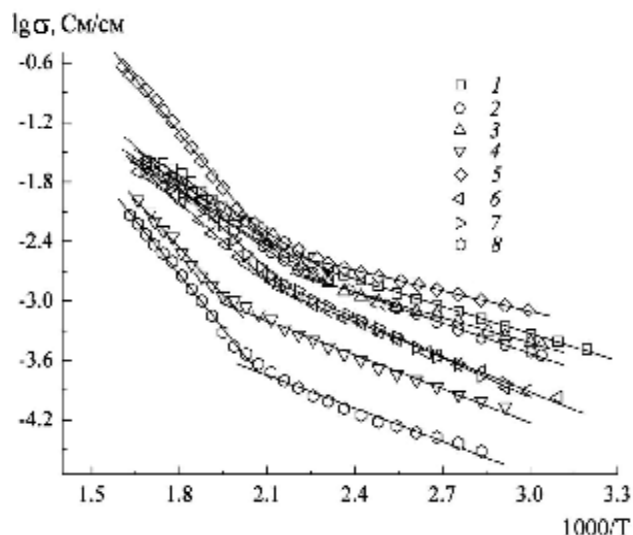


Рис. 3. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ та $\text{K}_x\text{PbSn}_{1-x}\text{F}_{4-x}$:

- 1 — PbSnF_4 ; 2 — $\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_{3.97}$;
- 3 — $\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$; 4 — $\text{K}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{SnF}_{3.93}$;
- 5 — $\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{SnF}_{3.9}$; 6 — $\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{F}_{3.97}$;
- 7 — $\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{F}_{3.95}$; 8 — $\text{K}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{F}_{3.93}$.

даткових каналів провідності між місцями локалізації рухливих аніонів фтору та вільними вакансіями. При певній температурі (T_K) практично всі рухомі йони фтору набувають енергії, достатньої для подолання енергетичного бар'єру, що розділяє місця їх локалізації, при цьому внаслідок теплових коливань катіонів Pb^{2+} та Sn^{2+} з'являються додаткові канали провідності ("gate model") [13, 14].

Аналіз отриманих результатів показав (рис. 3, табл. 2), що в інтервалі температур 300–573 К залежності провідності синтезованих фторидпровідних фаз від температури задовільно апроксимуються в координатах $\lg \sigma T - 1/T$ ламаною, що має злом в інтервалі температур 435–475 К. Незначне заміщення (3.0–5.0 % мол.) йонів Pb^{2+} на K^+ практично не впливає на провідність синтезованих фаз. При заміщенні понад 7.0 % мол. плумбуму у високотемпературній області вона вища у порівнянні з провідністю PbSnF_4 ($\sigma = 0.13 \text{ См/см}$ для твердого розчину та 0.018 См/см для вихідного PbSnF_4), а при $T < 423 \text{ К}$ практично однакова з нею. При цьому в усіх випадках при

введенні йонів лужного металу енергія активації йонної провідності у високотемпературній області зростає, а в низькотемпературній зменшується порівняно з вихідним $PbSnF_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $K_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{3.90}$. У випадку заміщення Sn^{2+} на K^+ провідність усіх синтезованих зразків у порівнянні з $PbSnF_4$ зменшується.

Т а б л и ц я 2

Параметри електропровідності твердих розчинів $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ та $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$

Зразок	E_a , eВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
$PbSnF_4$	0.36	4.19	$9.02 \cdot 10^{-4}$	373
	0.20	2.27	$1.88 \cdot 10^{-2}$	573
$K_{0.03}Pb_{0.97}SnF_{3.97}$	0.23	5.65	$6.09 \cdot 10^{-4}$	373
$K_{0.05}Pb_{0.95}SnF_{3.95}$	0.41	10.46	$1.67 \cdot 10^{-2}$	573
	0.19	4.74	$7.35 \cdot 10^{-4}$	373
$K_{0.07}Pb_{0.93}SnF_{3.93}$	0.38	10.01	$1.76 \cdot 10^{-2}$	573
	0.26	5.29	$1.37 \cdot 10^{-4}$	373
$K_{0.1}Pb_{0.9}SnF_{3.9}$	0.73	15.99	$5.32 \cdot 10^{-2}$	573
	0.17	4.59	$1.30 \cdot 10^{-3}$	373
$K_{0.03}PbSn_{0.97}F_{3.97}$	0.76	19.31	$7.95 \cdot 10^{-2}$	573
	0.24	5.29	$2.82 \cdot 10^{-4}$	373
$K_{0.05}PbSn_{0.95}F_{3.95}$	0.53	12.65	$1.32 \cdot 10^{-2}$	573
	0.31	7.38	$2.73 \cdot 10^{-4}$	373

ВИСНОВКИ. При заміщенні частини йонів плумбуму або стануму йонами калію у структурі β - $PbSnF_4$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ та $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$, де x знаходиться в інтервалі $0 < x \leq 0.1$, при цьому вихідна структура тетрафлуоростанату плумбуму не змінюється. При введенні йонів K^+ об'єм елементарної комірки у випадку заміщення йонів Pb^{2+} збільшується, а при заміщенні йонів Sn^{2+} зменшується, в той час як зміна параметру a є подібною: невелика кількість йонів K^+ (до 3 % мол.) при-

зводить до зменшення його значення порівняно з вихідним β - $PbSnF_4$ (5.9613 Å), а при подальшому збільшенні їх концентрації параметр досягає значень, притаманних вихідному фториду $PbSnF_4$ (5.969 Å).

Симбатно з цим змінюється електропровідність отриманих зразків. Незначне заміщення (3.0–5.0 % мол.) йонів Pb^{2+} на K^+ практично не впливає на провідність синтезованих фаз. При заміщенні понад 7.0 % мол. плумбуму фторид-іонна провідність у високотемпературній області вища у порівнянні з провідністю $PbSnF_4$, а при $T < 423$ К має приблизно такі ж самі значення. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $K_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{3.90}$. При заміщенні Sn^{2+} на K^+ у всіх випадках провідність синтезованих зразків у порівнянні з $PbSnF_4$ зменшується.

Отримані результати дають підстави вважати, що електропровідність синтезованих сполук забезпечують міжвузлові аніони фтору.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ И $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$

Ю.В.Погоренко^{1*}, Р.Н.Пшеничный², Т.В.Павленко¹, А.А.Омельчук¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
² Сумской государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40000, Украина
 * e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

Установлено, что в системе $KF-PbF_2-SnF_2$ образуются твердые растворы гетеровалентного замещения $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ и $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0.1$), изоструктурные β - $PbSnF_4$. Замещение части ионов свинца ионами калия способствует повышению электропроводности по сравнению с β - $PbSnF_4$. Самую высокую проводимость и наименьшую энергию активации проводимости в высокотемпературной области имеет образец состава $K_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{3.90}$. При замещении Sn^{2+} ионами K^+ проводимость синтезированных образцов по сравнению с $PbSnF_4$ уменьшается. Характер зависимости величин энергии активации от концентрации гетеровалентного заместителя и ее значения указывают на то, что проводимость полученных

образцов обеспечивают высокоподвижные межузловые анионы фтора.

К л ю ч е в ы е с л о в а: твердые фторидпроводящие электролиты, гетеровалентное замещение, фториды свинца, олова, калия, проводимость.

SYNTHESIS AND CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS THE $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ AND $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$

Yu.V.Pohorenko¹, R.M.Pshenychnyi², T.V.Pavlenko¹, A.O.Omel'chuk¹

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Sumy State University, 2 Rimsky-Korsakov Str., Sumy, 40000, Ukraine

* e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

Solid solutions of heterovalent substitution of $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ and $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0.1$) are formed when parts of lead and tin ions are replaced by potassium ions in the structure of β -PbSnF₄. Original structure of β -PbSnF₄ doesn't change. Volume of the unit cell increase, when potassium ions are included in it and replace lead ions, and decrease when tin ions are replaced. The change in the parameter a occurs as follows: a small amount of potassium ions (up to 3 % mol.) cause decreasing of a value in comparison with the original β -PbSnF₄ (5.9613 Å); with subsequent increasing of K^+ concentration the parameter a reaches the values that is same to the original PbSnF₄ (5.969 Å).

The conductivity of obtained samples changes similarly. Small substitution (3.0–5.0 % mol.) of lead and tin ions affects very slightly on the conductivity of phases that have been synthesized. Fluoride ion conductivity in the range of high temperatures is higher in comparison to conductivity of PbSnF₄. And in the range below 423 K it has nearly the same values. The highest conductivity and the lowest activation energy in the high-temperature range has a sample of $K_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{3.90}$. When Sn^{2+} is substituted by K^+ the conductivity of the synthesized samples decrease in comparison with PbSnF₄. The nature of the dependence of the activation energy from concentration of the heterovalent substituent and its value indicate that the conductivity of the obtained samples is provided by highly mobile interstitial anions of fluorine.

K e y w o r d s: solid fluoride-conducting electrolytes, heterovalent substitution, lead, tin, and potassium fluorides, conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мури́н И.В. Суперионные проводники. Аномально высокая ионная проводимость в неорганических фторидах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1984. -№ 1. -С. 53–61.
2. Сорокин Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Неорган. материалы. -1997. -33, № 1. -С.5–16.
3. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview // Solid State Ionics. -2013. -239. -P. 41–49.
4. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF₂ // Неорган. материалы. -2004. -40, № 9. -С. 1128–1136.
5. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal PbSiF₄ substituted by aliovalent cations Zr⁴⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ and Na⁺ // Solid State Ionics. -1992. -51. -P. 53.
6. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.Н., Омельчук А.А., Трачевский В.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы (1-х)PbF₂-хYF₃-SnF₂ // Электрохимия. -2016. -52, № 4. -С. 427–437.
7. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.М., Омельчук А.О., Трачевский В.В. Синтез та провідні властивості твердих розчинів Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd) // Укр. хим. журн. -2016. -82, № 11. -С. 33–43.
8. The Collaborative Computational Projects (CCPs). Электронный доступ: <http://www.ccp14.ac.uk>
9. Вакуленко А.М., Укше Е.А. Электропроводность твердого электролита PbSnF₄ // Электрохимия. -1992. -28, № 9. -С. 1257–1264.
10. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств. Обзор // Кристаллография. -2007. -52, № 5. -С. 870–892.
11. Almond D.P., West A.R. The activation entropy for transport in ionic conductors // Solid State Ionics. -1983. -№ 9–10. -P. 277.
12. Yoshikado Sh., Ito Y., Reau J.M. Fluoride ion conduction in Pb_{1-x}Sn_xF₂ solid solution system // Ibid. -2002. -№ 154–155. -P. 503–509.
13. Ghosh A., Sural M. A new scaling property of fluoride glasses: Concentration and temperature independence of the conductivity spectra // Europhys. Lett. -1999. -47, № 6. -P. 688–693.
14. Ghosh A., Pan A. Scaling of the Conductivity Spectra in Ionic Glasses: Dependence on the Structure // Physical Review Letters. -2000. -84, № 10. -P. 2188–2190.

REFERENCES

1. Murin I.V. Superionic conductors. Anomaly highly ionic conductivity in inorganic fluorides // *Russian Chemical Bulletin*. 1984. (1): 53.
2. Sorokin N.I., Fedorov P.P. Superionic materials based on lead fluoride. // *Inorganic Materials*. 1997. **33** (1): 1.
3. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013. **239**: 41.
4. Sorokin N.I. SnF_2 -based solid electrolytes. *Inorganic Materials*. 2004. **40**: 989.
5. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal $PbSiF_4$ substituted by aliovalent cations Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} and Na^+ . *Solid State Ionics*. 1992. **51**: 53.
6. Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omel'chuk A.A., Trachevskii V.V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. **52** (4): 374.
7. Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omel'chuk A.A., Trachevskii V.V. Synthesis and conductivity of solid solutions $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln - La, Ce, Nd, Sm, Gd$). *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. **82** (11): 33.
8. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*. Электронный доступ: <http://www.ccp14.ac.uk>
9. Vakulenko A.M., Ukshe E.A. Conductivity of solid electrolytes $PbSnF_4$. *Russian Journal of Electrochemistry*. 1992. **28** (9): 1257.
10. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric Fluorides – Solid Electrolytes for Electrochemical Devices: A Review. *Crystallography Reports*. 2007. **52** (5): 842.
11. Almond D.P., West A.R. The activation entropy for transport in ionic conductors. *Solid State Ionics*. 1983. (9–10): 277.
12. Yoshikado Sh., Ito Y., Reau J.M. Fluoride ion conduction in $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ solid solution system. *Solid State Ionics*. 2002. (154–155): 503.
13. Ghosh A., Sural M. A new scaling property of fluoride glasses: Concentration and temperature independence of the conductivity spectra. *Europhys. Lett*. 1999. **47** (6): 688.
14. Ghosh A., Pan A. Scaling of the Conductivity Spectra in Ionic Glasses: Dependence on the Structure. *Physical Review Letters*. 2000. **84** (10): 2188.

Надійшла 09.11.2018

УДК 548.73+546'1'661

А.Гагор¹, Б.Д.Белан^{2*}, М.Б.Маняко², Р.Є.Гладишевський²

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ОКСИДУ Eu_3O_4

¹ Інститут низьких температур і структурних досліджень Польської академії наук, п.с. 1410, 50-950, Вроцлав 2, Польща

² Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

* e-mail: bohdanabelan@gmail.com

З використанням дифрактометра KM4 CCD (проміння MoK_α) проведено повне рентгеноструктурне дослідження монокристалу Eu_3O_4 , символ Пірсона *oP28*, просторова група *Pnma*, $a = 10.081(2)$, $b = 3.4944(7)$, $c = 12.047(3)$ Å, $V = 424.3(3)$ Å³, $Z = 4$, $R(\text{sig}) = 0.0025$, $R(F) = 0.0284$, $R_w = 0.0288$. В Європію (II,III) оксиді, Eu_3O_4 , атоми Європію перебувають у двох різних валентних станах: іони Європію (+2) знаходяться в центрах тригональних призм з двома додатковими атомами, іони Європію (+3) — у центрах деформованих октаєдрів.

Ключові слова: Європію (II,III) оксид Eu_3O_4 , кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз.

ВСТУП. Згідно з роботами [1, 2] у системі $\text{Eu}-\text{O}$ існують три оксиди: EuO (структурний тип NaCl , просторова група *Fm-3m*, символ Пірсона *cF8*, $a = 5.145(3)$ Å), Eu_2O_3 : низькотемпературна (структурний тип Mn_2O_3 , просторова група *Ia-3m*, символ Пірсона *cI80*, $a = 10.866$ Å) та високотемпературна модифікації (структурний тип Sm_2O_3 , просторова група *C2/m*, символ Пірсона *mC30*, $a = 14.105(2)$, $b = 3.6021(1)$, $c = 8.8080(2)$ Å, $\beta = 100.04(1)^\circ$) та Eu_3O_4 (структурний тип Eu_3O_4 , просторова група *Pnma*, символ Пірсона *oP28*, $a = 10.085(2)$, $b = 3.502(1)$, $c = 12.054(2)$ Å). Європію (II,III) оксид, Eu_3O_4 , утворюється конгруентно при температурі 2000 °C (рис. 1).

Вперше про існування Європію (II,III) оксиду, Eu_3O_4 , повідомляється в роботі [3]. Кристали для дослідження структури Eu_3O_4 були отримані [4] кількома методами. Перший, коли Eu_3O_4 утворився випадково як гранульований чорний шар (приблизно один міліметр товщиною) навколо ядра з Eu_2O_3 , який був пресований під тиском 3.5 кг·см⁻³ при температурі 1700 °C у графітовій формі. Монокристали, відділені від цього шару, використані для аналізу структури. Інший метод полягає у нагріванні Eu_2O_3 або $\text{Eu}(\text{OH})_3$ в атмосфері водню

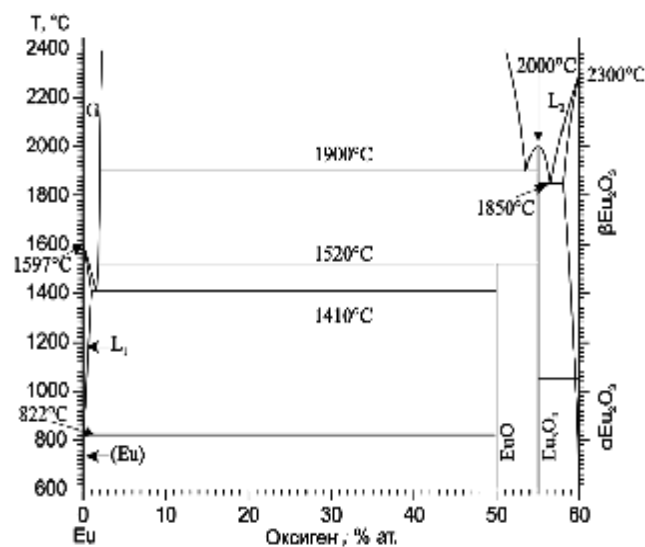
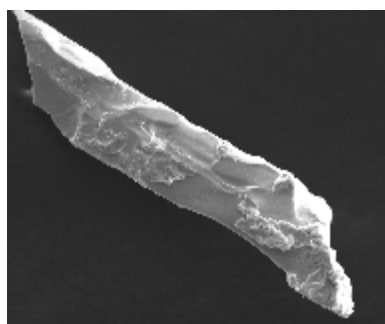
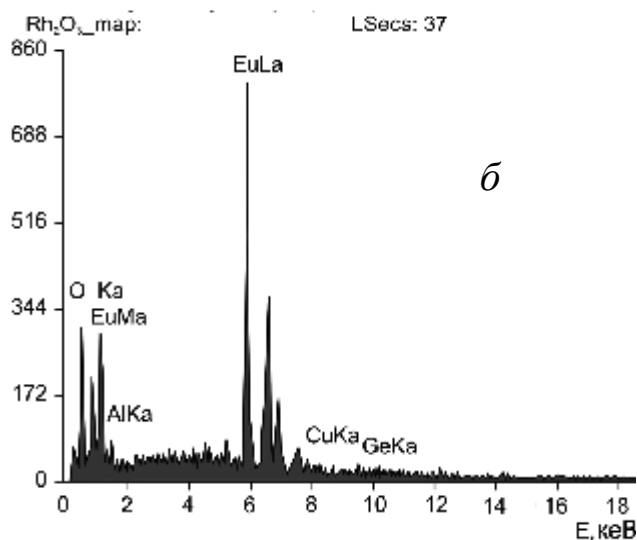


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Eu}-\text{O}$ [1].

при 1650 °C, дає масивні полікристалічні чорні шматки Eu_3O_4 , в яких є монокристалічні фрагменти темно-червоного кольору. Вивчення кристалів фотометодом вказало на приналежність структури синтезованого оксиду до ромбічної сингонії. Повне дослідження структури монокристалу Eu_3O_4 (власний структурний тип, *oP28*, *Pnma*, $a = 10.085$, $b = 3.502$, $c = 12.054$ Å, стан-



а



б

Рис. 2. Монокристал Eu_3O_4 (а) та результати його EDAX-аналізу (б).

дартизовані дані [5]) проведено автором роботи [4] з використанням фотометоду Вейсенберга [6] (мідне випромінювання). Параметри комірки добре узгоджуються з попередньо визначеними [3] ($a = 10.094(3)$, $b = 12.068(3)$, $c = 3.500(1)$ Å).

Мета нашої роботи — встановлення кристалічної структури європію (II,III) оксиду, Eu_3O_4 , монокристали якого утворилися шляхом окиснення європійвмісного сплаву, з використанням сучасного обладнання.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для дослідження взаємодії компонентів у потрібній системі $\text{Eu}-\text{Cu}-\text{Ge}$ [7] синтезовані сплави методом електродугової плавки в атмосфері очищеного аргону та гомогенізовані при 400 °C упродовж двох тижнів. З метою пошуку монокристалів для визначення кристалічної структури сполуки $\text{Eu}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Ge}_{20}$ з невідомою структурою відібрані кристали голкоподібної форми темного кольору, придатні для рентгеноструктурного дослідження (рис. 2, а). EDAX-аналіз показав лише присутність Eu та O (рис. 2, б) у цьому кристалі. Оскільки кристали європію оксиду утворилися іншим способом, ніж описано раніше, нами було вирішено повністю визначити його кристалічну структуру.

