

Таким чином, отримані результати вказують на існування нової області використання фуллерену C_{60} 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 фуллерену C_{60} , 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 C_{60} and C_{82} – 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 $LiPO_3$ – LiF has been studied. Phase formation of $LiNi_2P_3O_{10}$, $Li_2Ni_3(P_2O_7)_2$, $LiNiPO_4$, and Li_2NiPO_4F is established. Synthesized complex phosphates are investigated by X-ray phase analysis, IR-spectroscopy, and quantitative chemical analysis. The structure of $Li_2Ni_3(P_2O_7)_2$ 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 $P2_1/c$.

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

розчиненні оксидів в таких розплавах призводить до утворення різних типів фосфатних сполук. Раніше нами частково було досліджено взаємодію в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}$ та $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}-\text{NiO}$ [4, 5]. Відомо, що фториди лужних металів є деполімеризаторами відповідних поліфосфатів, що спричинює збільшення розчинності досліджуваних оксидів та інтенсифікацію взаємодії в системах. У зв'язку з цим доцільним було дослідити вплив фториду літію на взаємодію оксиду нікелю з розплавленим метафосфатом літію.

Робота присвячена вивченню взаємодії в системі $\text{LiPO}_3-\text{LiF}-\text{NiO}$ та дослідженню властивостей і будови одержаних сполук. Ми досліджували взаємодію NiO з розплавами фосфато-фторидної системи літію в діапазоні мольних співвідношень $\text{LiPO}_3 : \text{LiF}$ від 9 : 1 до 1 : 9. Вміст NiO становив 10% (моль).

Розраховані кількості метафосфату літію та оксиду нікелю поміщали в платиновий тигель, нагрівали в печі шахтного типу та витримували в межах температур від 850 до 950 °C протягом 2–3 год. Після цього вносили розраховану наважку фториду літію, знижували температуру до 800–850 °C, витримували 15–20 хв і кристалізували одержані розплави протягом 2–6 год шляхом повільного зниження температури до 700 °C. Швидкість охолодження 15–20 град/год. Одержані тверді фази відмивали водою та розбавленими розчинами мінеральних кислот.

Ідентифікацію твердої фази проводили за допомогою хімічного та фізико-хімічних методів аналізу. Хімічний аналіз полікристалічних зразків на вміст NiO та P_2O_5 проводили за методиками [6, 7]. Дифрактограми порошку реєстрували на дифрактометрі “Дрон-3.0” з CuK_α -випромінюванням зі швидкістю руху 2 град/хв. ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-20 в таблетках з KBr в області 400–1600 cm^{-1} .

Склад та діапазони існування синтезованих фосфатів наведено в табл. 1.

Наявність відповідних аніонів у складі сполук доведено за допомогою ІЧ спектроскопії. Одержані ІЧ-спектри свідчать про наявність $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -аніона у складі подвійного дифосфату присутністю характеристичної смуги поглинання ν_s $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -коливаний в області 750 cm^{-1} , коливання ν $\text{M}-\text{O}$ та δ_s, δ_{as} $\text{P}-\text{O}$ проявляється в області 500–655 cm^{-1} , а смуги поглинання в області 430–470 cm^{-1} відповідають коливанням кристалічної ґратки. Подвійний ортофосфат та фторофосфат також мають характерні смуги поглинання ν_{as} PO_4^{3-} -аніонів в області 1030–1125 cm^{-1} , смуги поглинання в області 500–670 cm^{-1} відповідають коливанням ν MO та δ_s, δ_{as} $\text{P}-\text{O}$, а в області 400–500 cm^{-1} — коливанням кристалічної ґратки.

