

ISSN 1025-6415

**Д**

**ОПОВІДІ**

**НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ**

МАТЕМАТИКА  
ПРИРОДОЗНАВСТВО  
ТЕХНІЧНІ НАУКИ

ГОЛОВНИЙ  
РЕДАКТОР ЖУРНАЛУ  
академік НАН УКРАЇНИ  
П.Г. КОСТЮК

**8**

**2006**

лактозовмісних поліуретанових еластомерів з іммобілізованим амізоном характеризуються повільним перебігом біодеструкції, який супроводжується тривалим збереженням міцності при розриві (до шести місяців дослідження) з одночасним зростанням відносного подовження. Полімерні лікарські форми з піроксикамом мають більшу здатність до біодеструкції. Чим нижчий вміст лактозовмісного фрагмента в структурі поліуретанового еластомеру, тим швидше і глибше проходить цей процес в модельному середовищі 199. Полімери й лікарські форми, які взагалі не містять лактозовмісних фрагментів (зразки P22, P22-2П, P22-6A), досягають найвищого рівня деструкції.

1. Resiak I., Rokicki G. Modified polyurethanes for biomedical application // *Polymers*. – 2000. – 45, No 9. – P. 592–602.
2. Measurement of 2, 4-toluenediamine in Urine and Serum Samples from Women with Meme or Replicon Breast Implants // *Plast. and Reconstruc. Surgery*. – 1997. – 100, No 5. – 1291–1298.
3. Woo G. L. Y., Mittelman M. W., Santerre J. P. Synthesis and characterization of a novel biodegradable antimicrobial polymer // *Biomater.* – 2000. – 21. – 1235–1246.
4. Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А. Полимеры в эндопротезировании. – Киев: Наук. думка, 1983. – 160 с.
5. Рожнова Р. А., Замуліна Л. І., Галатенко Н. А., Гладир І. І. Синтез та дослідження лактозовмісних поліуретанових еластомерів // *Доп. НАН України*. – 2005. – № 11. – С. 182–186.
6. Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Левенец Е. Г. та ін. Исследование новых биологически активных сегментированных полиуретановых эластомеров для оболочек гидрофильных имплантатов // *Полимер. журн.* – 2004. – 26, № 3. – С. 215–219.
7. Храмовский В. А., Куценко О. М., Гриценко Т. М. и др. Водородная связь и ИК-спектры полиуретанов // *Докл. АН СССР*. – 1985. – 285, № 1. – С. 150–154.
8. Жерновая Л. Н., Галатенко Н. А., Храмовский В. А. Изучение биостабильности фторированных полиуретанов // *Композиц. полимер. материалы*. – 2000. – № 1. – С. 26–30.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 07.02.2006

УДК 548.312.3

© 2006

Ю. О. Тітов, Н. М. Белявіна, В. Я. Марків,  
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, В. В. Чумак

### Кристалічна структура $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ )

*The crystal slab perovskite-like structures (LPS) of compounds  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) have been determined by X-ray powder diffraction. The peculiarities of the LPS structures of the synthesized and known gallium and iron containing compounds and phases of the  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  – type have been analyzed.*

Підвищений інтерес до сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La} - \text{Sm}, \text{Na}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ;  $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}$ ;  $n = 2-6$ , де  $n$  – число шарів октаєдрів  $\text{BO}_6$  в перовскітоподібному блоці) обумовлений наявністю в них комплексу електрофізичних, оптичних та каталітичних властивостей [1, 2].

Аналіз даних про будову відомих сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  показав, що кристалічна структура товстоблочних ( $n > 4$ ) представників цього сімейства визначена лише для таких сполук, в яких за атоми типу В виступають виключно атоми  $d$ -елементів (Ti, Nb, Fe) [1–6]. В той самий час одним із факторів, який істотно впливає на властивості та кристалічну структуру представників зазначеного класу сполук, є електронна будова атомів у А- й В-позиціях їх ШПС.

Мета даної роботи — визначення кристалічної структури перших п'ятишарових сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з атомами  $p$ -елемента в В-підрешітці ШПС —  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ).

Полікристалічні зразки  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) синтезували за описаною в [7] методикою, шляхом термообробки ( $T = 1620$  К,  $\tau = 2$  год) шихти сумісноосаджених гідроксооксалатів із співвідношенням  $Ln : Ti : Ga = 5 : 4 : 1$ . Рентгенівські дифракційні спектри  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [8].