Перший етап рентгеноструктурного аналізу монокристалу (камера РКВ-86, проміння MoK , методи Лауе, обертання) вказав на приналежність його структури до ромбічної сингонії ($T_1 \approx 12.12$, $T_2 \approx 3.49$ Å). Масив експериментальних даних для подальшого дослідження отримано на дифрактометрі КМ4 CCD (проміння MoK). Структуру кристалу вирішено за

Таблиця 1

Експериментальні умови зйомки та результати дослідження кристалічної структури сполуки Eu_3O_4

Параметри	Кристалохімічні дані
Формула	Eu_3O_4
Тип структури	Eu_3O_4
Символ Пірсона	<i>oP28</i>
Просторова група	<i>Pnma</i>
Комірка: a , b , c , Å	10.081(2), 3.4944(7), 12.047(3)
Об'єм комірки V , Å ³	424.3(3)
Кількість формульних одиниць Z	4
Розрахована густина D_X , г/см ³	8.136(6)
Коефіцієнт адсорбції, см ⁻¹	440.09
Випромінювання і довжина хвилі	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Уточнення	$F(hkl)$
$2\theta_{\text{макс}}$ (°) і $\sin T/l$ (макс)	58.65; 0.692
Загальна кількість відбиттів	3628
Кількість незалежних відбиттів	512
Фактори достовірності	0.0025, 0.0284,
$R(\text{sig})$, R , R_w	0.0288
S по F^2	0,940

допомогою програми WinCSD [8]. Кристалохімічні характеристики сполуки Eu_3O_4 та деталі експерименту подано в табл. 1, координати, ізотропні та анізотропні параметри зміщення атомів — у табл. 2, 3. У табл. 4 наведе-

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Eu_3O_4 (ПСТ – 4 с; $y = 1/4$)

Атом	x	z	$B_{\text{is/екв}}, \text{\AA}^2$
Eu1	0.07175(6)	0.38570(6)	0.46(1)*
Eu2	0.25210(8)	0.64760(6)	0.68(1)*
Eu3	0.58668(7)	0.61029(6)	0.52(1)*
O1	0.0709(9)	0.0799(9)	0.66(15)
O2	0.2843(10)	0.3169(8)	0.74(15)
O3	0.3657(10)	0.0163(8)	0.51(15)
O4	0.4949(10)	0.7852(9)	0.9(2)*

* $B(\text{eq}) = 4/3[B_{11}a^2a^2 + \dots 2B_{23}b^*c^*b\cos(\alpha)]$.

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Eu_3O_4 *

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{13}
	$\text{\AA}^2$			
Eu1	0.44(2)	0.44(2)	0.51(2)	0.04(1)
Eu2	0.67(2)	0.76(2)	0.61(2)	0.11(2)
Eu3	0.63(2)	0.48(2)	0.44(2)	-0.09(2)
O1	0.6(3)	0.8(3)	0.7(2)	0.1(2)
O2	0.9(3)	0.6(3)	0.7(3)	-0.2(2)
O3	0.6(3)	0.4(3)	0.5(2)	-0.2(2)
O4	1.6(3)	0.7(3)	0.5(3)	-0.3(2)

* B_{12} і B_{23} дорівнюють нулю.

но міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів, розраховані за допомогою програми DIAMOND [9]. Структуру сполуки Eu_3O_4 та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3.

Координаційними многогранниками атомів Європію є тригональна призма з двома додатковими атомами та деформовані октаедри. Атоми кисню знаходяться у центрах п'ятивершинників. Аналіз міжатомних віддалей показав, що в сполуці Eu_3O_4 атоми Європію знаходяться у валентних станах II і III. У координаційному многограннику Eu2 відстані Eu—O суттєво більші за такі ж у координацій-

Таблиця 4

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки Eu_3O_4

Атоми (КЧ)	$\delta, \text{\AA}$	Атоми (КЧ)	$\delta, \text{\AA}$
Eu1 (6)	2 O4 2.229(7) 1 O2 2.297(4) 1 O3 2.39(1) 2 O3 2.434(7)	O1 (5)	1 Eu3 2.23(1) 2 Eu3 2.39(6) 2 Eu2 2.627(7)
Eu2 (8)	2 O1 2.627(7) 2 O3 2.639(7) 2 O2 2.711(7) 1 O4 2.72(1) 1 O4 2.96(1)	O2 (5)	1 Eu1 2.297(4) 2 Eu3 2.348(4) 2 Eu2 2.711(7)
Eu3 (6)	1 O1 2.23(1) 1 O4 2.30(1) 2 O2 2.348(4) 2 O1 2.390(6)	O3 (5)	1 Eu1 2.39(1) 2 Eu1 2.434(7) 2 Eu2 2.639(7)
		O4 (5)	2 Eu1 2.229(7) 1 Eu3 2.30(1) 1 Eu2 2.72(1) 1 Eu2 2.96(1)

них сферах атомів Eu1 і Eu3 (табл. 4) ($r_{\text{Eu}(2+)} = 1.12$, $r_{\text{Eu}(3+)} = 0.98 \text{\AA}$ [10]). Можна також констатувати, що співвідношення найкоротших віддалей Eu(II)—O до Eu(III)—O $2.627/2.229 = 1.179$ в цілому корелює зі співвідношенням іонних розмірів Eu^{2+} до $\text{Eu}^{3+} = 1.12/0.98 = 1.143$. У роботах [3, 4] зазначалося, що структура Європію(II,III) оксиду, Eu_3O_4 , подібна до структури сполуки CaFe_2O_4 [11], тому було припущено, що двоцвалентний Європій займає позицію двоцвалентного катіона кальцію, а трьохвалентний Європій — позиції катіонів трьох-

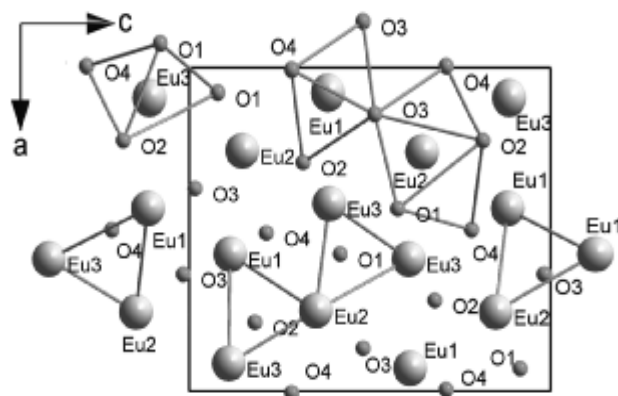


Рис. 3. Структура сполуки Eu_3O_4 (проекція на площину ac) та координаційні многогранники атомів.

валентного заліза. Це підтвердилося при подальшому дослідженні [4]. Результати нашої роботи, отримані на сучасному обладнанні, співпадають з таким розподілом атомів Європію по правильних системах точок просторової групи $Pnma$.

Таким чином, встановлено, що структура монокристалів, які утворилися в Європійвмісному сплаві, належить до структурного типу Eu_3O_4 . Утворення монокристалів Європію (II,III) оксиду, ймовірно, можна пояснити каталізуючим впливом мікродомішок германію чи міді.

ВИСНОВКИ. Проведено повне рентгеноструктурне дослідження монокристалу Eu_3O_4 , відібраного з Європійвмісного сплаву: структурний тип Eu_3O_4 , символ Пірсона $oP28$, просторова група $Pnma$, $a = 10.081(2)$, $b = 3.4944(7)$, $c = 12.047(3)$ Å, $V = 424.3(3)$ Å³, $Z = 4$, $R(\text{sig}) = 0.0025$, $R = 0.0284$, $R_w = 0.0288$. В Європію (II, III) оксиді, Eu_3O_4 , атоми Європію перебувають у двох різних валентних станах: іони Європію (+2) знаходяться в центрах тригональних призм з двома додатковими атомами, іони Європію (+3) — у центрах деформованих октаєдрів. Утворення монокристалів оксиду Європію(II, III), ймовірно, можна пояснити каталізуючим впливом мікродомішок германію чи міді.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА Eu_3O_4

А.Гагор¹, Б.Д.Белан^{2*}, Н.Б.Маняко², Р.Е. Гладышевский²

¹ Інститут низких температур и структурных исследований Польской академии наук, п.я. 1410, 50-950, Вроцлав 2, Польша

² Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирилла і Мефодія, 6, Львов, 79005, Україна

* e-mail: bohdanabelan@gmail.com

С использованием дифрактометра KM4 CCD (излучение MoK_α) проведено полное рентгеноструктурное исследование монокристалла Eu_3O_4 , символ Пірсона $oP28$, пространственная группа $Pnma$, $a = 10.081(2)$, $b = 3.4944(7)$, $c = 12.047(3)$ Å, $V = 424.3(3)$ Å³, $Z = 4$, $R(\text{sig}) = 0.0025$, $R(F) = 0.0284$, $R_w = 0.0288$. В Европий(II,III) оксиде, Eu_3O_4 , атомы Европия находятся в двух разных валентных состояниях: координационная сфера ионов Европия (+2) — тригональная призма с двумя допол-

нительными атомами, а ионов европия (+3) — деформированные октаэдры.

К л ю ч е в ы е с л о в а: Европия (II,III) оксид Eu_3O_4 , кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE Eu_3O_4 OXIDE

A.Gagor¹, B.D.Belan^{2*}, M.B.Manyako², R.E.Gladyshevskii²

¹ Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950, Wroclaw 2, Poland

² Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla i Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

* e-mail: bohdanabelan@gmail.com

A complete study of the single crystal Eu_3O_4 structure was carried out by Rau R.C. in 1966. According to Rau R.C. the crystals for study were prepared by several methods. The first preparation method occurred accidentally when Eu_3O_4 was formed as a granular black layer surrounding a core of Eu_2O_3 which had been hot-pressed in a graphite die at 1700 °C. Single-crystal fragments chipped from this layer were used for the structure analysis. In addition, another method for producing Eu_3O_4 oxide was developed consisting of hydrogen reduction. This method involves heating Eu_2O_3 or $\text{Eu}(\text{OH})_3$ in hydrogen atmosphere at high-temperature.

The present work reports an investigation of the crystal structure of Eu_3O_4 compound which have been formed in europium alloy during the investigation of the phase equilibria in the Eu—Cu—Ge ternary system. Alloys were prepared in an arc furnace (water-cooled copper hearth, tungsten electrode, argon atmosphere) and annealed in quartz ampoules under vacuum for two weeks at 400 °C.

The needle-shaped dark-colored crystals suitable for X-ray diffraction studies were selected in order to search the single crystals for determining the crystal structure of an $\text{Eu}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Ge}_{20}$ compound with an unknown structure. The EDAX analysis showed only the presence of Eu and O in this crystal. It was decided completely determine its crystalline structure using modern equipment, because the crystals of europium oxide were formed in a different manner than previously described.

The crystal structure of Eu_3O_4 was determined from X-ray single crystal diffraction data collected on a KM4 CCD diffractometer (MoK_α radiation), the structure of the crystal is solved using the

WinCSD program: Pearson symbol *oP28*, space group *Pnma*, $a = 10.081(2)$, $b = 3.4944(7)$, $c = 12.047(3)$ Å, $V = 424.3(3)$ Å³, $Z = 4$, $R(\text{sig}) = 0.0025$, $R(F) = 0.0284$, $R_w = 0.0288$. In Europium (II,III) oxide, Eu₃O₄, Eu atoms are in two different valence states: the ions in the state +2 are located in the centers of trigonal prisms with two additional atoms, and the ions in the state +3 — in the centers of deformed octahedra.

Key words: europium (II,III) Eu₃O₄ oxide, crystal structure, X-ray structured analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. -Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 2000.
2. *Pauling File.* Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition / Ed. by Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C. et al. -Materials Park (OH): ASM International, 2002.
3. *Barnighausen H., Brauer G.* Ein neues Europiumoxid Eu₃O₄ und die isotype Verbindung Eu₂SrO₄ // *Acta Crystallogr.* -1962. -**15**. -P. 1059.
4. *Rau R.C.* The Crystal Structure of Eu₃O₄ // *Acta Crystallogr.* -1966. -**20**. -P. 716–723.
5. *Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R.* Handbook of Inorganic Substances. -Berlin: De Gruyter, 2017.
6. *Weissenberg K.* Ein neues Röntgengoniometer // *Z. Physik.* -1924. -**23**. -P. 229–238.
7. *Belan B., Manyako M., Kuzhel' B., Gladyshevskii R.* The ternary Eu–Cu–Ge system at 400 °C // *Chem. Met. Alloys.* -2015. -**8**, № 1/2. -P. 63–67.
8. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). // *J. Appl. Crystallogr.* -2014. -**47**. -P. 803–805.
9. *Pennington W.T.* DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System // *J. Appl. Cryst.* -1999. -**32**, № 5. -P. 1028–1029.

10. *Эмсли Дж.* Элементы. -М.: Мир, 1993.

11. *Decker B.F., Kasper J.S.* The Structure of Calcium Ferrite // *Acta Crystallogr.* -1957. -**10**. -P. 332–337.

REFERENCES

1. *Okamoto H.* *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys.* (Materials Park (OH): American Society for Metals, 2000).
2. *Pauling File.* *Inorganic Materials Database and Design System.* Binaries Edition / Ed. by Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C., Hulliger F., Massalski T.B., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Berndt M., Branderburg K., Putz H., Iwata S.. (Materials Park (OH): ASM International, 2002).
3. *Barnighausen H., Brauer G.* Ein neues Europiumoxid Eu₃O₄ und die isotype Verbindung Eu₂SrO₄. *Acta Crystallogr.* 1962. **15**: 1059.
4. *Rau R.C.* The Crystal Structure of Eu₃O₄. *Acta Crystallogr.* 1966. **20**: 716.
5. *Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R.* *Handbook of Inorganic Substances.* (Berlin: De Gruyter, 2017).
6. *Weissenberg K.* Ein neues Röntgengoniometer. *Z. Physik.* 1924. **23**: 229.
7. *Belan B., Manyako M., Kuzhel' B., Gladyshevskii R.* The ternary Eu–Cu–Ge system at 400 °C. *Chem. Met. Alloys.* 2015. **8** (1/2): 63.
8. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014. **47**: 803.
9. *Pennington W.T.* DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System. *J. Appl. Cryst.* 1999. **32** (5): 1028.
10. *Emsley J.* *The Elements.* (Clarendon Press: Oxford, 1991).
11. *Decker B.F., Kasper J.S.* The Structure of Calcium Ferrite. *Acta Crystallogr.* 1957. **10**: 332.

Надійшла 13.09.2018

УДК 546.682+548.734+669.18

М.М.Горяча^{1,2}, Н.В.Рініло¹, Г.П.Ничипорук^{1*}, Р.Я.Серкіз¹, Р.Пьоттген², В.І.Заремба¹
ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$)

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
 вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

² Інститут неорганічної хімії, Університет Мюнстера,
 Корренштрассе, 30, Мюнстер, D 48149, Німеччина

* e-mail: halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

Взаємодію компонентів у системах $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) при 870 К у повному концентраційному інтервалі вивчено методами рентгенівської дифракції та, частково, локального рентгеноспектрального аналізу. Встановлено характер та межі розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках. У системі $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ утворюється неперервний твердий розчин зі структурою типу ZrNiAl , а в системі $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за температури дослідження існують два обмежені тверді розчини заміщення на основі вихідних сполук із структурами типу ZrNiAl та KHg_2 . Кристалічну структуру сполуки YCuAl уточнено методом монокристала (структурний тип ZrNiAl , просторова група $P-62m$, $a = 0.70330(8)$, $c = 0.40229(4)$ нм, $R_1 = 0.0173$, 301 відбиття hkl , 16 уточнених параметрів).

К л ю ч о в і с л о в а: індій, твердий розчин, метод порошку, метод монокристала, кристалічна структура.

ВСТУП. Вивчення взаємодії елементів у багатокомпонентних системах спрямоване на пошук фаз із якісно новими характеристиками для їхнього подальшого використання як сучасних функціональних матеріалів. Чотирикомпонентні системи за участю індію, на відміну від потрійних, досліджені незначно. В основному це стосується синтезу тетрарних сполук у системах $\text{PЗМ-d-метал-p-елемент-In}$ [1–4] або з використанням індію як теплоносія (flux method) [5, 6], а також пов'язано з вивченням розчинності четвертого компонента в тернарних інідидах та впливу заміщення індію іншими p -елементами на фізичні властивості сполук [7–11].

У результаті дослідження взаємодії компонентів у системах $\text{GdTIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) та $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sb}$) при 870 К встановлено існування твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі вихідних сполук [12, 13]. Вивчення взаємодії компонентів у системах $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ і $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ у повному концентраційному інтервалі та вплив взаємного заміщення p -елементів на криста-

лічну структуру фазових складових є продовженням досліджень у цьому напрямку.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідними матеріалами для приготування сплавів були компактні метали чистотою не менше 0.999 мас.ч. основного компонента. Сплави (по десять із кожної системи) отримували методом електродугового плавлення шихти металів в атмосфері очищеного аргону з використанням губчастого титану як гетера. Гомогенізаційний відпал проводили в вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом місяця. Синтезовані зразки, як відпалені, так і литі, стійкі на повітрі впродовж тривалого часу.

Масиви дифракційних даних для фазового аналізу одержано на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М ($\text{FeK}\alpha$ -випромінювання). Для окремих сплавів здійснено мікроструктурний аналіз шліфів на скануючому електронному мікроскопі РЕММА-102-02 у лабораторії низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка. Фазовий аналіз та структурні розра-

© М.М.Горяча, Н.В.Рініло, Г.П.Ничипорук, Р.Я.Серкіз, Р.Пьоттген, В.І.Заремба, 2018

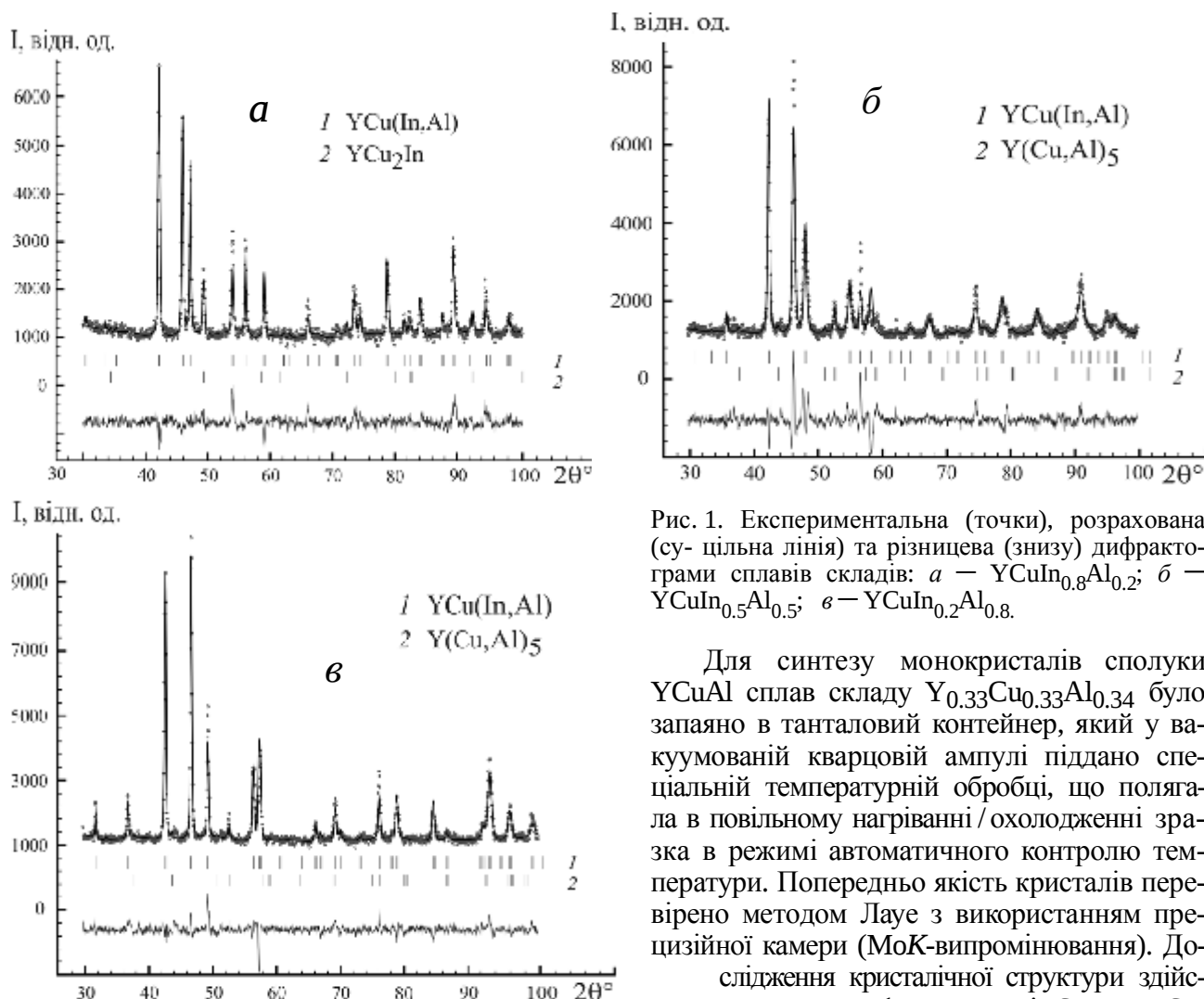


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (су- цільна лінія) та різницева (знизу) дифракто- грами сплавів складів: а — $\text{YCuIn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$; б — $\text{YCuIn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$; в — $\text{YCuIn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}$.