Ортофосфат LiNiPO_4 і фторофосфат $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ кристалізуються в орторомбічній сингонії, пр. гр. $\text{P}6_{32}$ та $\text{P}6_{32}$, параметри кристалічної ґратки: $a = 1,0028(0)$ нм, $b =$

Таблиця 1. Области існування та температури кристалізації синтезованих сполук; вміст оксиду нікелю в рівноважному розплаві

Вихідне співвідношення, $\text{LiPO}_3 : \text{LiF}$	Сполука, що кристалізується	$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	ω (NiO) в рідкій фазі, %
9 : 1	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	740	7,0
8 : 2	$\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	750	7,3
7 : 3	LiNiPO_4	770	8,1
6 : 4	LiNiPO_4	820	8,8
5 : 5	$\text{LiNiPO}_4, \text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$	850	9,1
4 : 6	$\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$	860	9,0
3 : 7	$\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$	880	11,5

$= 0,5848(0)$ нм, $c = 0,4683(4)$ нм та $a = 1,0470(2)$ нм, $b = 0,6298(0)$ нм, $c = 1,0842(6)$ нм відповідно, що добре корелюється з раніше розрахованими [4, 8].

Для полікристалічного порошку, який одержали при вихідному співвідношенні $\text{LiPO}_3 : \text{LiF} = 9 : 1$ додатково проведено рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи.

Рентгенограму дослідженого зразка записано на дифрактометрі Siemens D500 (CuK_α -випромінювання) у діапазоні кутів 2θ $5\text{--}85^\circ$ з кроком $0,011^\circ$ (час нагромадження 10 с/крок). Індексацию отриманих рефлексів для кожної із сполук проведено за 20 рефlekсами з використанням програми DICVOL04 [9].

За даними порошкової рентгенографії зразок містить дві фази, що кристалізуються в моноклінній сингонії у просторових групах $P2_1/c$ та $P2_1/m$ з параметрами кристалічних комірок відповідно: $a = 0,720143(6)$ нм, $b = 0,775778(8)$ нм, $c = 0,935390(6)$ нм, $\beta = 110,31(7)^\circ$ та $a = 0,457877(7)$ нм, $b = 0,835037(3)$ нм, $c = 0,891431(7)$ нм, $\beta = 98,07(2)^\circ$. Аналіз літературних даних показав, що такі параметри кристалічних ґраток відповідають двом подвійним фосфатам, що мають склад $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [10]. Подібні сполуки — $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ описані раніше в роботі [5]. Подвійний фосфат $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ подібний до $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ за складом і будовою. Дифосфат $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ належить до триклінної сингонії, тому $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ відповідає йому лише за складом.

Для монокристала складу $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ було проведено рентгеноструктурні дослідження на автоматичному дифрактометрі Oxford-Diffraction XCalibur 3 с 2048×2048 К (4 MPixel) CCD-детектором (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, $\lambda = 0,071073$ нм). Розмір кристалів становив $0,1 \times 0,1 \times 0,1$ мм. Одержані дані показали, що подвійний дифосфат $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ належить до моноклінної сингонії, пр. гр. $P2_1/c$, параметри елементарної комірки: $a = 0,71992(45)$ нм, $b = 0,77541(10)$ нм, $c = 0,93415(48)$ нм, $\beta = 110,34(5)^\circ$, $V = 0,48896(976)$ нм³.

Структуру вирішено прямим методом та уточнено повноматричним методом найменших квадратів з використанням програм SHELXS-97 [11] та SHELXL-97 [12]. Кінцеве значення R_w становило 0,0305 для 657 відбиттів з $F_o > 4\text{sig}(F_o)$ ($R1 = 0,0360$ для всіх отриманих 778 відбиттів). Позиційні параметри атомів зі стандартними відхиленнями та довжини зв'язків у кисневих поліедрах для структури $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ наведено у табл. 2, 3.

