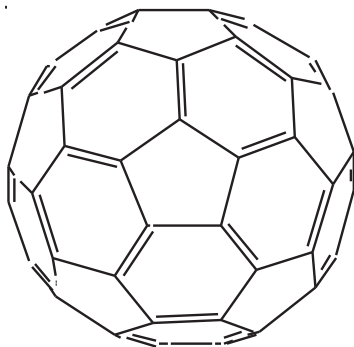


Член-кореспондент НАН України Г. О. Ковтун, Р. С. Жила,
Т. М. Каменєва

Обрив ланцюгів у реакції окиснення органічних сполук фулереном C_{60}

It is shown that fullerene C_{60} breaks the chains of oxidation reactions of organic compounds (primary and secondary alcohols, styrene, ethylbenzene) by interacting with alkyl and peroxy radicals (at 50–75 °C).

Синтез із вуглецевої плазми фулерену C_{60} ініціював розвиток нового напрямку в хімії кластерних сполук — дослідження його реакційної здатності [1–3]. Молекула фулерену C_{60} має сферичну форму й складається з конденсованих 20 шестичленних і 12 п'ятичленних циклів, що чергуються [3]:



Зв'язки між двома шестичленними циклами 6–6 (π -зв'язок) коротші, ніж між п'яти- і шестичленними 5–6 (σ -зв'язок), і становлять 0,138 і 0,145 нм відповідно [2]. Отже, молекула фулерену C_{60} , що складається тільки з атомів вуглецю, містить 30 слабо спряжених подвійних зв'язків і виступає в хімічних перетвореннях як електронodefіцитний сферичний поліолефін [2, 3]. Основним типом хімічних перетворень фулерену є реакції нуклеофільного, радикального та циклоприєднання за π -зв'язком [3].

Нами при дослідженні радикально-ланцюгового окиснення індивідуальних органічних сполук (первинних і вторинних спиртів, стиrolу, простих ліпідів [4], етилбензолу) киснем виявлено обрив ланцюгів в реакції окиснення фулереном C_{60} , що призводить до інгібування цих процесів окиснення (рис. 1).

У роботі використано комерційний зразок фулерену C_{60} фірми Merck (Німеччина), а також зразки, надані Р. О. Качканяном і В. О. Плужніковим (Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України). Зразки мали ступінь чистоти $> 99,6\%$ (мас.) і забезпечували відтворення кінетичних результатів окиснення досліджуваних органічних сполук. Антиокиснювальні властивості фулерену досліджували методом ініційованого окиснення при 50–75 °C [5, 6]. Органічні субстрати марки “ч” (бензиловий спирт, *n*-октанол, циклогексанол, стиrol, етилбензол) і розчинник — хлоробензол марки “хч” очищали від можливих інгібуючих домішок шляхом одноразового пропускання їх через колонку з активованими

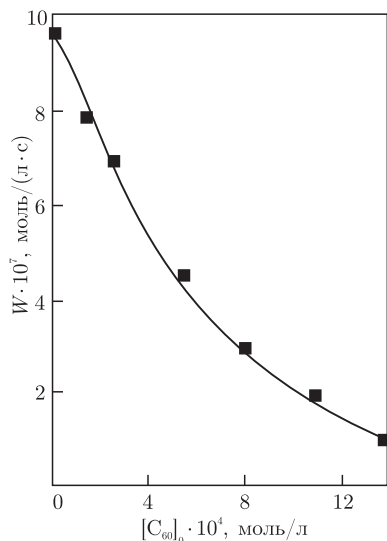


Рис. 1. Залежність швидкості окиснення бензилового спирту W (при $[C_6H_5CH_2OH] = 4,82$ моль/л у хлоробензолі) від початкової концентрації фулерену C_{60} при швидкості ініціювання вільних радикалів $W_i = 2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) ($50^\circ C$)