Дифрактограми  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) подібні до дифрактограм відповідних п'ятишарових сполук  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ . Їх індексування показало належність кристалічних структур  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) до моноклінної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) відповідає центросиметричній просторовій групі  $P2_1/b$ .

Початкову оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моноклінних моделей структур  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) проведено за відомими структурними даними для  $Pr_5Ti_4FeO_{17}$  й  $Nd_5Ti_4FeO_{17}$  (пр. гр.  $P2_1/b$ ) [6].

Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), а також дифракційні дані наведено у табл. 1, 2 та на рис. 1, 2. Уточнений при розрахунку структури склад сполук у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

ШПС  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), як і для всіх представників сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , утворена двовимірними перовскітоподібними блоками, кожний з яких складається з п'яти шарів деформованих октаєдрів, з'єднаних лише вершинами. Блоки зміщені один відносно одного в напрямі осі  $X$  на половину ребра перовскітового кубу і послідовно чергуються вздовж осі  $Y$  (рис. 2). Безпосередній зв'язок між октаєдрами  $TiO_6$ , які знаходяться на границях сусідніх перовскітоподібних блоків, відсутній. Блоки з'єднані за допомогою зв'язків  $-O - Ln - O-$ . Координаційні поліедри внутрішньоблочних атомів Ln (3), Ln (4) та Ln (5) є деформованими кубооктаєдрами. Необхідність утворення зв'язків  $-O - Ln - O-$  для зв'язування сусідніх перовскітоподібних блоків між собою зумовлює зсув зовнішньоблочних атомів Ln (1) й Ln (2) із кубооктаєдричних пустот майже до границі перовскітоподібного блока. Внаслідок цього координаційні числа атомів Ln (1) і Ln (2) є меншими за 12, а в їх оточення, крім атомів кисню їхнього власного блока, входять по два атоми кисню (O7, O12 для Ln (1) та O6, O13 для Ln (2)) прилеглого блока.

Зіставлення даних про будову  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) та аналогічних за складом відомих п'ятишарових сполук  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd; B^{III} = Fe$ ) [6] показало існування певної різниці в характері локалізації атомів  $B^{III}$  в октаєдричних позиціях їх перовскітоподібних блоків. У ШПС  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  всі атоми заліза упорядковано розташовані лише в центрі перовскітоподібного блока, причому позиції в центрі блока заселені виключ-

но атомами заліза. В ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) атоми галію теж розташовані в центральній частині блока, але більш розосереджені, займають половину центральних і чверть проміжних позицій перовскітоподібних блоків. Октаедричні позиції на краю блока в ШПС усіх сполук типу  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) заселені виключно атомами титану.

Аналіз даних про будову решти відомих Fe-, Ga-вмісних представників сімейства сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  (чотиришарових фаз  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{B}_{x/2}^{\text{III}}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) [9, 10]) показав, що входження атомів  $\text{B}^{\text{III}}$  у чотиришарову ШПС відбувається шляхом їх розта-

Таблиця 1. Структурні дані  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ )

Позиція	Атом	Заповнення	$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$			$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$		
			X	Y	Z	X	Y	Z
4e	Ln1	1	0,349(4)	0,2020(3)	0,534(3)	0,342(3)	0,2017(2)	0,548(2)
4e	Ln2	1	0,857(3)	0,2211(3)	0,601(2)	0,858(4)	0,2191(3)	0,621(1)
4e	Ln3	1	0,25	0,5	-0,006(2)	0,25	0,5	-0,009(4)
4e	Ln4	1	0,194(4)	0,4118(5)	0,513(5)	0,212(4)	0,4156(4)	0,505(3)
4e	Ln5	1	0,710(2)	0,4089(4)	0,507(4)	0,719(3)	0,4131(4)	0,519(3)
4e	Ti1	1	0,378(3)	0,3187(4)	0,544(5)	0,416(5)	0,3170(3)	0,553(3)
4e	Ti2	1	0,890(2)	0,3187(4)	0,544(5)	0,901(4)	0,3170(3)	0,553(3)
4e	Ti3	0,5	0,442(3)	0,4051(5)	0,019(4)	0,454(5)	0,4019(3)	0,014(3)
4e	Ga3	0,5	0,442(3)	0,4051(5)	0,019(4)	0,454(5)	0,4019(3)	0,014(3)
4e	Ti4	1	0,950(4)	0,4051(5)	0,019(4)	0,952(6)	0,4019(3)	0,014(3)
2a	Ti5	1	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
2d	Ga6	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4e	O1	1	0,502(5)	0,536(2)	0,201(4)	0,510(4)	0,534(2)	0,150(4)
4e	O2	1	0,009(4)	0,537(3)	0,195(5)	0,010(4)	0,537(3)	0,170(5)
4e	O3	1	0	0,453(3)	0,304(5)	0	0,453(4)	0,285(5)
4e	O4	1	0,5	0,452(2)	0,310(5)	0,5	0,452(2)	0,285(6)
4e	O5	1	0,25	0,5	0,434(6)	0,25	0,5	0,441(7)
4e	O6	1	0,094(4)	0,212(3)	0,324(7)	0,090(5)	0,215(2)	0,329(6)
4e	O7	1	0,616(5)	0,213(2)	0,321(5)	0,616(6)	0,217(3)	0,321(4)
4e	O8	1	0,065(3)	0,121(1)	0,199(4)	0,055(4)	0,121(4)	0,200(5)
4e	O9	1	0,556(5)	0,120(3)	0,191(7)	0,553(5)	0,120(1)	0,185(4)
4e	O10	1	0,074(5)	0,137(2)	0,755(5)	0,074(6)	0,138(3)	0,755(6)
4e	O11	1	0,576(4)	0,135(3)	0,770(6)	0,580(3)	0,138(3)	0,759(5)
4e	O12	1	0,416(5)	0,276(3)	0,320(5)	0,429(5)	0,274(4)	0,327(5)
4e	O13	1	0,856(7)	0,276(1)	0,315(4)	0,860(5)	0,274(3)	0,315(6)
4e	O14	1	0,160(5)	0,334(2)	0,550(7)	0,167(4)	0,334(2)	0,556(5)
4e	O15	1	0,651(6)	0,336(4)	0,590(5)	0,652(6)	0,336(3)	0,550(4)
4e	O16	1	0,200(5)	0,401(3)	0,037(6)	0,206(6)	0,405(2)	0,073(6)
4e	O17	1	0,699(6)	0,408(2)	0,029(5)	0,709(5)	0,404(3)	0,022(5)
Сполука			$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$			$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$		
Просторова група			$\text{P}2_1/\text{b}$ (№ 14)			$\text{P}2_1/\text{b}$ (№ 14)		
Періоди елементарної решітки, нм			$a = 0,7726(2)$ $b = 3,1455(5)$ $c = 0,54708(9)$ $\angle\gamma = 96,993(8)$			$a = 0,7689(1)$ $b = 3,1438(5)$ $c = 0,5456(1)$ $\angle\gamma = 97,03(1)$		
Незалежні відбиття			521			489		
Загальний ізотропний В фактор, $\text{nm}^2$			$0,74(3) \cdot 10^{-2}$			$1,27(3) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_w = 0,082$			$R_w = 0,078$		

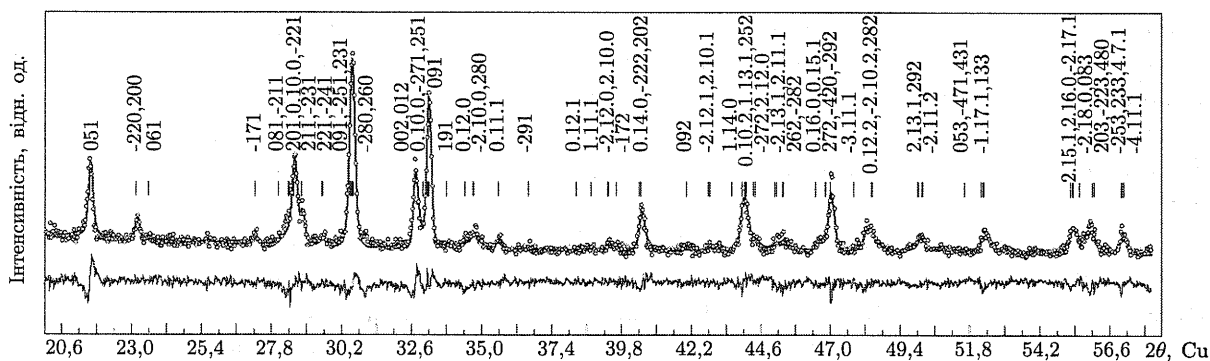
Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації полієдрів  $MeO_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ )

Атом	$Pr_5Ti_4GaO_{17}$	$Nd_5Ti_4GaO_{17}$	Атом	$Pr_5Ti_4GaO_{17}$	$Nd_5Ti_4GaO_{17}$
	$d, \text{нм}$	$d, \text{нм}$		$d, \text{нм}$	$d, \text{нм}$
1	2	3	4	5	6
$Ln(1) - O(6)$	0,234(4)	0,236(2)	$Ln(5) - O(10)$	0,271(3)	0,280(3)
$- O(7)$	0,236(4)	0,244(4)	$- O(3)$	0,272(3)	0,269(2)
$- O(13)$	0,237(1)	0,233(3)	$- O(11)$	0,278(3)	0,299(2)
$- O(12)$	0,243(2)	0,238(1)	$- O(17)$	0,286(3)	0,276(2)
$- O(12)^*$	0,260(3)	0,259(1)	$- O(5)$	0,286(1)	0,272(2)
$- O(15)$	0,271(2)	0,297(1)	$- O(1)$	0,299(2)	0,314(2)
$- O(10)$	0,302(2)	0,292(3)	$- O(2)$	0,306(2)	0,298(3)
$- O(7)^*$	0,308(2)	0,294(3)	$Ln(5) - O_{\text{cep.}}$	0,268	0,272
$- O(11)$	0,318(3)	0,309(2)	$\Delta Ln(5)O_{12}$	$83 \cdot 10^{-4}$	$73 \cdot 10^{-4}$
$- O(15)$	0,327(2)	0,299(1)			
$Ln(1) - O_{\text{cep.}}$	0,274	0,270	$Ti(1) - O(14)$	0,181(3)	0,205(3)
$\Delta Ln(1)O_{10}$	$164 \cdot 10^{-4}$	$116 \cdot 10^{-4}$	$- O(7)$	0,182(1)	0,181(3)
			$- O(12)$	0,187(1)	0,184(1)
$Ln(2) - O(13)^*$	0,233(1)	0,240(3)	$- O(11)$	0,209(1)	0,214(1)
$- O(7)$	0,240(4)	0,247(4)	$- O(9)$	0,209(1)	0,209(1)
$- O(6)$	0,242(4)	0,240(3)	$- O(15)$	0,212(2)	0,184(2)
$- O(6)^*$	0,242(3)	0,235(1)	$Ti(1) - O_{\text{cep.}}$	0,197	0,196
$- O(12)$	0,244(3)	0,251(2)	$\Delta Ti(1)O_6$	$47 \cdot 10^{-4}$	$47 \cdot 10^{-4}$
$- O(13)$	0,250(1)	0,239(2)			
$- O(14)$	0,300(1)	0,290(2)	$Ti(2) - O(6)$	0,182(1)	0,182(1)
$Ln(2) - O_{\text{cep.}}$	0,250	0,249	$Ti(2) - O(13)$	0,184(1)	0,188(2)
$\Delta Ln(2)O_7$	$70 \cdot 10^{-4}$	$58 \cdot 10^{-4}$	$Ti(2) - O(15)$	0,200(2)	0,207(2)
			$- O(8)$	0,207(3)	0,201(1)
$Ln(3) - O(5)$	0,241(3)	0,246(1)	$- O(14)$	0,209(2)	0,205(3)
$- O(1)$	0,241(2)	0,232(2)	$- O(10)$	0,211(3)	0,215(2)
$- O(2)$	0,242(3)	0,236(3)	$Ti(2) - O_{\text{cep.}}$	0,199	0,200
$- O(2)$	0,256(3)	0,250(3)	$\Delta Ti(2)O_6$	$35 \cdot 10^{-4}$	$32 \cdot 10^{-4}$
$- O(1)$	0,257(2)	0,237(2)			
$- O(4)$	0,284(2)	0,274(1)	$(Ti, Ga)(3) - O(11)$	0,186(2)	0,183(1)
$- O(3)$	0,285(2)	0,279(1)	$- O(16)$	0,186(3)	0,194(3)
$- O(17)$	0,288(1)	0,299(2)	$- O(9)$	0,196(4)	0,192(1)
$- O(3)$	0,305(2)	0,297(1)	$- O(17)$	0,198(3)	0,195(3)
$- O(5)$	0,307(3)	0,300(2)	$- O(4)$	0,218(2)	0,216(1)
$- O(16)$	0,310(1)	0,299(1)	$- O(1)$	0,221(3)	0,219(1)
$- O(4)$	0,312(2)	0,304(1)	$(Ti, Ga)(3) - O_{\text{cep.}}$	0,201	0,200
$Ln(3) - O_{\text{cep.}}$	0,277	0,271	$\Delta (Ti, Ga)(3)O_6$	$48 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-4}$
$\Delta Ln(3)O_{12}$	$96 \cdot 10^{-4}$	$104 \cdot 10^{-4}$			
			$Ti(4) - O(10)$	0,185(2)	0,181(2)
$Ln(4) - O(8)$	0,237(3)	0,251(2)	$- O(8)$	0,193(3)	0,189(1)
$- O(3)$	0,239(3)	0,244(2)	$- O(16)$	0,195(2)	0,197(3)
$- O(14)$	0,244(2)	0,256(2)	$- O(17)$	0,196(2)	0,188(3)
$- O(9)$	0,248(4)	0,245(2)	$- O(2)$	0,215(2)	0,215(2)
$- O(16)$	0,263(3)	0,238(1)	$- O(3)$	0,217(2)	0,218(1)
$- O(4)$	0,277(3)	0,265(2)	$Ti(4) - O_{\text{cep.}}$	0,200	0,198
$- O(11)$	0,278(3)	0,281(2)	$\Delta Ti(4)O_6$	$34 \cdot 10^{-4}$	$49 \cdot 10^{-4}$
$- O(5)$	0,279(2)	0,266(2)			
$- O(10)$	0,281(3)	0,294(3)	$Ti(5) - 2O(3)$	0,183(1)	0,189(1)
$- O(2)$	0,287(2)	0,298(3)	$- 2O(5)$	0,197(1)	0,195(2)