На рис. 1 зображена загальна проекція структури $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ на площину ab . Структура складається з нескінченних ланцюжків з деформованих октаедрів $[\text{NiO}_6]$, поєднаних між собою P_2O_7 -групами. При цьому формується тривимірна аніонна підґратка

Таблиця 2. Координати, теплові параметри атомів структури $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Атом	Позиція	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}
Ni ₁	4e	0,18777	-0,12628	1,01981	0,00729	0,00894	0,00793	-0,00037	0,00317	-0,00031
Ni ₂	2c	0	0	1/2	0,00766	0,00827	0,00728	0,00076	0,00342	0,00047
P ₁	4e	0,11802	0,20656	0,80573	0,00589	0,00691	0,00689	-0,00030	0,00309	-0,00116
P ₂	4e	0,40541	-0,05128	0,78457	0,00539	0,00591	0,00750	-0,00057	0,00267	-0,00055
Li ₁	4e	0,29438	-0,08100	1,36188	0,02488	0,01194	0,04082	-0,00008	0,02181	-0,00153
O ₁	4e	0,32532	0,13638	0,80976	0,00618	0,00323	0,00969	0,00047	0,00168	-0,00227
O ₂	4e	0,03392	0,07873	0,89136	0,01106	0,00783	0,01441	0,00357	0,01010	0,00430
O ₃	4e	-0,00743	0,20671	0,63806	0,00951	0,00095	0,00993	0,00069	0,00141	-0,00417
O ₄	4e	0,38261	0,00943	1,19885	0,00544	0,00758	0,00942	-0,00225	0,00160	-0,00186
O ₅	4e	0,37919	-0,17084	0,90429	0,01226	0,00890	0,01202	-0,00027	0,00641	0,00197
O ₆	4e	0,27781	-0,11320	0,62364	0,00986	0,00604	0,00753	-0,00022	0,00097	-0,00287
O ₇	4e	0,15330	0,37888	0,88372	0,01164	0,00860	0,00473	-0,00080	0,00343	-0,00361

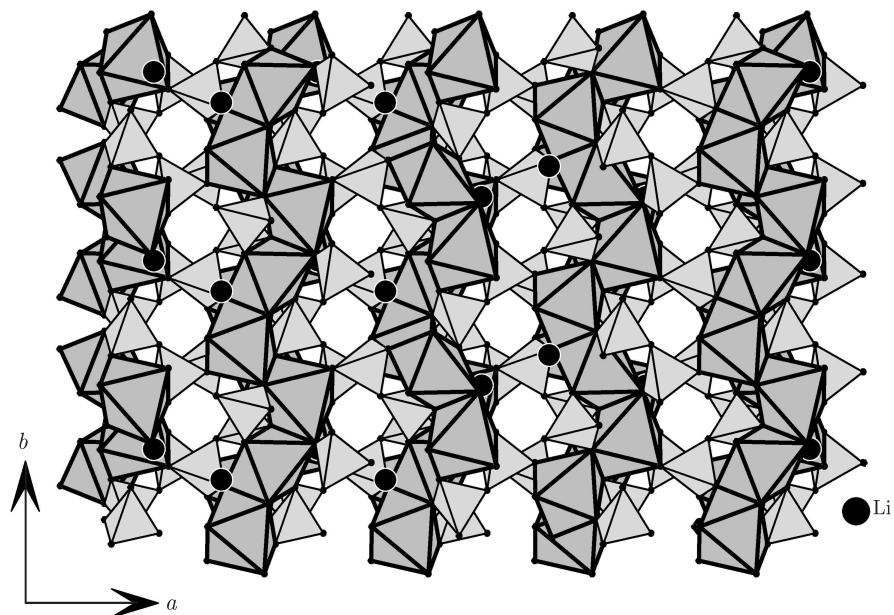


Рис. 1. Проекція структури $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ на площину ab

$[\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$, що містить систему гексагональних каналів вздовж кристалографічної осі c . Атоми літію розташовані у порожнинах, що є прилеглими до цих каналів. При порівнянні структурних мотивів $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ з вищезгаданим фосфатом $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ слід відзначити, що принцип побудови структури останнього дещо відрізняється: нескінчені ланцюжки з деформованих октаєдрів $[\text{MnO}_6]$ також поєднані тетраедрами $[\text{PO}_4]$ дифосфатних груп. Атоми ж натрію мають пентагональне оточення та, з'єднуючись попарно, розділяють “блоки” з полієдрів мангану та фосфору.