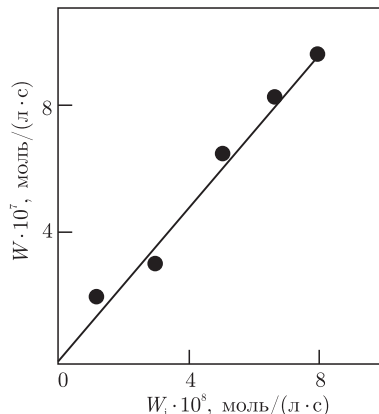


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення бензилового спирту W (при $[C_6H_5CH_2OH] = 4,82$ моль/л у хлоробензолі) від швидкості ініціювання вільних радикалів W_i при $[C_{60}]_0 = 1,38 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($50^\circ C$)

оксидом алюмінію й вугіллям з подальшою дистиляцією в атмосфері аргону. Як ініціатор ланцюгів окиснення використовували 2,2-азо-*bis*-ізобутиронітрил марки “ч”, що був очищений перекристалізацією з етанолу. Константу швидкості ініціювання розраховували, згідно з даними роботи [5]. Спектри електронно-парамагнітного резонансу (ЕПР) вільних радикалів, що утворюються в розчинах стиrolу й фулерену, реєстрували на приладі трисантиметрового діапазону типу ЕПР-2 при кімнатній температурі [5].

Початкову швидкість (W_0) ініційованого окиснення досліджуваних субстратів у розчинах хлоробензолу (яку визначали по поглинанню кисню при парціальному тиску $P_{O_2} = 0,02$ МПа), що є обернено пропорційною концентрації фулерену (див. рис. 1) і прямо пропорційною швидкості ініціювання ланцюгів окиснення 2,2-азо-*bis*-ізобутиронітрилом W_i (рис. 2), опишемо рівнянням:

$$W = \frac{\text{const}W_i}{[C_{60}]_0} \quad (1)$$

Однак залежності швидкості окиснення W від P_{O_2} та від початкової концентрації бензилового спирту (RH) — нелінійні. Порядки швидкості окиснення при $50^\circ C$ становлять $0,52 \pm 0,09$ (для O_2) і $0,83 \pm 0,08$ (для RH), $W_i = 2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с), $[C_{60}]_0 = 1,39 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Одержані кінетичні закономірності окиснення RH — наслідок різної реакційної здатності фулерену в актах обриву ланцюгів з носіями ланцюгів окиснення — пероксильними $ROO\cdot$ ($R = C_6H_5CH_2OH$) і алкільними радикалами $R\cdot$.

Якщо обрив ланцюгів в реакції окиснення на молекулах фулерену C_{60} відбувається тільки за участю пероксильних радикалів, то швидкість окиснення, як показав теоретичний аналіз (методика [5]), буде описуватися рівнянням:

$$W = \frac{k_2[O_2]_0[RH]_0}{k_7[C_{60}]_0} \quad (2)$$

де k_2 , k_7 — константи швидкості взаємодії пероксильних радикалів з субстратом RH і фулереном C_{60} відповідно (позначення констант швидкостей реакцій загальноприйняті, згідно з даними роботи [6]).

За умови, коли обрив ланцюгів в реакції окиснення проходить тільки за участю алкільних радикалів, швидкість окиснення не залежить від початкової концентрації RH і прямо пропорційна концентрації кисню розчиненого в субстраті:

$$W = \frac{k_1 [O_2] [RH]_0 W_i}{k_8 [C_{60}]_0}, \quad (3)$$

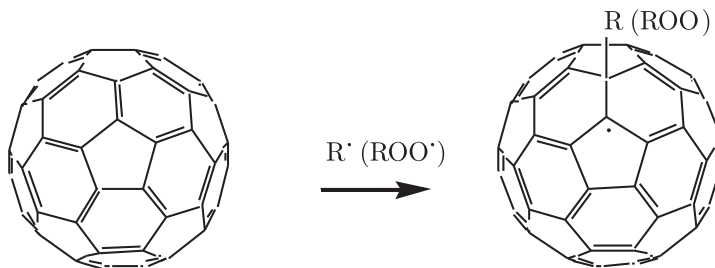
де k_1 , k_8 — константи швидкості взаємодії алкільних радикалів з киснем і фулереном C_{60} .