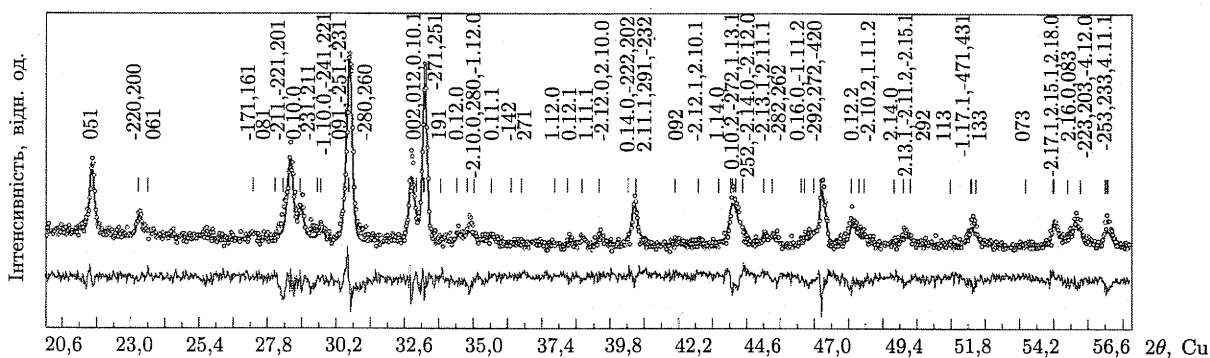
Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6
- O(16)	0,289(3)	0,311(1)	- 2O(2)	0,203(1)	0,214(2)
- O(1)	0,311(2)	0,313(2)	Ti(5) - O <sub>сеп.</sub>	0,194	0,199
Ln(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,269	0,272	$\Delta$ Ti(5)O <sub>6</sub>	$19 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$
$\Delta$ Ln(4)O <sub>12</sub>	$68 \cdot 10^{-4}$	$89 \cdot 10^{-4}$			
Ln(5) - O(8)	0,232(3)	0,242(2)	Ga(6) - 2O(4)	0,183(1)	0,191(1)
- O(15)	0,233(2)	0,242(2)	- 2O(5)	0,197(1)	0,195(2)
- O(9)	0,237(4)	0,239(2)	- 2O(1)	0,199(2)	0,219(1)
- O(4)	0,248(3)	0,254(2)	Ga(6) - O <sub>сеп.</sub>	0,193	0,202
- O(17)	0,262(3)	0,273(2)	$\Delta$ Ga(6)O <sub>6</sub>	$13 \cdot 10^{-4}$	$38 \cdot 10^{-4}$

\* Міжблочні Ln - O відстані.



a



b

Рис. 1. Фрагменти дифрактограм Ln<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>GaO<sub>17</sub> (а — Pr<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>GaO<sub>17</sub>, б — Nd<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>GaO<sub>17</sub>, експеримент — кружечки, розрахунок — суцільна лінія; Cu<sub>Kα</sub>-випромінювання)