Для синтезу монокристалів сполуки YCuAl сплав складу $\text{Y}_{0.33}\text{Cu}_{0.33}\text{Al}_{0.34}$ було запаяно в танталовий контейнер, який у ва- куумованій кварцовій ампулі піддано спе- ціальній температурній обробці, що поляга- ла в повільному нагріванні / охолодженні зра- зка в режимі автоматичного контролю тем- ператури. Попередньо якість кристалів пере- вірено методом Лауе з використанням пре- цизійної камери (МоК-випромінювання). До- слідження кристалічної структури здійс- нено на дифрактометрі Stoe IPDS II (МоК $_{\alpha}$ -випромінювання) в Університе- ті м. Мюнстера, Німеччина.

У системі $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ при 870 К встановлено необмежену розчинність р-елементів In і Al у вихідних сполу- ках з утворенням неперервного твер- дого розчину зі структурою типу ZrNiAl (просторова група $P-62m$, $a = 0.74631(7) - 0.70419(6)$, $c = 0.39423(4) - 0.40321(4)$ нм, $V = 0.19016(3) - 0.17316(3)$ нм³). Та- ка ситуація була прогнозованою, оск- ільки сполуки еквіатомного складу YCuIn і YCuAl є ізоструктурними та

кристалізуються у структурному типі ZrNiAl [16–18], що є однією з умов утворення непе-

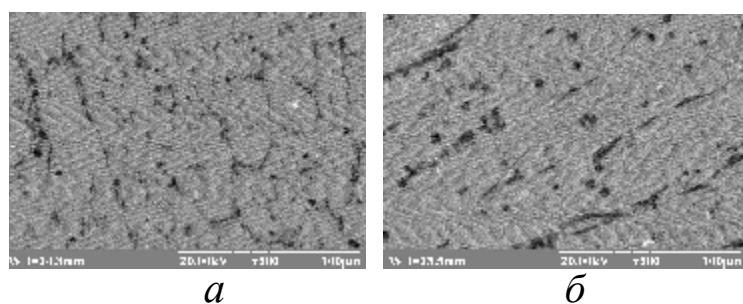


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікрошліфів сплавів системи $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$: а — $\text{YCuIn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$ (сіра (основна) фаза — $\text{Y}_{0.34}\text{Cu}_{0.33}\text{In}_{0.23}\text{Al}_{0.10}$); б — $\text{YCuIn}_{0.4}\text{Al}_{0.6}$ (сіра фаза — $\text{Y}_{0.33}\text{Cu}_{0.33}\text{In}_{0.12}\text{Al}_{0.21}$, темна фаза — $\text{Y}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{In}_{0.02}\text{Al}_{0.18}$).

хунки виконано з допомогою програм Powder Cell [14] і FullProf [15].

Т а б л и ц я 1

Результати уточнення кристалічної структури сполуки $YCuAl$

Параметри	Значення	Параметри	Значення
Молярна маса, $г \cdot моль^{-1}$	179.4	Загальна кількість рефлексів	2162
Просторова група, Z	$P-62m$, 3	Кількість незалежних рефлексів	301
Елементарна комірка, нм	$a = 0.70330(8)$, $c = 0.40229(4)$	Кількість рефлексів з $I \geq 2\sigma(I)$	281
Об'єм комірки V , $нм^3$	0.17233(3)	Фактор добротності	0.98
Обчислена густина, $г \cdot см^{-3}$	5.1871	Фактор розбіжності R_1 , wR_2 для $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0173$, $wR_2 = 0.0330$
Коефіцієнт абсорбції, $мм^{-1}$	34.311	R_1 , wR_2 для всіх відбиттів	$R_1 = 0.0213$, $wR_2 = 0.0343$
Розмір кристала, $мм^3$	$0.075 \times 0.050 \times 0.037$	Кількість уточнюваних параметрів	16
		Найбільша / найменша залишкова густина, $е \cdot \text{Å}^{-3}$	0.52 / -0.43

Т а б л и ц я 2

Уточнені параметри атомів у структурі сполуки $YCuAl$

Атом	Правильна система точок	x	y	z	$U_{iso} \cdot 10^2$, $нм^2$
Y	3g	0.4139(1)	0	1/2	0.0092(2)
Al	3f	0.7650(2)	0	0	0.0080(5)
Cu1	2c	2/3	1/3	0	0.0112(2)
Cu2	1b	0	0	1/2	0.0095(2)

первних твердих розчинів. Параметр елементарної комірки a зменшується зі зростанням концентрації Al, тоді як параметр c дещо зростає. Зразки цієї системи у рівновазі з основною фазою містили незначні кількості (~5 %) фаз зі структурами типів $MnCu_2Al$ чи $CaCu_5$, що добре узгоджується із результатами дослідження взаємодії компонентів у системах $Y-Cu-In$ [17] та $Y-Cu-Al$ [19]. На рис. 1 зображено дифрактограми, а на рис. 2 наведено результати локального рентгеноспектрального аналізу мікрошліфів окремих зразків системи $YCuIn_{1-x}Al_x$.

Кристалічну структуру сполуки $YCuAl$ досліджено методом монокристала (структурний тип $ZrNiAl$, просторова група $P-62m$, $a = 0.70330(8)$, $c = 0.40229(4)$ нм, $R_1 = 0.0173$, 301 відбиття hkl , 16 параметрів). Розшифрування та уточнення структури виконано в моделі структурного типу $ZrNiAl$ з використанням пакету програм JANA 2006 [20] (табл. 1, 2) на основі

масиву експериментальних відбиттів hkl , одержаного на дифрактометрі Stoe IPDS II.

У системі $YCuIn_{1-x}Ga_x$ за температури дослідження встановлено обмежену розчинність Ga (до 6.7 % ат.) та In (до 13.3 % ат.) у сполуках $YCuIn$ та $YCuGa$ відповідно. Параметри елементарної комірки обмеженого твердого розчину складу $YCuIn_{1-0.8}Ga_{0-0.2}$ (структурний тип $ZrNiAl$, просторова група $P-62m$, $a = 0.74631(7) - 0.73561(14)$, $c = 0.39423(4) - 0.40109(8)$ нм, $V = 0.19016(3) - 0.18796(6)$ $нм^3$) змінюються подібно до системи $YCuIn_{1-x}Al_x$. Для обмеженого твердого розчину складу $YCuGa_{1-0.6}In_{0-0.4}$ (структурний тип KHg_2 , просторова група $Imma$, $a = 0.70423(11) - 0.70852(10)$, $b = 0.43669(7) - 0.43953(6)$, $c = 0.74806(12) - 0.75424(10)$ нм, $V = 0.23005(6) - 0.23488(6)$ $нм^3$) характерне зростання параметрів комірки зі збільшенням концентрації індію. На рис. 3 зображено дифрактограми, а на рис. 4 наведено результати локального рентгеноспектрального аналізу мікрошліфів окремих зразків системи $YCuIn_{1-x}Ga_x$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Результати взаємодії компонентів у вивчених нами системах подібні до досліджених раніше систем $GdNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) [12] та $YNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Sb$) [13]. У системі $YCuIn_{1-x}Al_x$ заміщення атомів індію атомами алюмінію, з огляду на їхню подібну електронну структуру та ізоstrukturність вихідних сполук, приводить

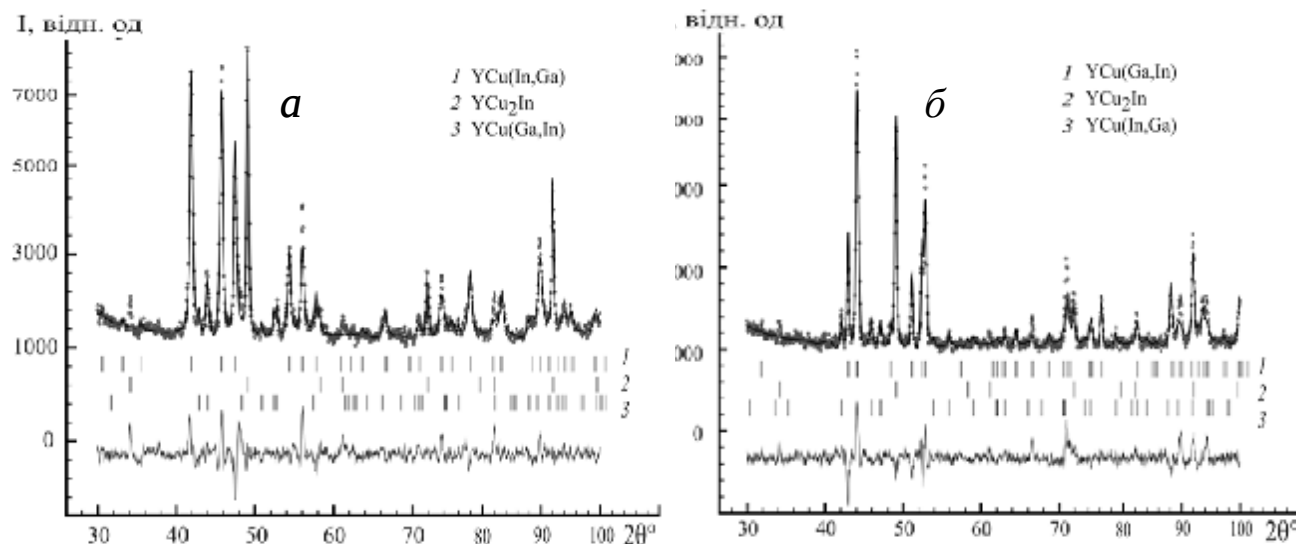


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (знизу) дифрактограми сплавів складу: *a* — $\text{YCuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}$; *б* — $\text{YCuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}$.

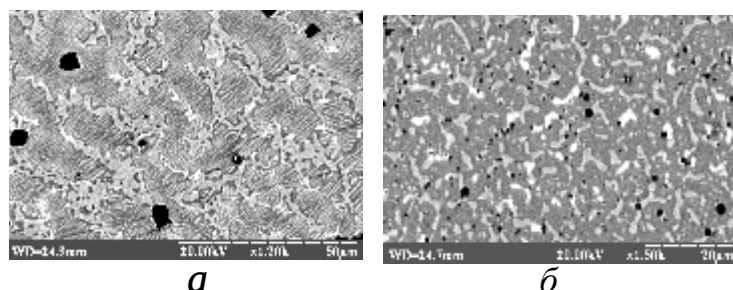


Рис. 4. Фотографії поверхонь мікрошліфів сплавів системи $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$: *a* — $\text{YCuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}$ (сіра фаза (основна) — $\text{Y}_{0.31}\text{Cu}_{0.31}\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.27}$; світла фаза — $\text{Y}_{0.27}\text{Cu}_{0.48}\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.03}$); *б* — $\text{YCuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}$ (сіра фаза (основна) — $\text{Y}_{0.34}\text{Cu}_{0.34}\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.21}$; світла фаза — $\text{Y}_{0.27}\text{Cu}_{0.47}\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.06}$; біла фаза — $\text{Y}_{0.32}\text{Cu}_{0.34}\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.10}$).

до утворення неперервного твердого розчину. Для гексагональної фази зі структурою типу ZrNiAl характерне зменшення параметрів a і V та зростання параметра c під час заміщення атома більшого розміру (In) атомом меншого розміру (Al) [21] (рис. 5, *a*). Аналогічна зміна параметрів елементарної комірки характерна і для твердого розчину із структурою типу ZrNiAl у системі $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 5, *б*). Це можна також пояснити особливістю структури типу ZrNiAl , де заміщення індію на алюміній відбувається в положенні $3d$ просторової групи $P2m$. На характер зміни параметрів

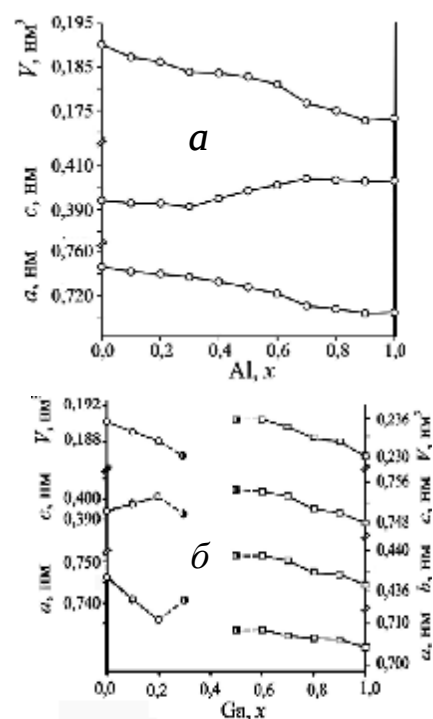


Рис. 5. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів систем: *a* — $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$; *б* — $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (○ — структурний тип ZrNiAl , □ — структурний тип KHg_2).

елементарної комірки твердого розчину зі структурою типу KHg_2 у системі $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис.

5, б) домінуючий вплив мають значення розмірів атомів індію та галію [21].

Подібними до результатів дослідження системи $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ є дані по взаємодії компонентів у системі $\text{YCuAl}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 870 К, у якій, згідно з роботою [22], утворюються тверді розчини заміщення $\text{YCuAl}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0-0.03$) зі структурою типу ZrNiAl та $\text{YCuGa}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-0.7$) зі структурою типу KHg_2 . Щодо кристалічної структури сполуки YCuAl (структурний тип ZrNiAl), то наші результати дещо відрізняються від отриманих авторами [23]. Останні провели уточнення структури на основі порошкових експериментальних даних: атоми Cu та Al утворюють статистичні суміші ($\text{Cu} + \text{Al}$), що займають положення $2c$ та $3f$ правильної системи точок, а позиція $1b$ повністю заповнена атомами Cu . Згідно з одержаними нами на монокристальному дифрактометрі експериментальними даними, усі положення правильної системи точок займають атоми одного сорту, що більш характерно для сполук із структурою типу ZrNiAl .

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$)

М.М.Горяча^{1,2}, Н.В.Риньло¹, Г.П.Ничипорук¹, Р.Я.Серкиз¹, Р.Пьоттген², В.И.Заремба¹

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина

² Институт неорганической химии, Университет Мюнстера, Корреништрассе, 30, Мюнстер, D-48149, Германия

* e-mail: halyna.nychyporuk@lnu.edu.ua

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного аналізу та енергодисперсійної рентгеновської спектроскопії досліджено взаємодію компонентів у системах $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ та $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 870 К. Визначено межі розчинності р-елементів в вихідних сполуках. Для сполуки YCuAl проведено повне монокристальне дослідження кристалічної структури: структурний тип ZrNiAl , просторова група $P-62m$, $a = 0.70330(8)$ нм, $c = 0.40229(4)$ нм, $R_1 = 0.0173$, 301 незалежних відображень hkl , 16 параметрів.

К л ю ч е в и е с л о в а: індій, твердий розчин, метод порошка, кристалічна структура.

THE INTERACTION OF THE COMPONENTS IN $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) SYSTEMS

М.М.Горяча^{1,2}, Н.В.Риньло¹, Г.П.Ничипорук¹, Р.Я.Серкиз¹, Р.Пьоттген², В.И.Заремба¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla and Meffodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

² Institut für Anorganische Chemie, Universität 30, Corrensstraße, Münster, D-48149, Germany

* e-mail: halyna.nychyporuk@lnu.edu.ua

Interaction between the components in the systems $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ and $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ at 870 K in full concentration range was investigated by means of X-ray phase and the local X-ray analyses. The existence of a solid solution with the ZrNiAl -type structure (space group $P-62m$) was observed in the $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ system: $\text{YCuIn}_{1-0}\text{Al}_{0-1}$, $a = 0.74631(7) - 0.70419(6)$, $c = 0.39423(4) - 0.40321(4)$ nm, $V = 0.19016(3) - 0.17316(3)$ nm³.

The limited solubility of In or Ga in respective equiatomic compounds in $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ system at 870 K were determined and parameters of unit cell were refined: $\text{YCuIn}_{1-0.8}\text{Ga}_{0-0.2}$ (ZrNiAl -type structure, space group $P-62m$, $a = 0.74631(7) - 0.73561(14)$, $c = 0.39423(4) - 0.40109(8)$ nm, $V = 0.19016(3) - 0.18796(6)$ nm³) and $\text{YCuGa}_{1-0.6}\text{In}_{0-0.4}$ (KHg_2 -type structure, space group $Imma$, $a = 0.70423(11) - 0.70852(10)$, $b = 0.43669(7) - 0.43953(6)$, $c = 0.74806(12) - 0.75424(10)$ nm, $V = 0.23005(6) - 0.23488(6)$ nm³).

The crystal structure of YCuAl (ZrNiAl -type structure, space group $P-62m$, $a = 0.70330(8)$, $c = 0.40229(4)$ nm, $R_1 = 0.0184$, 301 F^2 values, 16 variables) was refined from single-crystal X-ray diffraction data.

The features of the interaction of the components in the investigated systems were analyzed and briefly discussed.

К е у в о р д с: indium, solid solution, powder data, crystal structure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chumalo N., Nychyporuk G.P., Pavlyuk V.V. et al. Crystal structure and magnetic properties of $\text{Ce}_7\text{Ni}_{5+x}\text{Ge}_{3+x}\text{In}_6$ and $\text{Pr}_7\text{Ni}_{5+x}\text{Ge}_{3+x}\text{In}_6$ // J. Solid St. Chem. -2010. -**183**. -P. 2963–2967.
2. Oliynyk A.O., Stoyko S.S., Mar A. Quaternary germanides $\text{RE}_4\text{Mn}_2\text{InGe}_4$ ($\text{RE} = \text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Tm}, \text{Lu}$) // Inorg. Chem. -2013. -**52**. -P. 8264–8271.
3. Oliynyk A.O., Stoyko S.S., Mar A. Many metals make the cut: quaternary Rare-Earth germanides

- RE₄M₂InGe₄ (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir) and RE₄RhInGe₄ derived from excision of slabs in RE₂InGe₂ // *Inorg. Chem.* -2015. -**54**. -P. 2780–2792.
4. Galadzhun Ya.V., Horiacha M.M., Nychyporuk G.P. et al. Gallium–Indium Ordering in the Complex [Ni₂Ga₃In] Network of GdNi₂Ga₃In // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2016. -**642**, № 16. -P. 896–901.
5. Chondroudi M., Balasubramanian M., Welp U. et al. Mixed Valency in Yb₇Co₄InGe₁₂: A Novel Intermetallic Compound Stabilized in Liquid Indium // *Chem. Mater.* -2007. -**19**. -P. 4769–4775.
6. Subbarao U., Jana R., Chondroudi M. et al. Yb₇Ni₄InGe₁₂: a quaternary compound having mixed valent Yb atoms grown from indium flux // *Dalton Trans.* -2015. -**44**. -P. 5797–5804.
7. Чумало Н., Демчук В., Ничипорук Г., Заремба В. Дослідження взаємодії компонентів у системах R₂T₂In_{1-x}M_x (R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Sn; 0 ≤ x ≤ 1) // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2010. -**51**. -С. 24–30.
8. Хархаліс А., Горяча М., Ничипорук Г. та ін. Дослідження взаємодії компонентів у системах RECu₂In_{1-x}Al_x (RE = Y, La, Cd) // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2014. -**55**. -С. 54–62.
9. Gnida D., Dominyuk N., Zaremba V., Kaczorowski D. Influence of nonmagnetic disorder or specific heat and electrical resistivity in Kondo lattice system CePd_{1-x}Ge_xIn // *J. Alloys Compds.* -2015. -**622**. -P. 681–686.
10. Wisniewski P., Zaremba V.I., Slebarski A., Kaczorowski D. Electronic properties of CeRh_{1-x}Ge_xIn; evolution from an intermediate-valence to a localized 4f-state // *Intermetallics*. -2015. -**56**. -P. 101–106.
11. Klicpera M., Javorsky P., Puente Orench I. Development of magnetic order in Transitions in TbNi(Al,In) series and magnetocrystalline anisotropy in TbTX compounds // *Phys. Rev. B* -2011. -**84**, № 22. -P. 224414–224423.
12. Горяча М., Зінько Л., Ничипорук Г. та ін. Системи GdTIn_{1-x}M_x (T = Ni, Cu; M = Al, Ga; 0 < x < 1) // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2017. -**58**. -С. 77–85.
13. Горяча М., Савчук І., Ничипорук Г. та ін. Системи YNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ga, Sb) // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2018. -**59**. -С. 67–75.
14. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. -Berlin, 1999.
15. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -**26**. -P. 12–19.
16. Villars P., Cenzual K. Handbook of Inorganic Substances 2012. -Berlin/Boston: De Gruyter GmbH & Co, 2012.
17. Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Poettgen R. et al. Rare Earth–Transition Metal–Indides // K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.Bunzli, V.K.Pecharsky (Eds.). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. -Amsterdam: Elsevier, 2005. -**34**. -P. 1–133.
18. Oesterreicher H. Structural and magnetic studies on rare-earth compounds RNiAl and RCuAl // *J. Less. Comm. Met.* -1973. -**30**. -P. 225–236.
19. Riani P., Arrighi L., Marazza R. et al. Ternary Rare-Earth aluminum systems with copper: a review and a contribution to their assessment // *J. Phase Equilibria*. -2004. -**25**, № 1. -P. 22–51.
20. Petricek V., Dusk M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA 2006: General features // *Z. Kristalogr.* -2014. -**229**, № 5. -P. 345–352.
21. Emsley J. The Elements: 2nd ed. -Oxford: Clarendon Press, 1991.
22. Возняк І., Федорчук А., Федина М. Дослідження квазібінарного перерізу YCuAl–YCuGa при 870 K // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2008. -**49**. -С. 94–97.
23. Krachan T., Stelmakhovych B., Kuz'ma Yu. The Y–Cu–Al system. // *J. Alloys Compds.* -2003. -**349**. -P. 134–139.