Атоми нікелю в структурі $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ займають дві структурно різні кристалографічні позиції $2c$ і $4e$ та мають деформоване октаєдричне кисневе оточення. Для октаєдра $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ п'ять відстаней $\text{Ni}-\text{O}$ є близькими (в межах $0,2052(56)$ – $0,2072(33)$ нм), а одна — по-

Таблиця 3. Міжатомні відстані в координаційних багатогранниках у структурі $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Зв'язок	Відстань, нм	Зв'язок	Відстань, нм
$\text{Ni}(1)-\text{O}(2)$	2,067(44)	$\text{P}(2)-\text{O}(1)$	1,612(15)
$\text{Ni}(1)-\text{O}(2)^{\text{i}}$	2,072(33)	$\text{P}(2)-\text{O}(4)^{\text{iv}}$	1,515(12)
$\text{Ni}(1)-\text{O}(3)^{\text{ii}}$	2,050(56)	$\text{P}(2)-\text{O}(5)$	1,514(17)
$\text{Ni}(1)-\text{O}(4)$	2,059(63)	$\text{P}(2)-\text{O}(6)$	1,541(47)
$\text{Ni}(1)-\text{O}(5)$	2,054(37)	$\text{Li}(1)-\text{O}2^{\text{i}}$	2,701(104)
$\text{Ni}(1)-\text{O}(6)$	2,238(28)	$\text{Li}(1)-\text{O}3^{\text{i}}$	2,284(23)
$\text{Ni}(2)-\text{O}(3)$	$2,069(22) \times 2$	$\text{Li}(1)-\text{O}4$	1,972(28)
$\text{Ni}(2)-\text{O}(6)$	$2,121(60) \times 2$	$\text{Li}(1)-\text{O}5^{\text{iii}}$	2,016(18)
$\text{Ni}(2)-\text{O}(7)^{\text{ii}}$	$2,028(34) \times 2$	$\text{Li}(1)-\text{O}6^{\text{v}}$	2,502(8)
$\text{P}(1)-\text{O}(1)$	1,576(14)	$\text{Li}(1)-\text{O}7^{\text{iii}}$	1,917(23)
$\text{P}(1)-\text{O}(2)$	1,525(22)		
$\text{P}(1)-\text{O}(3)$	1,512(47)		
$\text{P}(1)-\text{O}(7)$	1,501(16)		

Примітка. Симетричні трансформації, що призводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $-x, -y, 2-z$; (ii) $-x, -0,5+y, 1,5-z$; (iii) $x, -0,5-y, 0,5+z$; (iv) $1-x, -y, 2-z$; (v) $x, y, 1+z$.

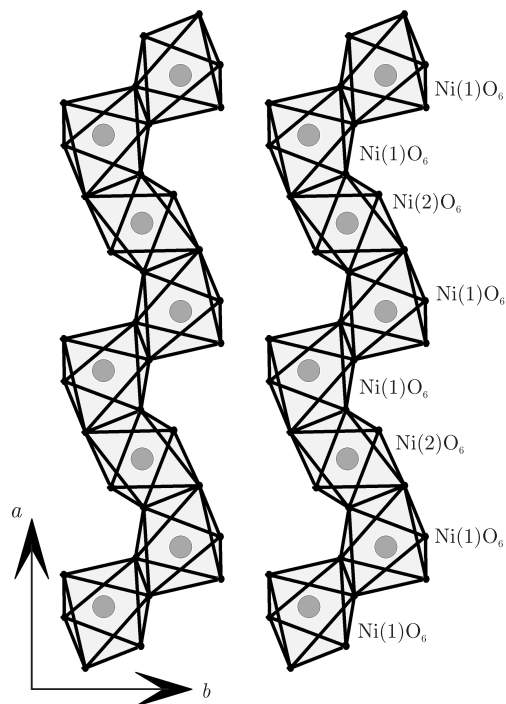


Рис. 2. Розташування нескінченних NiO_6 -ланцюгів у структурі $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

довжена (0,2237(28) нм). Октаедр $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ містить три пари рівних зв'язків $\text{Ni}-\text{O}$ у межах відстаней 0,2028(34)–0,2121(60) нм. У структурі $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ октаедри $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ поєднано між собою попарно, а октаедри $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ з'єднують утворені димери (рис. 2). Це призводить до утворення паралельних зигзагоподібних NiO_6 -ланцюгів у кристалографічній площині ab . Структура $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [5], на відміну від $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, містить три кристалографічно нееквівалентні октаедри мангану, які при з'єднанні спільними ребрами формують нескінченні ланцюжки вздовж напрямку ab .