шування переважно у внутрішніх шарах перовскітоподібних блоків. Але тут, як і у випадку п'ятишарових сполук Ln<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>V<sup>III</sup>O<sub>17</sub>, спостерігається менш впорядкований (у порівнянні з залізом) розподіл атомів галію у шарах перовскітоподібного блока. Так, якщо в ШПС La<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Fe<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>O<sub>14</sub> атоми заліза розташовані тільки у внутрішніх шарах чотиришарового блока, то в ШПС La<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Ga<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>O<sub>14</sub> у внутрішніх шарах перовскітоподібного блока локалізовано ~ 2/3 атомів галію, а решта знаходиться на границях блока.

Тенденція до упорядкування катіонів в іонних кристалах визначається в основному різницями їх іонних зарядів  $\Delta q$ , радіусів  $\Delta R$  та електронною будовою катіонів. Оскільки різ-

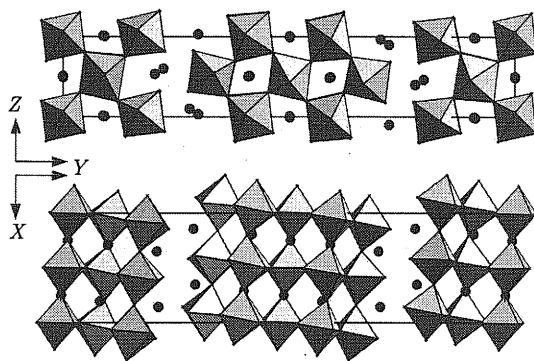


Рис. 2. Проекції структури  $\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  на площини  $YZ$  й  $XY$  у вигляді октаедрів  $(\text{Ti}, \text{Ga})\text{O}_6$  і атомів  $\text{Pr}$  (●)

ниця зарядів іонів чотиривалентного титану та тривалентного заліза (галію) мінімальна і тому недостатня для виникнення надструктури розміщення в вищезазначених об'єктах, а іонні радіуси заліза та галію відрізняються лише на 4%, то можна стверджувати, що менш впорядкований (в порівнянні з залізом) розподіл атомів галію у шарах перовскітоподібних блоків сполук типу  $A_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  зумовлений в основному відмінностями їх електронної будови.

Таким чином, авторами даного повідомлення визначено особливості кристалічної будови перших індивідуальних сполук типу  $A_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з атомами  $p$ -елемента в  $B$ -підрешітці ШПС —  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Аналіз одержаних і відомих даних вказує на те, що на характер розподілу тривалентних атомів у перовскітоподібних блоках сполук типу  $A_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  впливає (крім інших факторів) електронна конфігурація катіона  $\text{B}^{3+}$ .

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. Synthesis of perovskite-related layered  $A_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_x$  type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // *Progr. Solid State Chem.* – 2001. – 29, No 1. – P. 1–70.
2. Hwang D. W., Kim H. G., Kim J. et al. Photocatalytic water-splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites // *J. Catal.* – 2000. – 193, No 1. – 40–48.
3. Тітов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я. та ін. Кристалічна структура  $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) // *Доп. НАН України.* – 2004. – № 10. – С. 147–152.
4. Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya. et al. Crystal structure of  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  // *J. of Alloys and Compounds.* – 2005. – 387, No 1./2. – P. 82–85.
5. Zuniga F. J., Darriet J.  $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ : a layered perovskite  $A_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  compound // *Acta Crystallogr.* – 2003. – C59. – P. i18-i20.
6. Тітов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С. та ін. Кристалічна структура  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) // *Доп. НАН України.* – 2005. – № 12. – С. 149–154.
7. Тітов Ю. А., Сьч А. М., Мельник В. М., Бондаренко Т. Н. Поліморфізм  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  // *Журн. неорган. хімії.* – 1985. – 30, № 9. – С. 2433–2435.
8. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // *Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”.* КФМ’97. – Львів, 1997. – С. 260–261.
9. Тітов Ю. О., Сьч А. М., Марків В. Я. та ін. Шарувата перовскітоподібна структура фаз  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$  // *Доп. НАН України.* – 2001. – № 9. – С. 147–150.
10. Тітов Ю. О., Сьч А. М., Марків В. Я. та ін. Особливості локалізації гетероатомів Fe, Nb в шаруватій структурі сегнетоелектрика  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  // *Там же.* – 2002. – № 4. – С. 162–166.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 01.02.2006