REFERENCES

1. Chumalo N., Nychyporuk G.P., Pavlyuk V.V., Poettgen R., Kaczorowski D., Zaremba V.I. Crystal structure and magnetic properties of Ce₇Ni_{5±x}Ge_{3±x}In₆ and Pr₇Ni_{5±x}Ge_{3±x}In₆ *J. Solid St. Chem.* 2010. **183**: 2963.
2. Oliynyk A.O., Stoyko S.S., Mar A. Quaternary germanides RE₄Mn₂InGe₄ (RE = La–Nd, Sm, Gd–Tm, Lu). *Inorg. Chem.* 2013. **52**: 8264.
3. Oliynyk A.O., Stoyko S.S., Mar A. Many metals make the cut: quaternary Rare-Earth germanides RE₄M₂InGe₄ (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir) and RE₄RhInGe₄ derived from excision of slabs in RE₂InGe₂. *Inorg. Chem.* 2015. **54**: 2780.
4. Galadzhun Ya.V., Horiacha M.M., Nychyporuk G.P., Rodewald U.Ch., Pottgen R., Zaremba V.I. Gallium–Indium Ordering in the Complex [Ni₂Ga₃In] Network of GdNi₂Ga₃In. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016. **642** (16): 896.
5. Chondroudi M., Balasubramanian M., Welp U., Kwok W.-K., Kanatzidis M.G. Mixed Valency in Yb₇Co₄InGe₁₂: A Novel Intermetallic Compound Stabilized in Liquid Indium. *Chem. Mater.* 2007. **19**: 4769.
6. Subbarao U., Jana R., Chondroudi M., Balasubramanian M., Kanatzidis M.G., Peter S.C. Yb₇Ni₄InGe₁₂: a quaternary compound having mixed valent Yb atoms grown from indium flux. *Dalton Trans.*, 2015. **44**: 5797.

7. Chumalo N., Demchuk V., Nychporuk G., Zarembo V. Investigation of interaction of the components in $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Sn$; $0 \leq x \leq 1$) systems. *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chem.* 2010. **51**: 24. [in Ukrainian].
8. Kharkhalis A., Horiacha M., Nychporuk G., Bednarchuk O., Zarembo V. Investigation of interaction of the components in $RECu_2In_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, La, Gd$). *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chem.* 2014. **55**: 54. [in Ukrainian].
9. Gnida D., Dominyuk N., Zarembo V., Kaczorowski D. Influence of nonmagnetic disorder or specific heat and electrical resistivity in Kondo lattice system $CePd_{1-x}Ge_xIn$. *J. Alloys Compds.* 2015. **622**: 681.
10. Wisniewski P., Zarembo V.I., Slebarski A., Kaczorowski D. Electronic properties of $CeRh_{1-x}Ge_xIn$; evolution from an intermediate-valence to a localized $4f$ -state. *Intermetallics*. 2015. **56**: 101.
11. Klicpera M., Javorsky P., Puente Orench I. Development of magnetic order in Transitions in $TbNi(Al,In)$ series and magnetocrystalline anisotropy in $TbTX$ compounds. *Phys. Rev. B*. 2011. **84** (22): 224414.
12. Horiacha M., Zinko L., Nychporuk G., Serkiz R., Zarembo V. The $GdTIn_{1-x}M_x$ ($T = Ni, Cu$; $M = Al, Ga$; $0 < x < 1$) systems. *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chem.* 2017. **58**: 77. [in Ukrainian].
13. Horiacha M., Savchuk I., Nychporuk G., Serkiz R., Zarembo V. The $YNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Sb$) systems. *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chem.* 2018. **59**: 67. [in Ukrainian].
14. Kraus W., Nolze G. *Powder Cell for Windows*. (Berlin, 1999).
15. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*. 2001. **26**: 12.
16. Villars P., Cenzual K. *Handbook of Inorganic Substances 2012*. (Berlin/Boston: De Gruyter GmbH & Co, 2012).
17. Kalychak Ya.M., Zarembo V.I., Poettgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D. Rare Earth–Transition Metal–Indides. In: K.A.Gschneidner, Jr., J.-C. Bunzli, V.K.Pecharsky (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. (Amsterdam: Elsevier, 2005).
18. Oesterreicher H. Structural and magnetic studies on rare-earth compounds $RNiAl$ and $RCuAl$. *J. Less. Comm. Met.* 1973. **30**: 225.
19. Riani P., Arrighi L., Marazza R., Mazzone D., Zanicchi G., Ferro R. Ternary Rare-Earth aluminum systems with copper: a review and a contribution to their assessment *J. Phase Equilibria*. 2004. **25** (1): 22.
20. Petricek V., Duek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA 2006: General features. *Z. Kristallogr.* 2014. **229** (5): 345.
21. Emsley J. *The Elements: 2nd ed.* (Oxford: Clarendon Press, 1991).
22. Voznyak I., Fedorchuk A., Fedyna M., Investigation of the quasibinary section $YCuAl$ – $YCuGa$ at 870 K. *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chem.* 2008. **49**: 94. [in Ukrainian].
23. Krachan T., Stelmakhovych B., Kyz'ma Yu. The Y – Cu – Al system. *J. Alloys Compds.* 2003. **349**: 134.

Надійшла 13.09.2018

УДК 547.78+547.79

М.І.Короткіх^{1*}, Г.Ф.Раєнко¹, В.Ш.Саєров², А.Ф.Попов¹, О.П.Швайка¹**ПРОТОННА СПОРІДНЕНІСТЬ РЯДУ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ КАРБЕНІВ ТА ЇХ ЙОННИХ ФОРМ**¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна² Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна* e-mail: nkorotkikh@ua.fm

Представлено дані квантово-хімічних розрахунків за методом DFT величин протонної спорідненості (РА) для ряду гетероциклічних та ациклічних карбенів (охоплені сполуки ряду імідазол-2-ілідів, триазол-5-ілідів, тетразол-5-ілідів, тіазол-2-ілідів, бензімідазол-2-ілідів і бензотіазол-2-ілідів та їх відновлених аналогів, а також деяких наближених за будовою ациклічних і циклічних структур). Встановлено, що величина РА істотно залежить від розділення зарядів у молекулах карбенів, досягаючи максимальних значень у мезойонних структурах карбенів та, особливо, в карбенаніонах. Останні за надвисокими значеннями протонної спорідненості є суперосовами. Накреслено поділ карбенів за величинами РА залежно від їх структури.

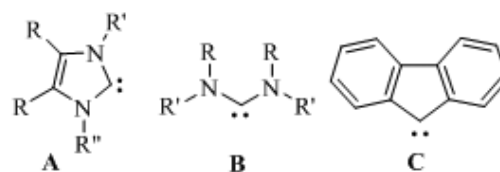
К л ю ч о в і с л о в а: протонна спорідненість, карбени, квантово-хімічні розрахунки.

ВСТУП. Протонна спорідненість є одною з характеристик електронодонорної здатності органічних сполук [1–4] і може бути визначена експериментально або розрахована квантово-хімічними методами за умов розчину або ідеального газу. В останньому випадку значення РА, обчислені як зміна ентальпії в реакції протонування, що відбувається дуже швидко, сумірні з основністю (ΔS^0 для процесу переносу протона може бути прийнята нехтовно малою) [5]. Інформація про протонну спорідненість карбенів має значення у виборі каталізаторів та лігандів комплексів для ефективного каталізу органічних реакцій [6, 7]. Експериментально величини РА визначалися для дифлуорокарбену (720.1 кДж/моль) [8], дихлорокарбену (847.8–872.1 кДж/моль) [9, 10], 1-метил-3-етилімідазол-2-ілідену (1052.1 кДж/моль) [11].

Для деяких карбенів величини РА розраховувалися теоретично, зокрема для простих представників (табл. 1). Значення РА таких

карбенів як метилен, дифлуорокарбен та інших аліфатичних карбенів (у межах 740–940 кДж/моль) [12–14] виявилися меншими, ніж для найпростіших імідазол-2-ілідів (1050–1120 кДж/моль) [15]. З табл. 1 видно, що приєднання до карбенового атома електроноакцепторних замісників (за індуктивним ефектом), таких як атоми флуору, дуже понижують величину РА, а ароматичні замісники різко її підвищують.

Системи з високими РА (А, В, С) досліджувалися також в роботах [16–18]:



З даних табл. 1 також випливає, що розрахункові абсолютні значення РА помітно залежать від рівня теорії і вибору базисів, хоча характер зміни величин РА від зазначених структур

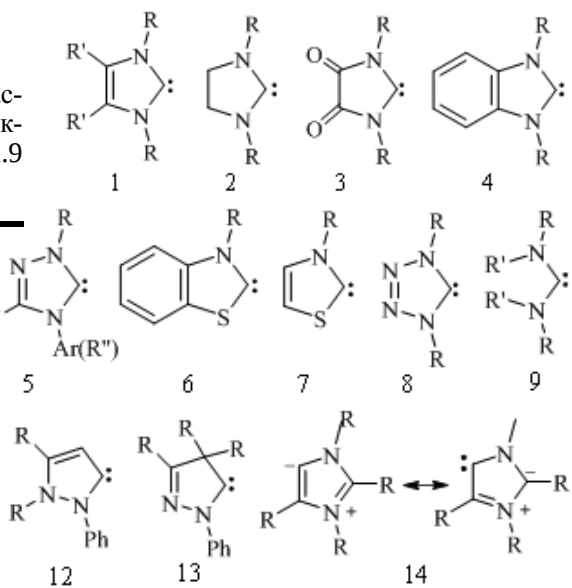
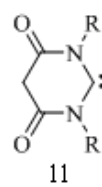
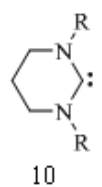
Таблиця 1

Протонна спорідненість ряду карбенів за розрахунковими даними

Сполука (R, R', R'')	РА, кДж/моль	Рівень теорії	Літе- ратура	РА:V3LYP5/ RHF/6-311G
A (H, H, H)	1077.3	DZP/MP2	[19]	—
A (H, H, H)	1082.7	RHF/6-31G*	[15]	1047.5
A (H, H, H)	1105.7	MP2	[12]	—
A (H, Me, Me)	1083.1	BP86/TZVP	[20]	1080.6
A (H, Me, Me)	1122.1	V3LYP/6-31+G*	[16]	—
A (H, Me, Et)	1052.1 ^a	—	[11]	—
A (H, Me, Et)	1091.2 ^b	V3LYP/6-31G*	[11]	1086.1
B (H, H)	1073.9	RHF/6-31G*	[13]	1047.5
B (H, H)	1077.3	RHF/6-31G*	[21]	—
B (Me, Me)	1152.6	RHF/6-31G*	[21]	1121.2
B (Me, Me)	1124.6	V3LYP/6-31G*	[22]	—
B (i-Pr, Me)	1153.5	V3LYP/6-31G*	[22]	1184.0
B (Me, i-Pr)	1140.5	V3LYP/6-31G*	[22]	—
B (Me, t-Bu)	1148.9	V3LYP/6-31G*	[22]	1096.5
C(OH) ₂	939.5	V3LYP/6-31G*	[12]	900.2
C(OH) ₂	979.7	RHF/6-31G*	[12]	—
C(OH) ₂	909.8	G2 (MP2)	[13]	—
CH ₂	940.4	RHF/6-31G*	[12]	888.8
CH ₂	866.7	G2(MP2)	[13]	—
CF ₂	890.5	RHF/6-31G*	[12]	690.0
CF ₂	742.7	G2(MP2)	[13]	—
Ph ₂ C	1151.8	MP2/DZ//HF/DZ	[13]	1138.8
C	1140.9	MP2/DZ//HF/DZ	[13]	1159.3

П р и м і т к и. ^a Порівняльні експериментальні дані за мас-спектрометричним методом дисоціацій, індукованих зіткненнями; ^b за методом V3LYP/6-31G* отримано 1081.9 кДж/моль [21].

них факторів у карбенах зберігається. Значення РА в базисі 6-311G ближчі до експериментальних, ніж у базисі 3-21G, які дещо завищені, проте розрахунки швидші та зручніші для складних структур і переводяться в базис 6-311G на основі лінійної залежності $y = kx$, де k — коефіцієнт перерахунку (в нашому випадку 0.975, одержаний з кореляції сімох імідазоліліденових сполук).



Для коректного порівняння всього масиву як літературних даних значень РА (табл. 1), так і далі здобутих нами (РА-2, табл. 2), всі розрахунки уніфіковані за методом DFT V3LYP/RHF/6-311G, результати яких і використовуватимуться відтак у обговоренні.

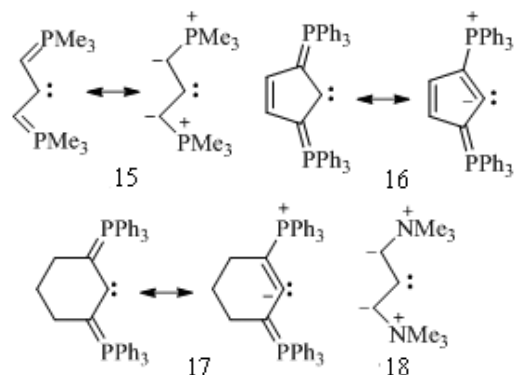
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У даній роботі нами вивчено протонну спорідненість ряду гетероциклічних карбенів ароматичного та неароматичного характеру, а також йонних станів карбенових сполук — остання проблема досі в літературі не розглядалася.

Гетероциклічні карбени. Результати проведених нами розрахунків величин РА гетероциклічних карбенів представлені в табл. 2, де охоплені сполуки ряду ароматичних імідазол-2-іліденив, 1,2,4-триазол-5-іліденив, тетразол-5-іліденив, тіазол-2-іліденив, бензімідазол-2-іліденив та бензотіазол-2-іліденив та їх відновлених аналогів, а також деяких наближених за будовою ациклічних і циклічних сполук з метою виявлення впливу карбенової структури, зокрема в йонних формах, на величини РА. Розрахунки здійснені за методом DFT, рівень теорії V3LYP5, не-

Т а б л и ц я 2

Протонна спорідненість гетероциклічних карбенів

Сполу- ка	R; R, R'; R, R', Ar (R'')	РА-1	РА-2 ^a	Літера- тура
		кДж/моль		
1a	Me, H	1109.5	(1082.3)	[23]
1b	Mes, H	1149.7	1120.8	[23]
1c	Dipp, H	1152.2	(1123.7)	[23]
1d	Ad, H	1160.6	(1132.1)	[24]
1e	<i>t</i> -Bu, H	1128.3	(1100.7)	[25]
1f	Dbp, H	1148.0	(1120.0)	[26, 27] ^б
1g	Dtbp, H	1128.8	(1101.1)	—
1h	F ₅ C ₆ , H	1060.5	(1034.6)	—
1i	Me, Ph	1136.7	(1108.7)	—
1j	P(<i>t</i> -Bu) ₂ , <i>t</i> -Bu	1132.1	(1104.5)	[28]
1k	P(<i>t</i> -Bu) ₂ , Me	1114.5	(1087.3)	[28]
2a	Mes	1146.3	(1118.3)	[29]
2b	Ad	1156.8	(1128.3)	—
3	Mes	1037.9	1010.7	[30] ^б
4a	Me	1106.2	(1078.9)	—
4b	Ad	1151.0	(1122.5)	[31–33] ^б
5a	<i>t</i> -Bu, Ph, Ph	1110.8	1080.6	[34]
5b	<i>t</i> -Bu, Ph, Mes	1113.3	(1086.1)	[35]
5c	<i>t</i> -Bu, Ph, Dipp	1109.5	(1082.3)	[35]
5d	<i>t</i> -Bu, Ph, <i>o</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	1111.6	(1084.4)	—
5e	Ad, Ph, Dipp	1118.3	(1090.7)	[35]
5f	<i>t</i> -Bu, Ph, F ₂ C ₆ H ₃	1079.4	(1053.0)	[36, 37]
5g	<i>t</i> -Bu, Ph, F ₃ C ₆ H ₂	1069.3	1045.0	[37]
5h	<i>t</i> -Bu, Ph, F ₅ C ₆	1053.8	1027.9	—
5i	<i>t</i> -Bu, Ph, <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	1055.5	(1029.5)	—
5j	<i>t</i> -Bu, Ph, 2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	1061.8	(1035.8)	—
5k	Me, H, Me	1048.0	(1022.4)	—
5l	Ph, Ph, Ph	1073.5	(1047.1)	[38]
6	Me	1060.1	1035.4	—
7a	Me	1046.3	1022.4	—
7b	Dipp	1060.1	(1034.1)	[39]
8	Me	—	960.5	—
9a	Me, Me	1148.0	(1121.2)	—
9b	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr	1182.8	(1153.9)	[40]
9c	Me, Ph	1145.1	(1117.0)	—
10a	Me	1145.9	(1117.9)	—
10b	Mes	1181.9	(1153.0)	[41]
10c	Dipp	1180.7	(1151.8)	[41]
10d	Ad	1180.3	(1151.4)	—
11	Mes	1108.7	(1081.4)	—



емпіричний обмежений метод Хартрі–Фока RHF; базисний набір 3-21G (РА-1) та 6-311G (РА-2) — останні, як зазначено вище, прийняті для обговорення.

Як видно з табл. 2, у кожному з наведених класів сполук при наявності в них аліфатичних або фенільних замісників значення РА-2 варіюють у відносно вузькому діапазоні — 125 кДж/моль (у межах значень 1010–1135 кДж/моль для імідазоліліденів і 1022–1091 кДж/моль для триазоліліденів), і при тому не видно істотної різниці цих варіацій в ароматичних і неароматичних, моноциклічних і бензоконденсованих карбенах. У зазначених межах найпомітніше збільшують протонну спорідненість карбенів просторово розвинені аліфатичні та ароматичні замісники (Ad: 1d, 2b, 4b; Ph, Mes, Dipp, Dbp: 1b,c,f, 2a; *i*-Pr). Сполуками з найвищими значеннями РА у вказаному ряду є адамантильні похідні імідазоліліденів 1d, 2b, 4b (РА 1122–1132 кДж/моль). Наближаються до них ароматичні похідні з Mes, Dipp та Dbp-замісниками (1b,c,f, 2a – РА 1118–1124 кДж/моль), а також *трет*-бутил- (1e) та ди-*трет*-бутилфосфанілзаміщені (1j).