У випадку, коли обрив ланцюгів окиснення проходить як за участю пероксильних, так і алкільних радикалів, то рівняння для швидкості окиснення нелінійно залежить від початкових концентрацій RH і O_2 :

$$W = \frac{k_1 k_2 [RH] W_i [O_2]}{(k_1 k_7 [O_2] + k_2 k_8 [RH]) [C_{60}]_0} = \text{const} [O_2]^n [RH]^m, \quad (4)$$

де n і m порядки при концентраціях O_2 і RH відповідно.

У процесі окиснення стиролу ($[C_6H_5CH=CH_2] = 0,5$ моль/л) у розчині хлоробензолу (при $45^\circ C$: $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), $[C_{60}]_0 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) методом ЕПР зареєстровано спектр стабільного вільного радикала [4], що утворюється за реакцією C_{60} з радикалами R^\cdot і ROO^\cdot :



Механізм обриву ланцюгів окиснення RH опишемо реакціями



де $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$ — реакційний центр молекули фулерену C_{60} .

Склад молекулярних продуктів, що постульовано в реакції (6), нами не досліджено. Однак спостережуваний автоприскорений характер кінетичних кривих поглинання O_2 субстратами, що окиснюються, у присутності фулерену C_{60} свідчить про те, що ці продукти є лабільними і при їхньому розпаді утворюються вільні радикали, які активні в продовженні ланцюгів окиснення RH.

Таким чином, отримані результати вказують на існування нової області використання фулерену C₆₀ як інгібітора окиснення органічних сполук та матеріалів на їх основі.

Автори висловлюють подяку канд. хім. наук Р. О. Качканяну та канд. хім. наук В. О. Плужнікову за надання зразків фулерену C₆₀, а також за участь в обговоренні результатів експерименту.

1. Керл Р. Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физ. наук. – 1998. – **168**, № 3. – С. 331–342.
2. Каракулова Е. Н., Багрий Е. И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 11. – С. 979–998.
3. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский и др. Фуллерены. – Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
4. Zhila R. S., Kameneva T. M., Kovtun G. O. Fullerenes C₆₀ and C₈₂ – bioantioxidants of simple lipides // Ukrainian-German symp. “Nanobiotechnology – Current State and Future Prospects for Cooperation”: Theses of reports. Kyiv, 14–16 Dec., 2006. – Kyiv: S. n., 2006. – P. 169.
5. Ковтун Г. А., Моисеев И. И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.
6. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 01.03.2007

УДК 546.185

© 2007

**П. Г. Нагорний, З. І. Корнієнко, Р. С. Бойко, Н. О. Городилова,
В. М. Баумер, член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник**

Взаємодія оксиду нікелю (II) з фосфато-фторидною системою літію

The interaction of nickel dioxide with solutions-melts of the system LiPO₃–LiF has been studied. Phase formation of LiNi₂P₃O₁₀, Li₂Ni₃(P₂O₇)₂, LiNiPO₄, and Li₂NiPO₄F is established. Synthesized complex phosphates are investigated by X-ray phase analysis, IR-spectroscopy, and quantitative chemical analysis. The structure of Li₂Ni₃(P₂O₇)₂ has been determined from single-crystal X-ray diffraction data. It crystallizes in the monocline syngony with unit-cell parameters $a = 7.1992(45)\text{Å}$, $b = 7.7541(10)\text{Å}$, $c = 9.3415(48)\text{Å}$, $\beta = 110.34(5)^\circ$, $V = 488.96(976)\text{Å}^3$, and space group P2₁/c.

Синтез та дослідження фосфатів лужних та полівалентних металів представляють як теоретичний, так і практичний інтерес, оскільки ці сполуки мають ряд цінних хімічних та фізичних властивостей. Складні фосфати лужних та полівалентних металів використовуються як багатофункціональні матеріали в різних галузях науки і техніки. Зокрема, багато таких сполук знайшли своє застосування в лазерній техніці та мікроелектроніці. Це сегнето-, п'єзо-, піроелектрики і іонні провідники [1–3].

Розплави фосфатів лужних металів та поліфосфорних кислот є універсальними розчинниками оксидів полівалентних металів, виступаючи при цьому в якості як реакційного середовища, так і вихідного компонента при синтезі сполук. Глибока хімічна взаємодія при