Сильний понижуючий вплив електроноакцепторних функцій (флуорованих 5f,g,h чи нітрованих 5i,j фе-

Продовження табл. 2

Сполука	R; R, R'; R, R', Ar (R'')	РА-1	РА-2 ^a	Література
		кДж/моль		
12	Me	1186.5	(1157.2)	—
13	Me	1089.8	(1063.0)	—
14 ^a	Ph	1216.7	(1187.0)	[42]
14 ^b	Mes	1256.9	(1225.9)	—
15	—	1309.6	(1277.4)	—
16	—	1361.5	(1328.0)	—
17	—	1328.1	(1295.4)	—
18	—	1290.0	(1258.1)	—

П р и м і т к и. ^a Значення РА-2 в базисі 6-311G, наведені в дужках, отримано перерахунком за лінійною залежністю зі значень у базисі 3-21G (РА-1), як описано вище; ^b для спорідненої структури; ^в карбен генерувався *in situ*.

нільних груп, оксогруп) на величини РА виводить їх на нижчі межі значень для даного класу сполук (1028–1053 кДж/моль). Зі збільшенням числа піридинових атомів нітрогену в циклі в ряду піразолілідени > імідазолілідени > триазолілідени, піразолінілідени > тетразолілідени або з заміною пірольного атома нітрогену в циклі на піридиновий (порівняймо РА для карбенів 12 і 13) або на сульфур (як у тіазоліліденах 6, 7) протонна спорідненість карбенів теж помітно знижується (в діапазоні РА 1120–960 кДж/моль). Так, у 1,2,4-триазол-5-іліденах, порівняно з імідазол-2-іліденами, протонна спорідненість значно падає: для трифенілзаміщеної похідної Ендерса 5l значення РА 1047.1 кДж/моль, для 1-трет-бутил-3,4-дифенілзаміщеної — 1080.6 кДж/моль, найосновніша серед них 1-Ad, 4-Dipp-похідна — РА 1090.7 кДж/моль. Найменші значення РА серед похідних 1,2,4-триазол-5-іліденів виявлено для пентафлуорофеніл- (5f) (РА 1027.9 кДж/моль) та *n*-нітрозаміщених (5i) сполук (РА 1029.5 кДж/моль). Нижчою граничною структурою за величиною РА є тетразол-5-іліден 8 (РА 960.5 кДж/моль). Невисокі значення РА притаманні також тіазоловмісним карбенам 6, 7a,b (РА 1022–1035 кДж/моль). Введення ди-трет-бутил-

фосфанільних замісників до прикарбенового атома нітрогену (1j, k) викликає незначне підвищення величини РА відносно трет-бутильних аналогів. При наявності електроноакцепторних груп у прикарбенових атомах нітрогену, що веде до зменшення за індуктивним та мезомерним ефектами електронної густини на карбеновому центрі, як у циклічних імідних структурах, спостерігаємо істотне пониження протонної спорідненості (порівняймо РА для сполук 2 і 3, 10a–d і 11).

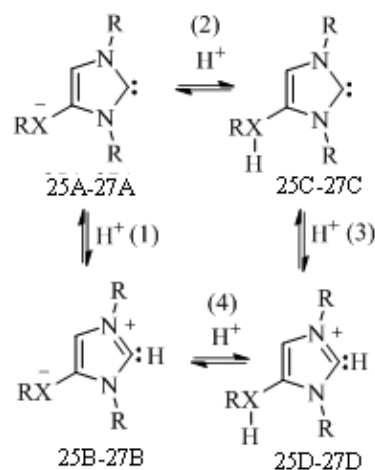
Гетероциклічні карбени з підвищеною протонною спорідненістю. В двох класах сполук — насичених лінійних та циклічних діамінокарбенах 9, 10 і піразол-5-іліденах 12, 13 знаходимо підвищену протонну спорідненість. Електронодонорний вплив на карбеновий центр суміжних атомів нітрогену в сполуках 9,10 веде до досить великих значень РА, хоча вони не надто переважають найвищі значення РА для імідазол-2-іліденів 1 та імідазолін-2-іліденів 2 (для тетраізопропільдіамінокарбену 9b величина РА 1153.9 кДж/моль). Циклічні аналоги — тетрагідропіримідинілідени 10, особливо алкілароматичні заміщені 10a–d, показують значення РА на рівні 1118–1153 кДж/моль. Суттєво, однак, знижується величина РА для похідної 11 (1081.4 кДж/моль) внаслідок електроноакцепторного ефекту карбонільних груп. У піразолілідені 12 висока протонна спорідненість (РА 1157.2 кДж/моль), імовірно, зумовлена замкненістю 6- π -електронної системи з наближенням до ароматичності при сильному електронодонорному ефектові гідразинового фрагменту. Але в піразолін-5-ілідені 13, де ця замкненість переривається, не зважаючи на значну циклічну стабілізацію системи (81.6 кДж/моль проти 39.4 кДж/моль для імідазолін-2-ілідену типу 2) [43], величина РА значно знижується (1063.0 кДж/моль).

Включені у табл. 2 також мезойонні та ілідні карбени. Звертає на себе увагу різке підвищення протонної спорідненості в таких карбенах (до 1328 кДж/моль), очевидно, завдяки вираженій поляризації зарядів в їх молекулах, зокрема розділенню зарядів в ілідах. Так, для мезойонного карбену 14b величина РА ста-

новить 1225.9 кДж/моль, хоча його тетрафенілзаміщена сполука 14а дещо поступається (РА 1187.0 кДж/моль). Для фосфоранів 15–17 та амонійлідів 18 величини РА виявилися найвищими (1258–1328 кДж/моль). Очевидно, що у випадку сполук 14 на зростання протонної спорідненості впливає значний вклад полярної гра-ичної структури в мезойонних карбенах, а в фосфоранах 15–17 — ілідної. В мезойонах 14 та ілідах 15–18 карбеновий атом карбону несе певний від’ємний заряд при загальній електро-нейтральності молекули. Мезойонні та ілідні сполуки 14–18 на сьогодні є речовинами з най-вищою протонною спорідненістю серед нейтральних карбенів (застосуванню мезойонних триазоліліденових металокомплексів у синтезі присвячена робота [44]).

Таким чином, величини РА знижуються через наявність піридинових атомів нітрогену, сульфуру в циклі електронноакцепторних груп чи атомів (нітрогруп, флуору в ароматичному замісникові). Підвищенню РА сприяють ада-мантильні, дещо менше алкілароматичні (Mes, Dipp) та *трет*-бутильні замісники і, особливо, поляризація зарядів у молекулах карбенів.

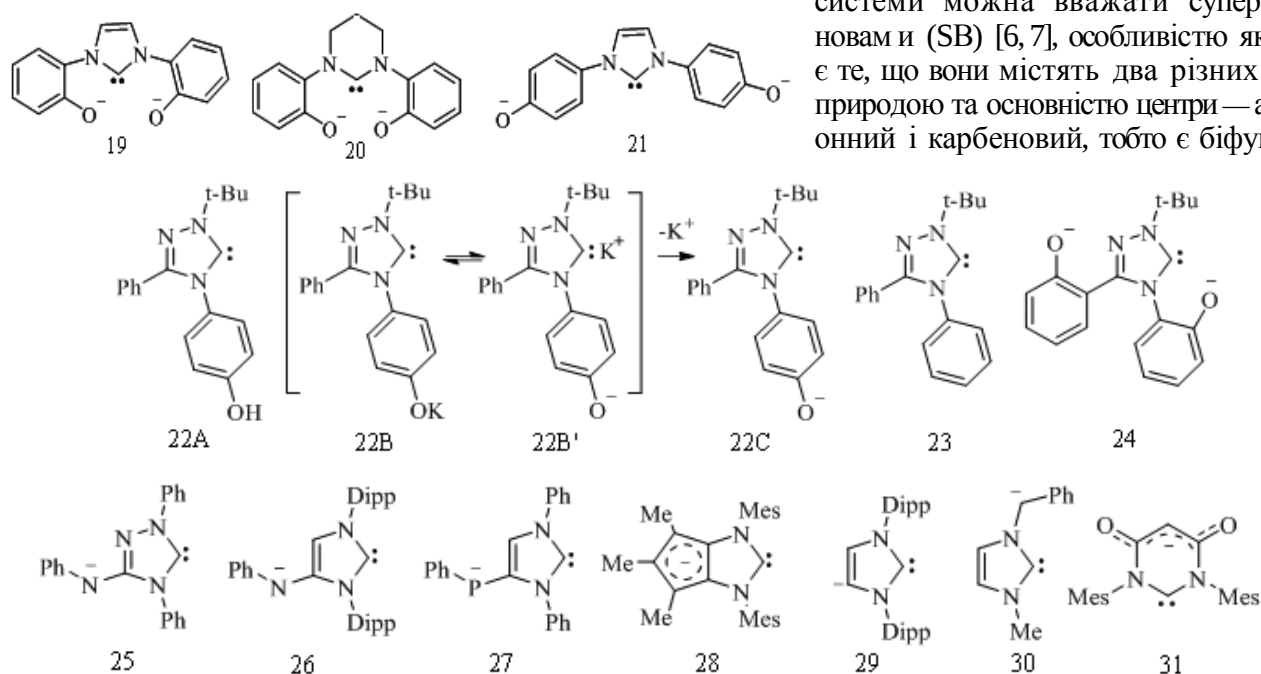
Суперосновні гетероциклічні карбени. Крайня поляризація зарядів відбувається в кар-



Протонувальний цикл йонних форм гетероциклічних карбенів (X = N, P, CR').

бенових солях та їх карбенаніонах 19–31 (схе-ма нижче), причому в останніх досягаються дуже високі значення протонної спорідненості РА (1380–1925 кДж/моль, табл. 3 і 4). А карбено-кислотні сполуки (22А; 25В, С–31В, С) та їх солі (22В, В') представляють собою карбено-аніоніди, тобто речовини, здатні генерувати при дисоціації карбенаніони (22С; 25А–31А) (рисунок).

Внаслідок зв'язку РА з основністю [5] такі системи можна вважати суперосновами (SB) [6, 7], особливістю яких є те, що вони містять два різних за природою та основністю центри — аніонний і карбеновий, тобто є біфунк-



Таблиця 3

Протонна спорідненість ряду оксидо- та нітро-гено-аніонних SB-карбенів

Сполука	РА	$E_{C:Cu+}$	$E_{C:K+}$
	кДж/моль		
19	1936.4	1668.9	962.5
20	1807.4	1449.0	—
21	1711.1	1201.2	610.4
22A	1082.7	610.0	215.2
22B	1198.7	723.1	240.3
22C	1383.7	923.2	—
23	1474.2	1137.1	386.0
24	1767.2	—	—
25	1411.8	927.0	322.8

Таблиця 4

Протонна спорідненість РА (кДж/моль) ряду карбено- C^- , N^- і P^- -аніонів (25A–31A) по карбеновому ($A \rightarrow B$) та аніонному ($A \rightarrow C$) центрах та їх монопротонованих форм (25B,C–31B,C)

Сполука	РА ($A \rightarrow B$) (1) ^a	РА ($A \rightarrow C$) (2) ^b	РА ($C \rightarrow D$) (3) ^b	РА ($B \rightarrow D$) (4) ^г
25	1411.8	1385.8	1089.4	1063.4
26 ^д	1456.2	1446.5	1140.9	1131.3
27	1470.4	1413.5	1132.9	1076.4
28	1521.9	1494.7	1163.9	1136.7
29 ^д	1512.7	1598.9	1140.9	1146.3
30	1539.9	1603.1	1112.4	1176.0
31	1471.2	1354.0	1083.5	966.3

П р и м і т к и. Маршрути: ^a 1 — протонування карбенового центра карбенаніона А ($A \rightarrow B$); ^b 2 — аніонного центра карбенаніона А ($A \rightarrow C$); ^b 3 — карбенового центра карбеноацидної форми С ($C \rightarrow D$); ^г 4 — аніонного центра мезойонного прекарбену В ($D \rightarrow B$); ^д сольват сполуки 26 виділено в індивідуальному стані авторами роботи [45], а олігомерні літєві комплекси сполуки 29 — [46].

ціональними. Дизайн нейтральних суперосновних карбенів описано для макроциклічних систем [23] із залученням внутріциклічних $CH-\pi$ -взаємодій, де, однак, досягнені значно нижчі величини РА — 1130–1260 кДж/моль.

У табл.3 наведені розрахункові енергії зв'язків $C:M^+$ з катіонами міді (I) ($E_{C:Cu+}$) та калію ($E_{C:K+}$). Енергії зв'язків з катіоном міді (I) є високими та лише незначно поступаються величинам РА. З катіоном калію значення менші, але вони близькі або й значно більші, ніж аналогічна величина для 18-краун-6 (372.6 кДж/моль) — відомого комплексону калію.

Отже, карбенойонні структури можуть використовуватися як ефективні комплекси, що важливо у створенні металокарбенових катализаторів ряду органічних реакцій [7]. Як видно з табл. 3, для недисоційованої молекули карбенофенолу (*N-n*-фенолоімідазолілідену 22A) величина РА 1082.7 кДж/моль не виходить за діапазон значень РА звичайних, несольових карбенових форм (1040–1170 кДж/моль, табл. 2). Але в дисоційованих солях величини РА вільних карбенаніонів різко зростають, значно перевершуючи всі досліджені карбенові структури [6, 7]. Аналогічна картина спостерігається в ряду карбено- $CH-$, $NH-$, PH -кислотних сполук (25C–31C, РА 1084–1164 кДж/моль, табл. 4) та їх аніонних форм (25A–31A, РА 1412–1540 кДж/моль, табл. 4).

У вільних карбенаніонах (22C, 19–21, 23–31) дисоційованих карбенаніоніодів наявні два здатних конкурувати за протийон (протон чи інший катіон) основні центри — карбеновий ($>C:$) та аніонний (O^- , N^- , P^- чи C^-). Відповідно до їх протонної спорідненості (чи основності), вони за маршрутами 1 і 2 (рисунок) утворюють дві різні протоновані форми — окремо по карбеновому центруі (йонні форми 22B' та 25B–27B) та аніонному (йонні форми 22B та 25C–27C). Відтак у кожному з цих продуктів первинного протонування (в нейтральній карбенокислотній С і мезойонній прекарбеновій В формах) залишається ще один основний центр (карбеновий чи аніонний відповідно), але вже з іншою протонною спорідненістю, ніж у вільному карбенаніоні (А), приводячи, однак, при вторинному протонуванні до однієї і тієї ж кінцевої повністю протонованої форми — катіона карбеноїдної солі (D).

У цьому протонувальному циклі йонних форм карбеноаніоніодних сполук, показаному

на прикладах сполук 25–27 (рисунок, аналогічні цикли дійсні і для інших карбенаніонів — 28–31, а також 22–24, тільки аніонними центрами виступатимуть атоми карбону чи оксигену відповідно), спостерігається певна послідовність зміни величин протонної спорідненості РА. Характерним є те, що в усіх випадках, коли аніонний центр в карбено- N^- , P^- , S^- аніонних формах 25А–28А, 31А кон'югований з карбеновим центром, в їх первинному протонуванні (маршрут А→В) преважує карбеновий центр, як основніший за значеннями РА (1412–1522, супроти 1354–1495 кДж/моль за маршрутом А→С), хоча перевага ця в кожному окремому випадку не дуже велика. Але в карбенаніонах 29А, 30А, в яких електронна пара аніонного центра лежить у площині цикла (на sp^2 - чи на sp^3 -орбіталі) і тому не здатна кон'югуватись з вільною p -орбітальною карбенового атома, помітну перевагу має аніонний центр (РА 1599–1603 кДж/моль, маршрут А→С, у порівнянні з 1513–1540 кДж/моль, маршрут А→В). У вторинному ж протонуванні, що відбувається за маршрутом С→D, в карбенокислотній формі С протонна спорідненість карбенового атома (оскільки відсутня його кон'югаційна активація вже запротонуваним аніонним центром) у всіх випадках значно знижується (РА 1089–1139 кДж/моль) — майже до рівня звичайних карбенів (табл. 2).

У продуктах первинного протонування — мезойонних структурах (28В–31В) їх X^- аніонні центри при вторинному протонуванні за маршрутом В→D (рисунок) проявляють себе по-різному. Якщо такий центр стабілізований кон'югацією, як у структурах типу 25В–28В, 31В, то його значення РА нижчі (966–1131 кДж/моль), ніж РА карбенових центрів у карбенокислотних сполуках 25С–28С, 31С (1084–1164 кДж/моль). Якщо така стабілізація C^- аніонного центра відсутня (як у сполуках 29В, 30В), то його значення РА стають вищими (1176, 1146 кДж/моль), ніж у карбенового центра сполук 29С, 30С (1112, 1141 кДж/моль).

Зазвичай суперосновні системи нітроген-та карбон-аніонного типу, наприклад 25–31, існують як солі лужних металів або в метало-

комплексах, де зв'язок О–метал достатньо йонізований. У таких структурах основність карбенових центрів підвищена (на 314–502 кДж/моль, DFT, B3LYP5, 3-21G, RHF) по відношенню до відповідних монопротонуваних, тобто карбенокислот (йонні форми С), завдяки можливості переносу електронної густини через кон'югацію з аніонного центра на карбеновий атом (карбени 25А і 25С, табл. 3). У солях металів карбенофенольних сполук (22В, 22В') величини РА помітно зменшуються порівняно з вільними карбенаніонами (22С). Тим не менше, солі за значеннями РА залишаються основнішими щодо самих карбенокислотних форм (у тому числі фенольних) (22А), включаючи СН-кислотні. Наприклад, у випадку 4- Li -похідної імідазол-2-ілідену 29 (С2) значення РА сягає 1193, для 4- K -похідної — 1228 кДж/моль, а для відповідної СН-кислотної форми (29С) — 1141 кДж/моль: чим поляризованіший зв'язок Е–Kt (Е = С, О, N, Р; Kt = H, Li, K, М), тим дисоціативніша сіль і тим вищий вклад карбенаніонної структури (Crb-anion) з високим значенням РА. Аналогічно і в карбенофенольних сполуках (значення РА 22А і 22В: 1083 і 1199 кДж/моль відповідно, табл. 3). Доречно, що карбенофенольна форма 22А (РА 1083 кДж/моль) знаходиться за протонною спорідненістю майже на рівні родоначальної N -фенілзаміщеної сполуки (що не містить гідроксильної групи) 5а (1081 кДж/моль) і значно поступається за значенням РА карбенофенолятним формам — калієвій солі 22В (1199 кДж/моль) та її дисоціату — карбенаніонній формі 22С (1384 кДж/моль).

Орто-фенолятам 23 і 24 притаманна ще вища протонна спорідненість (РА 1474 і 1767 кДж/моль відповідно). Оскільки РА звичайно змінюються симбатно до основностей, можна вважати, що вказані карбенаніонні системи відносяться до найосновніших між карбенами.

Розглядаючи співвідношення між структурою карбенів, карбенаніоніодів, їх йонних форм та величинами РА, на основі даних табл. 1–4 їх можна розділити на такі групи:

— з низькою протонною спорідненістю (низькоосновні), що містять більше двох атомів нітрогену в циклі, гетероатоми (сульфуру),

електроноакцепторні замісники (РА 960–1090 кДж/моль);

– з високою протонною спорідненістю (високоосновні), що містять аміно- та ілідні групи в циклі, електронодонорні замісники, мезо-йонні карбени (РА 1110–1330 кДж/моль);

– з надвисокою протонною спорідненістю (суперосновні) карбени (РА 1380–1940 кДж/моль), у структурі яких має суттєвий вплив аніонний центр (гетероатомний або вуглецевий) на карбеновий атом вуглецю через систему кон'югації.

Варте уваги те, що різка зміна основності, зокрема в амінах, досягалася за допомогою вибору середовища. Зазвичай функціональні залежності в координатах структура–основність зі зміною середовища змінюються паралельно, хоча при тому часто з великими розмежуваннями — іноді до десятка порядків, тобто різко міняючи свою так звану суперосновність залежно від умов. Відтак, здавалося б, абстрактні значення величин РА (чи основностей) карбенів у стані ідеального газу можуть слугувати за базові при порівнянні карбенів різної структури, оскільки основність карбенових систем за умов ідеального газу — це основність у чистому вигляді, тобто притаманна самій природі їх структури без втручання середовища і міжмолекулярних взаємодій.

Розрахунки показують, що карбеноаніони можуть виступати досить сильними комплексонами катіонів, значно сильнішими за відомі донори електронів.

Стабільність карбенів до димеризації не пов'язана з РА та основністю. Але для гетероароматичних карбенів стабільність основніших систем звичайно буває вищою, ніж малоосновних. Так, стерично розвинені адамантильні, *трет*-бутильні та Діпп-похідні карбенів 1,2,4 є найосновнішими та найстабільнішими в цьому класі сполук [39]. Тетразол-5-іліден 8 навіть з адамантильними групами не вдалося отримати, хоча його комплекси відомі [47, 48]. Однак бензімідазол-2-ілідени нагадують за хімічною поведінкою гідровані гетероциклічні карбени та легко димеризуються, за виключенням стерично ускладнених систем [49].

РА та енергії зв'язків карбенів з катіонами металів міді (I) (E_{C-Cu+}) та калію (E_{C-K+}) визначалися за загальними енергіями сполук та протона або катіона металу. Загальні енергії знаходили шляхом оптимізації структури в рамках методу DFT (рівень теорії B3LYP5, базисний набір 3-21G (РА-1) та 6-311G (РА-2) (неемпіричний обмежений метод Харттрі–Фока — RHF) у вакуумі при використанні програми Firefly 7.15. Похибка розрахунку величин РА не перевищує 0.1 ккал/моль.

ВИСНОВКИ. Розрахунки за методом DFT протонної спорідненості РА карбенів показали, що карбени значно відрізняються за величинами РА залежно від хімічної будови, причому основний вклад вносить базисна полярна структура карбена, менший — замісники. Карбенаніонним структурам властива суперосновність, що значно перевищує інші досі знані органічні супероснови. Опрацьований протонувальний цикл карбенойонних форм, виявлено в ньому послідовність зміни протонної спорідненості від їх природи. Накреслений поділ карбенів за величинами протонної спорідненості залежно від їх структури.

СРОДСТВО К ПРОТОНУ РЯДА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ И ИХ ИОННЫХ ФОРМ

Н.И.Коротких*, Г.Ф.Раенко, В.Ш.Саберов, А.Ф.Попов, О.П.Швайка

¹ *Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина*

² *Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина*

* e-mail: nkorotkikh@ua.fm

Представлены данные квантово-химических расчетов по методу DFT (уровень теории B3LYP5, базисный набор 3-21G (РА-1) и 6-311G (РА-2), неэмпирический ограниченный метод Харттри–Фока — RHF) величин сродства к протону (РА) для ряда гетероциклических и ациклических карбенов (охвачены соединения ряда имидазол-2-илиденов, 1,2,4-триазол-5-илиденов, тетразол-5-илиденов, тиазол-2-илиденов, бензимидазол-2-илиденов, бензотиазол-2-илиденов и их восстановленных аналогов, а также некоторых близких по строению ациклических и циклических соединений) с целью

выявления влияния карбеновой структуры, в частности в ионных формах, на величины РА. Установлено, что РА существенно зависит от разделения зарядов в молекулах карбенов, достигая максимальных значений для мезоионных карбенов, и, особенно, карбенанионов. Последние по сверхвысоким значениям сродства к протону являются супероснованиями. Проработан цикл протонирования карбеноионных форм, в нем обнаружена последовательность изменения сродства к протону карбенов в зависимости от их природы. Представлена классификация карбенов по величинам РА в соответствии с их структурой.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сродство к протону, карбены, квантово-химические расчеты.

PROTON AFFINITY OF A SERIES OF HETEROCYCLIC CARBENES AND THEIR IONIC FORMS

M.I.Korotkikh*, G.F.Rayenko, V.Sh.Sabєrov, A.F.Popov, O.P.Shvaika

¹ *L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kharkiv road, Kyiv, 02160, Ukraine*

² *Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanskaya Str., Kyiv, 02660, Ukraine*

* e-mail: nkorotkikh@ua.fm

The data of quantum chemical calculations of proton affinities (PA) are given for a number of heterocyclic and acyclic carbenes (compounds of the imidazol-2-ylidene, 1,2,4-triazol-5-ylidene, tetrazol-5-ylidene, thiazol-2-ylidene, benzimidazol-2-ylidene and benzothiazol-2-ylidene series and their reduced analogs, as well as for some related acyclic and cyclic compounds), using the DFT method of calculations (the level of theory B3LYP5, the basis sets 3-21G (PA-1) and 6-311G (PA-2), the non-empirical restricted Hartree-Fock (RHF) method), in order to detect the effects of the carbene structure, particularly in ionic form, to the values of PA. It is established that the values of PA depend essentially on the separation of charges in the carbene molecules, achieving maximum for mesoionic carbenes, and especially for carbeneanions. The latter should be considered as superbases according to their ultra-high proton affinities. The PA values increase from low basic carbenes (3–8, 11, 13 960–1090 kJ/mol) to highly basic neutral carbenes (9–12, 14–18 PA 1110–1330 kJ/mol) and finally to superbasic carbeneanions (19–31 PA 1380–1940

kJ/mol). The protonation cycle of carbeneionic forms was processed, the sequence of the proton affinities change from their nature was revealed in it. For the carbene-N-, P-, C-anion forms of 25A–28A, 31A, in which the anion centers are conjugated to the carbene ones, the latter predominate in their primary protonation (AB), as the most basic (PA 1412–1522 kJ/mol, against PA 1354–1495 kJ/mol, AC). For non-conjugated carbeneanions 29A, 30A the anionic center is more basic (PA 1599–1603 kJ/mol against PA, 1513–1540 kJ/mol, AB). The division of carbenes depending on their structure is proposed according to their proton affinities.

К e y w o r d s: proton affinity, carbenes, quantum chemical calculations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lias S.O., Liebman J.F., Levin R.D. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules; Heats of Formation of Protonated Molecules // J. Phys. Chem. Ref. Data. -1984. -**13**. -P. 695–796.
2. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al. Gas-phase ion and neutral thermochemistry // Ibid. -1988. -**17**, Suppl. I. -P. 1–861.
3. Maxwell J.L., Brown K.C., Bartley D.W., Kodadek T. Mechanism of the rhodium porphyrin-catalyzed cyclopropanation of alkenes // Science. -1992. -**256**. -P. 1544–1547.
4. Martin-Matute B., Nevado C., Cardenas D.J., Echavarren A.M. Intramolecular reactions of alkynes with furans and electron rich arenes catalyzed by PtCl₂: The role of platinum carbenes as intermediates // J. Am. Chem. Soc. -2003. -**125**. -P. 5757–5766.
5. Реакционная способность и пути реакции / Под ред. Г.Клопмана. -М.: Мир, 1977.
6. Коротких М.І., Швайка О.П. Карбеновий та карбенокомплексний каталіз органічних реакцій. -Донецьк: Донецьк. націон. ун-тет, 2013.
7. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. -Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2015.
8. Vogt J., Beauchamp J.L. Reactions of CHF₂⁺ with n-Donor Bases by Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. The Proton Affinity of Difluorocarbene // J. Am. Chem. Soc. -1975. -**97**. -P. 6682–6685.
9. Levi B.A., Taft R.W., Hehre W.J. Dichlorocarbene // Ibid. -1977. -**99**. -P. 8454–8455.
10. Ausloos P., Lias S.G. Proton Affinity of Dichlo-

- rocarbene // *Ibid.* -1978. -**100**. -P. 4594–4595.
11. *Chen H., Justes D.R., Cooks R.G.* Proton Affinities of N-Heterocyclic Carbene Super Base // *Org. Lett.* -2005. -**7**, № 18. -P. 3949–3952.
12. *Hopkinson A.C., Lien M.H.* Substituent effects in carbocations CX⁺, CHX⁺, and CH₂X⁺, and in singlet and triplet carbenes CHX⁺. Proton affinities of singlet carbenes // *Can. J. Chem.* -1985. -**63**. -P. 3582–3586.
13. *Hopkinson A.C., Lien M.H.* Substituent effects at silicon in cations SiX⁺, HSiX⁺, and H₂SiX⁺, and in radicals H₂SiX⁺ // *Can. J. Chem.* -1989. -**67**. -P. 991–997.
14. *Pliego J.R., DeAlmeida W.B.* Absolute proton affinity and basicity of the carbenes CH₂, CF₂, CCl₂, C(OH)₂, FCOH, CPh₂ and fluorenylidene // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* -1997. -**93**. -P. 1881.
15. *Dixon D.A., Arduengo A.J.* Electronic Structure of a Stable Nucleophilic Carbene // *J. Phys. Chem.* -1991. -**95**. -P. 4180–4182.
16. *Amani J., Musavi S.M.* Substituted six-membered ring carbenes: the effects of amino and cyclopropyl groups through DFT calculations // *Tetrahedron*. -2011. -**67**. -P. 749–754.
17. *Klein S., Tonner R., Frenking G.* Carbodicarbenes and Related Divalent Carbon(0) Compounds // *Chem. Eur. J.* -2010. -№ 16. -P. 10160–10170.
18. *Kassaee M.Z., Shakib F.A., Momeni M.R et al.* A DFT study on pyridine-derived N-heterocyclic carbenes // *Tetrahedron*. -2009. -**65**. -P. 10093–10098.
19. *Dixon D.A., Lias S.G.* In *Molecular Structure and Energetics* / Eds. Liebman J.F., Greenberg A. -Deerfield Beach: VCH Publ., FL., 1987. -**2**, Chapter 7. -P. 269.
20. *Phukan A.K., Guha A.K.* Stabilization of cyclic and acyclic carbon(0) compounds by differential coordination of heterocyclic carbenes: a theoretical assessment // *Dalton Trans.* -2012. -**41**. -P. 8973–8981.
21. *Alder R.W., Blake M.E., Oliva J.M.* Diaminocarbenes; Calculation of Barriers to Rotation about C_{carbene}-N Bonds, Barriers to Dimerization, Proton Affinities, and ¹³C NMR Shifts // *J. Phys. Chem. A*. -1999. -**103**. -P. 11200–11211.
22. *Lo R., Ganguly B.* First principle studies toward the design of a new class of carbene superbases involving intramolecular H...p interactions // *Chem. Commun.* -2011. -**47**. -P. 7395–7397.
23. *Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M.* Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* -1992. -**114**. -P. 5530–5534.
24. *Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M.* A stable crystalline carbene // *Ibid.* -1991. -**113**. -P. 361–362.
25. *Arduengo A.J., III, Bock H., Chen H. et al.* Photoelectron Spectroscopy of a Carbene/Silylene/Germylene Series // *J. Am. Chem. Soc.* -1994. -**116**. -P. 6641–6649.
26. *Meiries S., Speck K., Cordes D.B. et al.* [Pd(IPr-OMe)(acac)Cl]: Tuning the N-Heterocyclic Carbene in Catalytic C–N Bond Formation // *Organometallics*. -2013. -**32**, № 1. -P. 330–339.
27. *Saberov V. Sh., Evans D.A., Korotkikh N.I. et al.* Exceptionally efficient catalytic hydrodechlorination of persistent organic pollutants: application of new sterically shielded palladium carbene complexes // *Dalton Trans.* -2014. -**43**, № 43. -P. 18117–18122.
28. *Marchenko A.P., Koidan H.N., Pervak I.I. et al.* Direct synthesis of N-phosphanil-heterocyclic carbenes // *Tetrahedron Lett.* -2012. -**53**. -P. 494–496.
29. *Arduengo A.J., Krafczyk R., Schmutzler R. et al.* Imidazolidenes, imidazolinylienes and imidazolidines // *Tetrahedron*. -1999. -**55**. -P. 14523.
30. *Braun M., Frank W., Reiss G.J., Ganter C.* An N-Heterocyclic Carbene Ligand with an Oxalamide Backbone // *Organometallics*. -2010. -**29**. -P. 4418–4420.
31. *Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П.* Нові підходи до синтезу стабільних гетероароматичних карбенів // *Доп. НАН України*. -2000. -№ 2. -P. 135–140.
32. *Korotkikh N.I., Raenko G.F., Pekhtereva T.M. et al.* Stable Carbenes. Synthesis and Properties of Benzimidazol-2-ylidenes // *Rus. J. Org. Chem.* -2006. -**42**, № 12. -P. 1822–1833.
33. *Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Shvaika O.P. et al.* Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens // *J. Org. Chem.* -2003. -**68**, № 14. -P. 5762–5765.
34. *Korotkikh N.I., Glinyanaya N.V., Cowley A.H. et al.* Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles // *ARKI-VOC*. -2007. -№ 16. -P. 156–172.
35. *Glinyanaya N.V., Saberov V.Sh., Korotkikh N.I. et al.* Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination // *Dalton Trans.* -2014. -**43**. -P. 16227–16237.
36. *Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A. et al.* Reaction of 1-tert-butyl-3,4-diphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidenes with a malonic ester // *Org. Biomol. Chem.* -2008. -№ 1. -P. 195–199.
37. *Глин'яна Н.В.* Синтез та перетворення стабільних карбенів ряду 1,2,4-триазолу: автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Донецьк, 2011.

38. Enders D., Breuer K., Raabe G. et al. Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene // *Angew. Chem., Int. Ed.* -1995. -**34**, № 9. -P. 1021–1023.
39. Arduengo A.J., Goerlich J.R., Marshall W. A Stable Thiazol-2-ylidene and Its Dimer // *J. Liebigs Ann.* -1997. -P. 365–374.
40. Alder R.W., Blake M.E., Bortolotti C. et al. Complexation of stable carbenes with alkali metals // *Chem. Commun.* -1999. -P. 241–242.
41. Iglesias M., Beetstra D.J., Knight J.C. et al. Novel expanded ring N-heterocyclic carbenes: free carbenes, silver complexes, and structures // *Organometallics*. -2008. -**27**, № 13. -P. 3279–3289.
42. Aldeco-Perez E., Rosenthal A. J., Domadieu B. et al. Isolation of a C5-Deprotonated Imidazolium, a Crystalline “Abnormal” N-Heterocyclic Carbene // *Science*. -2009. -**326**. -P. 556–559.
43. Коротких М.І., Кисельов А.В., Раєнко Г.Ф. та ін. Порівняльна оцінка стабілізації кон'югованих і ароматичних сполук за ентальпіями ізодезмічних реакцій // *Праці наук. тов. ім. Т.Г.Шевченка. Сер. Хемія*. -2008. -**21**. -С. 7–63.
44. Marichev K.O., Patil S.A., Bugarin A. Recent advances in the synthesis, structural diversity, and applications of mesoionic 1,2,3-triazol-5-ylidene metal complexes // *Tetrahedron*. -2018. -**74**. -P. 2523–2546.
45. Danopoulos A.A., Braunstein P. Janus-type' organopotassium chemistry observed in deprotonation of mesoionic imidazolium aminides and amino N-heterocyclic carbenes: coordination and organometallic polymers // *Chem. Commun.* -2014. -**50**. -P. 3055–3057.
46. Wang Y., Xie Y., Abraham M.Y. et al. A viable anionic N-heterocyclic dicarbene // *J. Am. Chem. Soc.* -2010. -**132**. -P. 14370–14372.
47. Schaper L.-A., Wei X., Altmann P.J. et al. Synthesis and comparison of transition metal complexes of abnormal and normal tetrazolylidenes: A neglected ligand species // *Inorg. Chem.* -2013. -**52**, № 12. -P. 7031–7044.
48. Коротких Н.И., Глиняная Н.В., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. Стабильные азольные карбены в органическом синтезе // *Химия и биологическая активность азолов (избранные обзоры)* / Ред. В.Броварец, В.Зябров. -Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing. -2014. -P. 423–449.
49. Hahn F.E., Wittenbecher L., Le Van D., Frohlich R. Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2000. -**39**, № 3. -P. 541–544.

REFERENCES

1. Lias S.O., Liebman J.F., Levin R.D. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules; Heats of Formation of Protonated Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1984. **13**: 695.
2. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. Gas-phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. **17** (Suppl. I): 1.
3. Maxwell J.L., Brown K.C., Bartley D.W., Kodadek T. Mechanism of the rhodium porphyrin-catalyzed cyclopropanation of alkenes. *Science*. 1992. **256**: 1544.
4. Martin-Matute B., Nevado C., Cardenas D.J., Echavarren A.M. Intramolecular reactions of alkynes with furans and electron rich arenes catalyzed by PtCl₂: The role of platinum carbenes as intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. **125**: 5757.
5. *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Ed. Klopman G. (Moscow: Myr, 1974).
6. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Carbene and carbene complex catalysis of organic reactions. (Donetsk: DonNU, 2013). [in Ukraine].
7. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. *Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes*. (Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2015).
8. Vogt J., Beauchamp J.L. Reactions of CHF₂⁺ with n-Donor Bases by Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. The Proton Affinity of Difluorocarbene. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. **97**: 6682.
9. Levi B.A., Taft R.W., Hehre W.J. Dichlorocarbene. *J. Am. Chem. Soc.* 1977. **99**: 8454.
10. Ausloos P., Lias S.G. Proton Affinity of Dichlorocarbene. *J. Am. Chem. Soc.* 1978. **100**: 4594.
11. Chen H., Justes D.R., Cooks R.G. Proton Affinities of N-Heterocyclic Carbene Super Base. *Org. Lett.* 2005. **7** (18): 3949.
12. Hopkinson A.C., Lien M.H. Substituent effects in carbocations CX', CHX'', and CH₂X', and in singlet and triplet carbenes CHX. Proton affinities of singlet carbenes. *Can. J. Chem.* 1985. **63**: 3582.
13. Hopkinson A.C., Lien M.H. Substituent effects at silicon in cations Six⁺, HSiX⁺, and H₂SiX⁺, and in radicals H₂SiX[•]. *Can. J. Chem.* 1989. **67**: P. 991.
14. Pliego J.R., DeAlmeida W.B. Absolute proton affinity and basicity of the carbenes CH₂, CF₂, CCl₂, C(OH)₂, FCOH, CPh₂ and fluorenylidene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. **93**: 1881.

15. Dixon D.A., Arduengo A.J. Electronic Structure of a Stable Nucleophilic Carbene. *J. Phys. Chem.* 1991. **95**: 4180.
16. Amani J., Musavi S.M. Substituted six-membered ring carbenes: the effects of amino and cyclopropyl groups through DFT calculations. *Tetrahedron*. 2011. **67**: 749.
17. Klein S., Tonner R., Frenking G. Carbodicarbenes and Related Divalent Carbon(0) Compounds. *Chem. Eur. J.* 2010. (16): 10160.
18. Kassae M.Z., Shakib F.A., Momeni M.R., Ghambarian M., Musavi S.M. A DFT study on pyridine-derived N-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron*. 2009. **65**: 10093.
19. Dixon D.A., Lias S.G. In *Molecular Structure and Energetics*. Eds. Liebman J.F., Greenberg A. (Deerfield Beach: VCH Publishers, FL, 1987). Issue 2, Chapter 7: 269.
20. Phukan A.K., Guha A.K. Stabilization of cyclic and acyclic carbon(0) compounds by differential coordination of heterocyclic carbenes: a theoretical assessment. *Dalton Trans.* 2012. **41**: 8973.
21. Alder R.W., Blake M.E., Oliva J.M. Diaminocarbenes; Calculation of Barriers to Rotation about C_{carbene}-N Bonds, Barriers to Dimerization, Proton Affinities, and ¹³C NMR Shifts. *J. Phys. Chem. A*. 1999. **103**: 11200.
22. Lo R., Ganguly B. First principle studies toward the design of a new class of carbene superbases involving intramolecular H...p interactions. *Chem. Commun.* 2011. **47**: 7395.
23. Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M. Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. **114**: 5530.
24. Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **113**: 361.
25. Arduengo A.J., III, Bock H., Chen H., Denk M., Dixon D.A., Green J.C., Hermann W.A., Jones N.L., Wagner M., West R. Photoelectron Spectroscopy of a Carbene/Silylene/Germylene Series. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. **116**: 6641.
26. Meiries S., Speck K., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. [Pd(IPr·OMe)(acac)Cl]: Tuning the N-Heterocyclic Carbene in Catalytic C–N Bond Formation. *Organometallics*. 2013. **32** (1): 330.
27. Saberov V.Sh., Evans D.A., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Pekhtereva T.M., Popov A.F., Shvaika O.P. Exceptionally efficient catalytic hydrodechlorination of persistent organic pollutants: application of new sterically shielded palladium carbene complexes. *Dalton Trans.* 2014. **43**: 181172.
28. Marchenko A.P., Koidan H.N., Pervak I.I., Huryeva A.N., Zarudnitskii E.V., Tolmachev A.A., Kostyuk A.N. Direct synthesis of N-phosphanyl-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron Lett.* 2012. **53**: 494.
29. Arduengo A.J., Krafczyk R., Schmutzler R., Craig H.A., Goerlich J.R., Marshall W.J., Unverzagt M. Imidazolidenes, imidazolinyldenes and Imidazolidines. *Tetrahedron*. 1999. **55**: 14523.
30. Braun M., Frank W., Reiss G.J., Ganter C. An N-Heterocyclic Carbene Ligand with an Oxalamide Backbone. *Organometallics*. 2010. **29**: 4418.
31. Korotkikh N.I., Raenko G.F., Shvaika O.P. Novel approaches to the syntheses of stable heteroaromatic carbenes. *Rep. Ukr. Nat. Acad. Sci.* 2000. (2): 1350.
32. Korotkikh N.I., Raenko G.F., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P., Cowley A.H., Jones J.N. Stable Carbenes. Synthesis and Properties of Benzimidazol-2-ylidenes. *Rus. J. Org. Chem.* 2006. **42** (12): 1822.
33. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Shvaika O.P., Pekhtereva T.M., Cowley A.H., Jones J.N., Macdonald C.L.B. Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens. *J. Org. Chem.* 2003. **68** (14): 5762.
34. Korotkikh N.I., Glinyanaya N.V., Cowley A.H., Moore J.A., Knishevitsky A.V., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles. *ARKIVOC*. 2007. (16): 156.
35. Glinyanaya N.V., Saberov V.Sh., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Butorac R.R., Evans D.A., Pekhtereva T.M., Popov A.F., Shvaika O.P. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination. *Dalton Trans.* 2014. **43**: 16227.
36. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Glinyanaya N.V., Panov I.S., Rayenko G.F., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P. Reaction of 1-*tert*-butyl-3,4-diphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidenes with a malonic ester. *Org. Biomol. Chem.* 2008. (1): 195.
37. Glinyanaya N.V. Ph. D (Chem.). Thesis. (Donetsk, 2011). [in Russian].
38. Enders D., Breuer K., Raabe G., Runsink J., Teles J.H., Melder J.P., Ebel K., Brode S. Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1995. **34** (9): 1021.
39. Arduengo A.J., Goerlich J.R., Marshall W. A Stable Thiazol-2-ylidene and Its Dimer. *J. Liebigs Ann.* 1997. 365.
40. Alder R.W., Blake M.E., Bortolotti C., Bufali S., Butts C.P., Linehan E., Oliva J.M., Orpen J.A., Quayle M.J. Complexation of stable carbenes with alkali metals. *Chem. Commun.* 1999. 241.
41. Iglesias M., Beetstra D.J., Knight J.C., Ooi L.-L.,

- Stasch A., Coles S., Male L., Hursthouse M.B., Cavell K.J., Dervisi A., Fallis I.A. Novel expanded ring N-heterocyclic carbenes: free carbenes, silver complexes, and structures. *Organometallics*. 2008. **27** (13): 3279.
42. Aldeco-Perez E., Rosenthal A.J., Donnadiou B., Parameswaran P., Frenking G., Bertrand G. Isolation of a C5-Deprotonated Imidazolium, a Crystalline "Abnormal" N-Heterocyclic Carbene. *Science*. 2009. **326**: 556.
43. Korotkikh N.I., Kiselyov A.V., Raenko G.F., Opeida J.O., Shvaika O.P. Comparative estimation of stabilization of conjugated and aromatic compounds by enthalpies of isodermic reactions. *Proceedings of the T.G. Shevtchenko Scientific Society, Chemical Part Series*. 2008. **21**: 7.
44. Marichev K.O., Patil S.A., Bugarin A. Recent advances in the synthesis, structural diversity, and applications of mesoionic 1,2,3-triazol-5-ylidene metal complexes. *Tetrahedron*. 2018. **74**: 2523.
45. Danopoulos A.A., Braunstein P. Janus-type' organopotassium chemistry observed in deprotonation of mesoionic imidazolium aminides and amino N-heterocyclic carbenes: coordination and organometallic polymers. *Chem. Commun.* 2014. **50**: 3055.
46. Wang Y., Xie Y., Abraham M.Y., Wei P., Schaefer H.F., Schleyer P.R., Robinson G.H. A viable anionic N-heterocyclic dicarbene. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. **132**: 14370.
47. Schaper L.-A., Wei X., Altmann P.J., Ofele K., Pothig A., Drees M., Mink J., Herdtweck E., Bech-lars B., Herrmann W.A., Kuhn F.E.. Synthesis and comparison of transition metal complexes of ab-normal and normal tetrazolyli-denes: A neglected ligand species. *Inorg. Chem.* 2013. **52** (12): 7031.
48. Korotkikh N.I., Glinyanaya N.V., Rayenko G.F., Shvaika O.P. Stable azolic carbenes in organic syn- thesis. In *Chemistry and biologic activity of azoles* (selected reviews). Eds. V.Brovaretz, V.Ziabrev. (Sa- arbrucken: LAP Lambert Academic Publishing. 2014).
49. Hahn F.E., Wittenbecher L., Le Van D., Frohlich R. Evidence for an Equilibrium between an N-heterocyclic Carbene and Its Dimer in Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. **39** (3): 541.

Надійшла 18.10.2018

УДК 678.664:678.686:678.046.5

Л.М.Ященко*, Н.В.Ярова, Т.Ф.Самойленко, О.О.Бровко

БІОЕПОКСИДНІ СПОЛУЧНІ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДНЕННЯ ДЛЯ СТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТІВ

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна*

* e-mail: lara.yashchenko@gmail.com

Розроблено біоепоксидні сполучні ангідридного тверднення та вивчено вплив кількості епоксидованої соєвої олії, як часткового замітника епоксидної смоли, на механічні властивості композитів. Інфрачервоною спектроскопією досліджено процес тверднення біоепоксидного сполучного, а оптичною мікроскопією — структуру вихідних та біокомпозитів. Встановлено, що міцність при розтягуванні, відносне подовження та ударна в'язкість біокомпозитів значно підвищуються при введенні епоксидованої соєвої олії (ЕСО) порівняно з вихідними композитами. Показано ефективність біоепоксидного сполучного при отриманні армованих біокомпозитів з використанням конопляної тканини та конопляного волокнистого мату як армувальних матеріалів. Міцність при згині та ударна в'язкість армованих біокомпозитів істотно вище, ніж у вихідних біокомпозитів. Епоксидована соєва олія може бути успішно застосована як замітник частини синтетичної епоксидної смоли для одержання біокомпозитів з поліпшеними механічними властивостями.

К л ю ч о в і с л о в а: біоепоксидні сполучні, епоксидована соєва олія, конопляний волокнистий мат, конопляна тканина, механічні властивості.

ВСТУП. Епоксидні смоли є одним з універсальних полімерних матеріалів. Завдяки своїм хорошим механічним, термічним і хімічним властивостям їх використовують як основу клеїв, покриттів та сполучних при виробництві волоконно-армованих композитів [1–5]. Основним недоліком є жорсткість та крихкість, що обмежує сферу їх застосування.

Останнім часом, при зростаючих екологічних проблемах і безупинному вичерпанні нафтових ресурсів, увага дослідників прикута до відновлюваних джерел вуглеводнів, а саме олій (соєвої, лляної, рапсової тощо), і, в першу чергу, до модифікувальних добавок полімерів, в тому числі епоксидних смол, і сировини для синтезу різних полімерних матеріалів. Їхньою перевагою є те, що вони біологічно розкладаються, не токсичні, дешеві, а відновлювані сировинні ресурси для їх отримання в Україні є невичерпними [6–8].

Всі олії у своєму складі містять ненаси-

чені тригліцериди, які можуть бути хімічно перетворені в різні функційні групи. Тому олії все частіше використовують не тільки як пластифікатори, але й як сировину для синтезу біополімерів [9, 10]. Так, хімічно модифіковану соєву олію застосовують як пластифікатор для полівінілхлориду, а поліоли — для синтезу поліуретанових матеріалів [11, 12]. Функціоналізовану ЕСО, наприклад, вважають хорошим заміником, щонайменше, частини традиційної епоксидної смоли в полімерних композиціях [13–16]. Завдяки своїй низькій в'язкості ЕСО може бути використана як реакційноздатний розріджувач, що поліпшить механічні характеристики епоксидних полімерів.

Введення ЕСО в полімерні композиції на основі епоксидної смоли може не тільки розширити застосування нових біоепоксидних композитів, поліпшивши їх властивості, а й значно зменшити використання полімерів на основі нафти [17–19].

© Л.М.Ященко, Н.В.Ярова, Т.Ф.Самойленко, О.О.Бровко, 2018

Властивості епоксидних сполучних залежать як від їх хімічного складу, так і від умов зшивання. Для тверднення епоксидних смол використовують — за наявності або відсутності каталізатора — ароматичні або аліфатичні аміни та багатофункційні кислоти або ангідриди. Зауважимо, що, хоча, на відміну від амінів, ангідриди карбонових кислот мають більш високу температуру тверднення, вони легше змішуються з епоксидною смолою, проявляють низьку екзотермію, більш життєздатні та безпечні [20, 21]. Полімери, затверднені ангідридом, мають хороші електричні, хімічні та механічні характеристики.

Метою роботи є вивчення особливостей формування епоксидного сполучного з використанням ЕСО як часткової заміни епоксидної смоли, отримання на його основі армованих конопляним матом або тканиною біокомпозитів та вивчення їхніх властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження були епоксидіанова смола ЕД-20 (ГОСТ 10587-84, $M = 390$, вміст епоксидних груп 21.8 %), ЕСО (ТУ У 24.1-32926424-001:2012, епоксидний еквівалент 250 г/моль, вміст епоксидних груп 6.1 %). Твердник — ізометилтетрагідрофталевий ангідрид (і-МТГФА) та прискорювач тверднення — 2,4,6-трис(N,N -диметиламінометил)фенол (УП-606/2).

Вихідні та біополімерні сполучні отримували змішуванням епоксидної смоли та епоксидованої соєвої олії при співвідношенні ЕД-20/ЕСО = 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 при температурі 60 °С та інтенсивному перемішуванні протягом 60 хв. Одержану гомогенну суміш змішували зі стехіометричною кількістю твердника при 60 °С, дегазували для видалення повітря та виливали в попередньо нагріту тефлонову форму. Біокомпозити затверджували в ступінчастому режимі: 1 год — 90 °С + 3 год — 140 °С. Отверднені зразки охолоджували та вирізали за розмірами 10 см × 2 см × 0.2 см для проведення механічних досліджень.

Армовані біокомпозити виготовляли у закритій формі при кімнатній температурі. Армувальними компонентами слугували конопляний мат і конопляна тканина, які не піддавали по-

передній обробці. Виготовлення пресованих зразків (двошарові) проводили в ступінчастому режимі, як вказано вище, і тиску 50 МПа. Отверднені зразки охолоджували та вирізали за розмірами 10 см × 2 см × 0.1 см для проведення механічних досліджень

ІЧ-спектри вихідних компонентів та їхніх сумішей досліджували методом ІЧ-Фур'є-спектроскопії (фірма Bruker, Германия) [22].

Вихідні та армовані біокомпозити випробували на міцність при розтягуванні (ГОСТ 11262-80), міцність при згині (ДСТУ ГОСТ 10635-2009) та ударну в'язкість (ГОСТ 4647-2015). Структуру біокомпозитів досліджували за допомогою методу оптичної мікроскопії.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Хімічну структуру вихідних компонентів та процес тверднення ЕД/ЕСО-суміші, отвердненої і-МТГФА (на прикладі сполучного зі співвідношенням ЕД-20/ЕСО = 70/30) вивчали методом ІЧ-Фур'є-спектроскопії. ІЧ-спектр епоксидної смоли (рис. 1, спектр 1) характеризується валентними коливаннями СН-груп з максимумами при 2968 та 2869 см^{-1} . У діапазоні спектра 1608—1456 см^{-1} реєструються площинні валентні коливання $\text{C}=\text{C}$ -груп бензольного кільця, а при 1031 та 912 см^{-1} — смуги поглинання, віднесені до валентних симетричних та асиметричних коливань оксиранового кільця. Смуга поглинання в області 828 см^{-1} характеризує деформаційні коливання $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -епоксидної групи.

У спектрі ЕСО спостерігалися смуги поглинання при 2933 та 2857 см^{-1} (рис. 1, спектр 2), віднесені до валентних симетричних та асиметричних коливань CH -, CH_2 -груп, а також смуга валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ естерних груп тригліцериду при 1745 см^{-1} . Відсутність смуги поглинання ОН-груп при 3440 см^{-1} вказує на те, що зразок не містить води, а епоксидна група ЕСО не відкрита. Смуги поглинання при 1240 см^{-1} та дуплет 820—847 см^{-1} віднесені до деформаційних коливань $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - груп оксиранового кільця. Інші смуги поглинання, що спостерігали при 1100 та 1159 см^{-1} , віднесені до валентних асиметричних коливань етеру та асиметричних коливань естеру відповідно, а смуги коливання, що виявилися при 1386 та

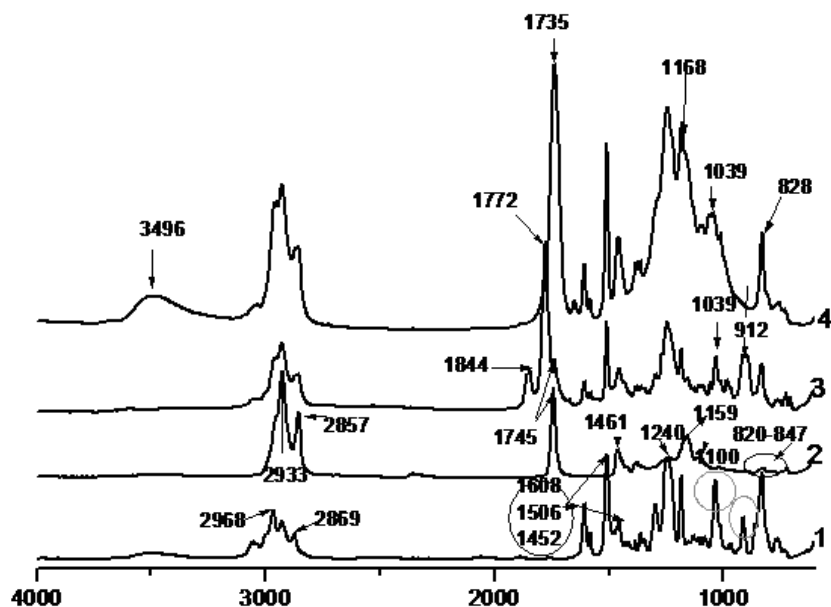


Рис. 1. ІЧ-спектри ЕД-20 (1), ЕСО (2), суміші ЕД-20/ЕСО/і-МТГФА до (3) та після отверднення (4).

1461 cm^{-1} , — до симетричних деформаційних коливань $-\text{CH}_3$ -груп та деформаційних коливань $-\text{CH}_2$ -груп відповідно.

При порівнянні спектрів вихідних компонентів (ЕД-20 та ЕСО) та їх суміші з твердником і-МТГФА до (рис. 1, спектр 3) та після тверднення (рис. 1, спектр 4), можна відмітити зміни, що відбуваються в різних діапазонах спектрів, які відображають взаємодію епоксидних і карбонільних груп. Згідно з роботою [15], генерація гідроксильних груп в епоксидних сумішах в області 3445–3485 cm^{-1} вказує на початок процесу реакції епоксидної системи з твердником. Про перебіг реакції тверднення свідчить зникнення смуги поглинання епоксидних груп (дуплет 820–847 cm^{-1} для ЕСО та 912 cm^{-1} для ЕД-20) та відсутність смуг поглинання в області 1844 і 1772 cm^{-1} , які характерні для зв'язків спряженого циклічного твердника.

Для біоепоксидного сполучного (рис. 1, спектр 4) спостерігається поява смуг поглинання в області 1738–1746 cm^{-1} , характерних для карбонільних $\nu_{\text{вал}} \text{C}=\text{O}$.

Інтенсивність смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ естерних груп тригліцериду при 1745 cm^{-1} збільшується і зсувається в бік менших частот

до 1735 cm^{-1} . Інтенсивність смуги поглинання, яка віднесена до карбонільної групи ($\text{C}=\text{O}$) в епоксидних сумішах, за рахунок перекриття смуг поглинання зшитого ЕСО та епоксидної смоли, збільшується та розширюється після повного процесу тверднення, що вказує на розкриття ангідридного кільця твердника (рис. 1, спектр 4) і його реакції з епоксидними групами ЕД-20 та ЕСО.

На рис. 2 наведено зображення морфології вихідного та біокомпозитів, отримані за допомогою оптичної мікроскопії. Як видно з рисунку, вихідний епоксидний композит (а) є гомогенним матеріалом, тоді як композити з різним вмістом ЕСО демонструють двофазову морфологію з різни-

ми за розмірами сферичними включеннями, диспергованими в полімерній матриці (б–г), що є типовою для ударостійких полімерів [23].

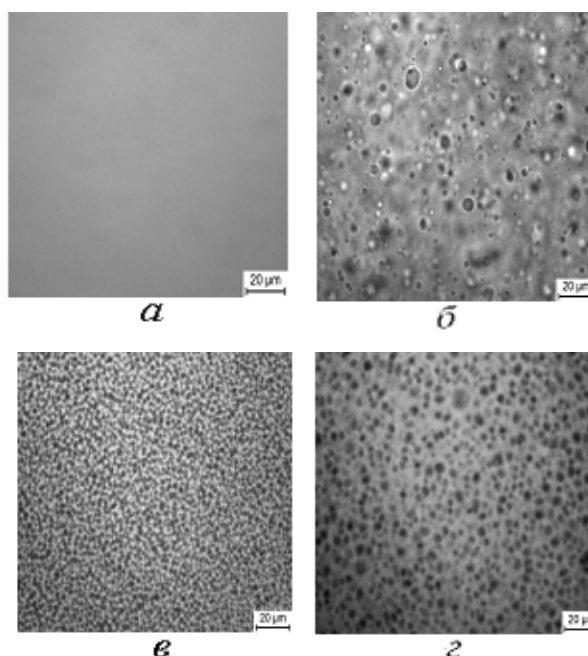


Рис. 2. Мікрофотографії морфології отверднених вихідної епоксидної композиції (а) та композицій з різним вмістом ЕСО (б, г, з).

Механічні властивості вихідної епоксидної композиції та композицій з різним вмістом ЕСО

Зразок	Композиція, % мас.		$\sigma_{роз}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{згин}$, МПа	α_n , кДж/м ²
	ЕД-20	ЕСО				
1	199	0	13.0	7.0	13.0	12.0
2	70	30	30.4	15.0	7.2	19.5
3	50	50	24.1	18.0	4.8	12.5
4	30	70	17.0	26.0	3.5	11.1
5	0	100	3.1	70.0	0.5	2.1

П р и м і т к и. $\sigma_{роз}$ — міцність при розтягуванні;
 $\sigma_{згин}$ — міцність при згині; ϵ — відносне подовження;
 α_n — ударна в'язкість.

Результати механічних випробувань зразків полімерних композитів для визначення впливу вмісту епоксидованої соєвої олії на міцність при розтягуванні і згині та на ударну в'язкість наведено в таблиці. Як видно з таблиці, механічні властивості вихідних композитів (зразки 1, 5) є суттєво різними, що зумовлено відмінностями як їхньої хімічної будови, так і топології утворюваних ними сіток, зокрема ефективною густиною зшивання. Зразок на основі ЕД-20 має показники, типові для густозшитих полімерів. Натомість властивості зразка ЕСО, зважаючи на високе значення відносного подовження, більш притаманні каучукоподібним рідко зшитим полімерам. Для біокомпозитів (зразок 2) спостерігається значне підвищення міцності при розтягуванні у порівнянні з вихідною композицією (зразок 1), завдяки включенню ЕСО в жорстку епоксидну матрицю [24, 25]. Тобто ЕСО діє як реакційноздатний еластифікатор, диспергований між ланцюгами епоксидної смоли, що покращує деформаційно-міцнісні характеристики біокомпозитів, зменшуючи концентрацію напруги при навантаженні. При подальшому збільшенні вмісту ЕСО (зразки 3, 4) міцність при розтягуванні погіршується через більш дефектну сітку біокомпозиту, формування якої відбувається за рахунок різної реакційної здатності ЕД-20 та ЕСО — непрореагована частина ЕСО пластифікує епоксидну матрицю і покращує еластичність біокомпозиту, проте залишається більшою

за міцність вихідної епоксидної композиції. Відносне подовження при зростанні вмісту ЕСО в усіх біокомпозитах збільшується.

Щодо випробувань на міцність при згині, то вихідний епоксидний композит (таблиця, зразок 1) має набагато більші значення міцності у порівнянні з вихідною композицією на основі ЕСО (зразок 2). Введення ЕСО в епоксидну матрицю значно зменшує значення міцності при згині і жорсткість біокомпозитів (зразки 2–4), що пов'язано з внеском більш гнучких ланцюгів матриці ЕСО, яка може зазнавати більшої деформації при згині [14, 18]. Біокомпозит (зразок 5) має дуже низький показник ударної в'язкості у порівнянні з епоксидним композитом (зразок 1). Введення гнучкого блоку ЕСО в жорстку епоксидну матрицю викликає збільшення дисипації внутрішніх напружень у структурі біокомпозитів (зразки 2–4) завдяки зменшенню їх густини зшивання і приводить до підвищення ударної в'язкості.

Таким чином, результати наших досліджень показують, що епоксидована соєва олія може бути успішно застосована як заміник частини синтетичної епоксидної смоли з метою поліпшення механічних властивостей композитів на їхній основі.

Отримані біоепоксидні сполучні використали для виготовлення армованих волокнистих біокомпозитів. У даній роботі проведено порівняння двох типів біокомпозитів на основі конопляних волокон, а саме конопляного волокнистого мату та плетеної конопляної тканини. Механічні властивості армованих композитів залежать від природи полімерної матриці, розподілу та орієнтації армувальних волокон, та природи взаємодій волокно—матриця. Результати випробувань на розтягування армованих біокомпозитів наведено на рис. 3, а. Біокомпозити, армовані конопляною тканиною (КТ), мають кращі показники міцності на розтягування при максимальному вмісті ЕСО у порівнянні з неармованими композитами (таблиця, зразки 4, 5). Це можна пояснити гідрофобними характеристиками епоксидної смоли та гідрофільними властивостями конопляної тканини, що в кінцевому результаті приводить

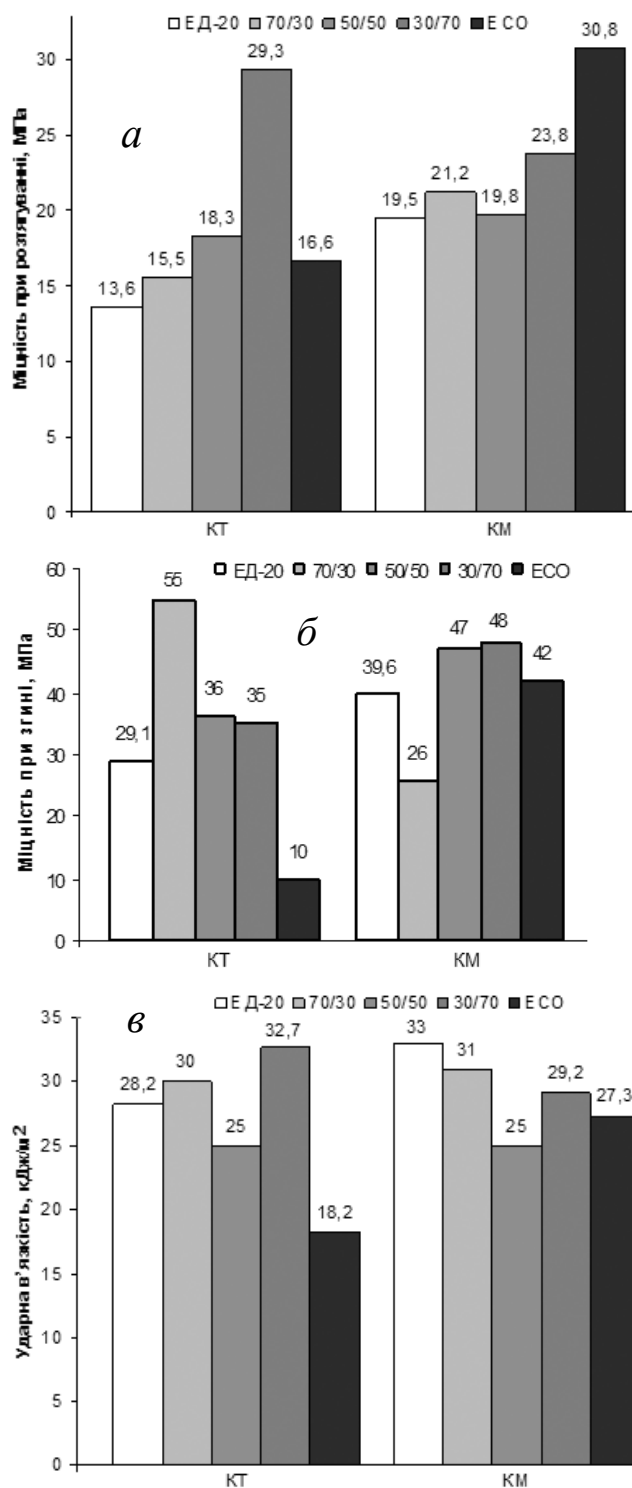


Рис. 3. Залежність міцності при розтягуванні (а) та згині (б), ударної в'язкості (в) армованих біокомпозитів від складу сполучного.

до створення порожнин та зменшення міцності на розтягування. Біокомпозит з плетеної конопляної тканини гладкого плетіння більш чутливий до наявності дефектів, незважаючи на те, що він краще просякнутий і має більш однорідні властивості. Введення ЕСО в епоксидне сполучне зменшує його жорсткість, що збільшує міцність на розтягування армованих конопляною тканиною біокомпозитів.

На відміну від плетеної конопляної тканини біокомпозити з конопляного мату (КМ) (рис. 3, а), показують більш високі показники міцності на розтягування, що обумовлено різною орієнтацією волокон у матеріалі, супроти рівномірного розподілу волокон у тканині. Введення ЕСО в епоксидне сполучне (таблиця, зразки 2–4) сприяє його пластифікації, що покращує гнучкість армованих біокомпозитів та зменшує концентрацію напруги при навантаженні і приводить до більш високих механічних показників у порівнянні з неармованими.

Результати випробувань міцності при згині армованих біокомпозитів (рис. 3, б) показують значне підвищення міцності при згині для армованих біокомпозитів у порівнянні з показниками вихідних біокомпозитів, причому при використанні сполучного на основі ЕСО (таблиця, зразок 5) спостерігається значне збільшення міцності при згині для КМ на відміну від КТ. Тобто в залежності від типу армувального матеріалу ЕСО сприяє сумісності між полімерною матрицею та армувальним матеріалом.

Аналіз проведених досліджень показав, що застосування конопляної тканини та конопляного волокнистого мату значно підвищує ударну в'язкість армованих біокомпозитів (рис. 3, в), що може бути обумовлено пластифікаційною деформацією між компонентами самого сполучного та армувальними матеріалами.

Загалом, біокомпозити, армовані КМ, незалежно від кількості введеної ЕСО, показують кращі механічні властивості, ніж армовані біокомпозити КТ, які більш чутливі до наявності дефектів полімерної матриці, незважаючи на те, що вони краще просякнуті та мають більш однорідні властивості.

ВИСНОВКИ. Розроблено біоепоксидні сполучні з використанням епоксидованої соєвої олії як часткової заміни епоксидної смоли. Дані ІЧ-дослідження формування біоепоксидного сполучного підтвердили перебіг реакцій епоксидних груп ЕД-20 та ЕСО з і-МТГФ.

Результати вивчення механічних властивостей отриманих композитів показали ефективність введення до складу сполучного епоксидованої соєвої олії: спостерігали підвищення міцності на розтягування та ударної в'язкості біокомпозитів у порівнянні з такими для вихідної епоксидної смоли.

Із застосуванням армувальних компонентів — конопляної тканини та конопляного волокнистого мату — отримано армовані композиційні матеріали. Механічні характеристики біокомпозитів мають вищі показники, ніж такі для композитів, одержаних на основі вихідної ЕД-20.

БИОЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ АНГИДРИДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Л.Н.Яценко*, Н.В.Яровая, Т.Ф.Самойленко, А.А.Бровко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

*e-mail: lara.yashchenko@gmail.com

Разработаны биоэпоксидные связующие ангидридного отверждения, изучено влияние количества эпоксидированного соевого масла, как частичной замены эпоксидной смолы, на механические свойства композитов. С помощью инфракрасной спектроскопии исследован процесс отверждения биоэпоксидного связующего, а оптической микроскопии — структура исходных эпоксидных композиций и биокмпозитов. Установлено, что прочность при растяжении, относительное удлинение и ударная вязкость биокмпозитов значительно повышается при введении эпоксидированного соевого масла по сравнению с исходными композитами. Показана эффективность биоэпоксидного связующего при получении армированных биокмпозитов с использованием конопляной ткани и конопляного волокнистого мата как армирующих материалов. Прочность при изгибе и ударная вязкость армированных биокмпозитов существенно выше, чем у исходных

биокмпозитов. Эпоксидированное соевое масло может быть успешно применено как заменитель части синтетической эпоксидной смолы для получения биокмпозитов с улучшенными механическими свойствами.

К л ю ч е в ы е с л о в а: биоэпоксидные связующие, эпоксидированное соевое масло, конопляный волокнистый мат, конопляная ткань, механические свойства.

BIOEPOXIDE MATRICES OF ANHYDRIDE CURING FOR STRUCTURE COMPOSITES

L.M.Yashchenko*, N.V.Yarova, T.F.Samoilenko, O.O.Brovko

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: lara.yashchenko@gmail.com

Bioepoxide matrices of anhydride curing were worked out and the effect of the amount of epoxidized soybean oil, as a partial substitute of epoxy resin, on the mechanical properties of the composites was investigated. The curing process of bioepoxide matrix was studied by infrared spectroscopy method. It is shown that during the formation of bioepoxide matrix, the reactions of epoxy groups of ED-20 and ESO with i-MTHP occur. By means of optical microscopy method it is revealed that the initial epoxy composite is a homogeneous material, whereas composites with different content of epoxidized soybean oil have a two-phase morphology with different sized spherical inclusions dispersed in a polymer matrix that is a typical characteristic for impact-resistant polymers.

Mechanical tests of polymeric composites samples were carried out to determine the effect of the content of epoxidized soybean oil on tensile strength, flexural strength, and impact resistance. It was illustrated that with the addition of epoxidized soybean oil tensile strength and relative elongation of biocomposites were considerably increased compared to the initial composites.

The introduction of a flexible block of epoxidized soybean oil into a rigid epoxy matrix leads to an increase in the dissipation of internal stresses in the structure of biocomposites, and, therefore, to a raise in impact resistance. Such an effect is a result of reducing the crosslinking density of biocomposites.

The efficiency of the application of bioepoxide matrix for obtaining reinforced biocomposites with hemp fabric and hemp fibrous mat as reinforcing materials was shown. The mechanical properties of rein-

forced composites depend on the nature of the polymer matrix, the distribution and orientation of the reinforcing fibers, and the nature of the interactions between the fiber and the matrix. Biocomposites reinforced with hemp mat, regardless of the amount of epoxidized soybean oil added, demonstrate better mechanical properties than biocomposites reinforced with hemp fabric, which are more sensitive to the presence of defects in the polymer matrix, eventaking into account their have deeper impregnation and more homogeneous properties.

A significant increase in the flexing strength and impact resistance of reinforced biocomposites compared to the initial biocomposites was observed. The results of research illustrated that epoxidized soybean oil may be successfully applied as a substitute for a part of a synthetic epoxy resin to produce biocomponents with improved mechanical properties.

К е у w o r d s: биоэпоксидные связующие, эпоксидированное соевое масло, конопляный волокнистый мат, конопляная ткань, механические свойства.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Fan-Long Jin, Xiang Li, Soo-Ji.* Synthesis and application of epoxy resins: A review // *J. Industr. Ing. Chem.* -2015. -**29**. -P. 1–11.
2. *Raj M.M., Patel H.V., Patel N.V. et al.* High performance water bornecoatings from epoxy resin and novel acrylamide based curing agents // *Arch. Appl. Sci. Res.* -2014. -**6**. -P. 35–46.
3. *Мошинский Л.* Эпоксидные смолы и отвердители. -Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд., 1995.
4. *Petrie E.M.* Epoxy Adhesive Formulations. McGRAW- HILL, 2006.
5. *Лу Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. -М.: Энергия, 1973.
6. *Mosiewicki M.A., Aranguren M.I.* A short review on novel biocomposites based on plant oil Precursors // *Europ. Polym. J.* -2013. -№ 3. -P. 3–13.
7. *Meiorin C., Aranguren M.I., Mosiewicki M.A.* Vegetable oil based thermoset copolymers with shape memory behavior and damping capacity // *Polym. Int.* -2012. -**64**, № 5. -P. 735–742.
8. *Tsujimoto T., Uyama H., Kobayashi S.* Green nanocomposites from renewable resources: Biodegradable plant oil-silica hybrid coatings // *Macromol. Rapid Commun.* -2003. -№ 24. -P. 711–714.
9. *Lu J., Hong C.K., Wool R.P.* Bio-based nanocomposites from functionalized plant oils and layered silicate // *J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys.* -2004. -№ 42. -P. 1441–1450.
10. *Uyama H., Kuwabara M., Tsujimoto T. et al.* Green nanocomposites from renewable resources plant oil-clay hybrid materials // *Chem. Mater.* -2003. -№ 15. -P. 2492–2494.
11. *Stuart R.C., Guy B., Clark A.J. et al.* Synthetic Mimicking of Plant Oils and Comparison with Naturally Grown Products in Polyurethane Synthesis // *Macromol. Biosci.* -2008. -**8**. -P. 526–532.
12. *Adekunle K.F., Akesson D., Skrifvars M.* Synthesis of reactive soybean oils for use as biobased thermoset resins in structural natural fiber composites // *J. Appl. Polym. Science.* -2010. -**115**, № 6. -P. 3137–3145.
13. *Tayde S., Patnaik M., Bhagt S.L.* Epoxidation of vegetable oils: A review // *International Journal of Advanced Research and Technology.* -2011. -№ 4. -P. 491–501.
14. *Pan X., Sengupta P., Webster D.C.* High biobased content epoxy-anhydride hermosets from epoxidized sucrose esters of fatty acids // *Biomacromolecules.* -2011. -**12**. -P. 2416–2428.
15. *Bo L., Yang L.T., Dai H.H. et al.* Kinetic studies on oxirane cleavage of epoxidized soybean oil by methanol and characterization of polyols // *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* -2008. -**85**. -P. 113–117.
16. *Altuna F.I., Esposito L., Ruseckaite R.A. et al.* Syntactic foams from copolymers based on epoxidized soybean oil // *Composites: Pt A.* -2010. -**41**. -P. 1238–1244.
17. *Wambua P., Vangrimde B., Lomov V. et al.* The response of natural fibre composites to ballistic impact by fragment simulating projectiles // *Composites Structures.* -2007. -**77**, № 2. -P. 232–240.
18. *Raditoiu A., Raditoiu V., Gabor R. et al.* Thermo-mechanical behavior of cellulosic textiles coated with some colored silica hybrids // *U.P.B. Sci. Bull., S. A.* -2013. -**75**, № 4. -P. 285–292.
19. *Wendi Liu, Tianshun Xie, Renhui Qiu.* Improvement of properties for biobased composites from modified soybean oil and hemp fibers: Dual role of diisocyanate // *Composites: Pt A.* -2016. -**90**. -P. 278–285.
20. *Gu H., Guo J., Wei H. et al.* Transparent Anhydride-Cured Epoxy Nanocomposites Reinforced with Polyaniline // *J. Mater. Chem. Pt C.* -2015. -**3**. -P. 8152–8165.
21. *Paramarta A, Webster D.C.* Bio-based high performance epoxy-anhydride thermosets for structural composites: The effect of composition variables // *Reactive and Functional Polymers.* -2016. -**105**. -P. 140–149.
22. *Сигуа С., Хана Д.* Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
23. *Бакнелл К.Б.* Ударопрочные пластики. -Л.: Химия, 1981.

24. Yang G., Fu S., Yang J. Preparation and Mechanical Properties of Modified Epoxy Resins with Flexible Diamines // *Polymer*. -2007. -**48**. -P. 302–310.
 25. Cerit A., Marti M.E., Soydal U. et al. Effect of Modification with Various Epoxide Compounds on Mechanical, Thermal, and Coating Properties of Epoxy Resin // *Int. J. Polym. Sci.* -2016. -**7**. -P. 1–13.
- REFERENCES
1. Fan-Long Jin., Xiang Li, Soo-Ji. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. **29**: 1.
 2. Raj M.M., Patel H.V., Patel N.V., Parmar J.S. High performance water borne coatings from epoxy resin and novel acrylamide based curing agents. *Arch. Appl. Sci. Res.* 2014. **6**: 35.
 3. Moshinsky L. *Epoxy resins and hardeners*. (Tel-Aviv: Arcadia Press Co., Ltd., 1995).
 4. Petrie E.M. *Epoxy Adhesive Formulations*. (McGraw-Hill, 2006).
 5. Lee H., Neville K. *Epoxy Resin Handbook*. (Moscow: Energy, 1973). [in Russian].
 6. Mosiewicki M.A., Aranguren M.I. A short review on novel biocomposites based on plant oil Precursors. *Europ. Polym. J.* 2013. (3): 3.
 7. Meiorin C., Aranguren M.I., Mosiewicki M.A. Vegetable oil based thermoset copolymers with shape memory behavior and damping capacity. *Polym Int.* 2012. **64** (5): 735.
 8. Tsujimoto T., Uyama H., Kobayashi S. Green nanocomposites from renewable resources: Biodegradable plant oil-silica hybrid coatings. *Macromol. Rapid Commun.* 2003. (24): 711.
 9. Lu J., Hong C.K., Wool R.P. Bio-based nanocomposites from functionalized plant oils and layered silicate. *J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys.* 2004. (42): 1441.
 10. Uyama H., Kuwabara M., Tsujimoto T., Kobayashi S. Green nanocomposites from renewable resources plant oil-clay hybrid materials. *Chem. Mater.* 2003. (15): 2492.
 11. Stuart R.C., Guy B., Clark A.J., Kirwan K., Jacobs D., Makenji K., Pink D. Synthetic Mimicking of Plant Oils and Comparison with Naturally Grown Products in Polyurethane Synthesis. *Macromol. Biosci.* 2008. (8): 526.
 12. Adekunle K.F., Akesson D., Skrifvars M. Synthesis of reactive soybean oils for use as biobased thermoset resins in structural natural fibre composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. **115** (6): 3137.
 13. Tayde S., Patnaik M., Bhagt S.L. Epoxidation of vegetable oils: A review. *International Journal of Advanced Research and Technology*. 2011. (4): 491.
 14. Pan X, Sengupta P, Webster D.C. High biobased content epoxy-anhydride hermesets from epoxidized sucrose esters of fatty acids. *Biomacromolecules*. 2011. **12**: 2416.
 15. Bo L., Yang L.T., Dai H.H., Yi A.H. Kinetic studies on oxirane cleavage of epoxidized soybean oil by methanol and characterization of polyols. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 2008. **85**: 113.
 16. Altuna F.I., Esposito L., Ruseckaite R.A., Stefani P.M. Syntactic foams from copolymers based on epoxidized soybean oil. *Composites: Part A*. 2010. **41**: 1238.
 17. Wambua P., Vangrimde B., Lomov V., Verpoest I. The response of natural fibre composites to ballistic impact by fragment simulating projectiles. *Composites Structures*. 2007. **77** (2): 232.
 18. Alina Raditoiu, Valentin Raditoiu, Raluca Gabor, Cristian-Andi Nicolae, Marius Ghurea, Gheorghe Hubca. Thermo-mechanical behavior of cellulosic textiles coated with some colored silica hybrids. *U.P.B. Sci. Bull., S. A.* 2013. **75** (4): 285.
 19. Wendi Liu, Tianshun Xie, Renhui Qiu. Improvement of properties for biobased composites from modified soybean oil and hemp fibers: Dual role of diisocyanate. *Composites: Part A*. 2016. **90**: 278.
 20. Gu H., Guo J., Wei H., Yan X., Ding D., Zhang X., He Q., Tadakamalla S., Wang X. Ho T.C. Transparent Anhydride-Cured Epoxy Nanocomposites Reinforced with Poly(aniline). *J. Mater. Chem. Part C*. 2015. **3**: 8152.
 21. Paramarta A., Webster D.C. Bio-based high performance epoxy-anhydride thermosets for structural composites: The effect of composition variables. *Reactive and Functional Polymers*. 2016. **105**: 140.
 22. Sigia S., Hana D. *Quantitative Organic Analysis by Functional Groups*. (Moscow: Chimija, 1983). [in Russian].
 23. Bucknall C.B. *Toughened plastics*. (Leningrad: Chimija, 1981). [in Russian].
 24. Yang G., Fu S., Yang J. Preparation and Mechanical Properties of Modified Epoxy Resins with Flexible Diamines. *Polymer*. 2007. **48**: 302.
 25. Cerit A., Marti M.E., Soydal U., Ahmetle G. Effect of Modification with Various Epoxide Compounds on Mechanical, Thermal, and Coating Properties of Epoxy Resin. *Int. J. Polym. Sci.* 2016. **7**: 1.

Надійшла 17.10.2018