Дифосфатну групу утворюють два поєднаних через спільну вершину фосфатних тетраедри PO_4 . Кут $\text{P}(1)-\text{O}(1)-\text{P}(2)$ становить $133,77(2)^\circ$, а відстані в місткових зв'язках $\text{P}(1)-\text{O}(1)$ й $\text{P}(1)-\text{O}(1)$ різняться не істотно та відповідають 0,1576(14) і 0,1612(15) нм. Шість інших відстаней в тетраедрах PO_4 знаходяться у вузькому інтервалі 0,1501(16) – 0,1541(47) нм. Кисневе оточення літію є октаедричним: чотири зв'язки $\text{Li}-\text{O}$ лежать у діапазоні значень 0,1917(23)–0,2284(23) нм, а ще два є подовженими та становлять 0,2502(8) та 0,2701(104) нм. Найближча відстань між двома сусідніми атомами літію 0,3419(118) нм.

Таким чином, нами показано, що фторид літію інтенсифікує взаємодію в системі $\text{LiPO}_3-\text{LiF}-\text{NiO}$, що призводить до утворення ряду подвійних фосфатів $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, LiNiPO_4 , $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$. Встановлено концентраційні діапазони існування сполук у досліджуваних розплавах, вивчено їх деякі хімічні й фізичні характеристики та будову $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

1. *Фосфатные лазерные стекла* / Под редакцией М. Е. Жаботинского. – Москва: Наука, 1980. – 342 с.
2. Pagnier T., Foutetier M., Souquet J. Electrochemical properties of phosphate based semi-conductive glasses // *Solid State Ionics*. – 1983. – 9, No 10. – P. 649–653.
3. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – Киев: Наук. думка, 1998. – 297 с.

4. Петренко О. В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів лужних металів та нікелю і кобальту (II): Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 1997. – 180 с.
5. Лаврик Р. В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів лужних та 3d-металів (Mn, Co, Ni): Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2003. – 176 с.
6. Пешкова В. М., Савостина В. М. Аналитическая химия. – Москва: Наука, 1966. – 204 с.
7. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Е., Брайт Г. А. Практическое руководство по неорганическому анализу. – Москва: Наука, 1960. – 1111 с.
8. Dutreilh M., Chevalier C., El-Ghozzi M., Avignant D., Montel J. M. Synthesis and crystal structure of a new lithium nickel fluorophosphate $\text{Li}_2[\text{NiF}(\text{PO}_4)]$ with an ordered mixed anionic framework // Solid State Chem. – 1999. – **142**, No 1. – P. 1–5.
9. Boultif A., Louer D. Powder pattern indexing with the dichotomy. Method // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – **37**. – P. 724–731.
10. Erragh F., Boukhari A., Holt E. M. Lithium dicobalt tripolyphosphate and lithium dinickel tripolyphosphate // Acta Crystallogr. Section C. – 1996. – 52 (8). – P. 1867–1869.
11. Sheldrick G. M. SHELXS – 97. – Univ. of Göttingen, Germany, 1997.
12. Sheldrick G. M. SHELXL – 97: Program for crystal structure refinement // Univ. Göttingen, Germany, 1997.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 28.02.2007

УДК 541.64:678:02

© 2007

**Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Л. І. Замуліна, Л. Ю. Нечаєва,
І. І. Гладир**

Дослідження динаміки вивільнення нестероїдного протизапального лікарського препарату амізону з полімерних лікарських форм пролонгованої дії

(Представлено академіком НАН України Є. В. Лебедевим)

Studying the dynamic release of NSAID amizon from new polymeric medicinal forms on the base of segmented lactose-containing polyurethane elastomers is performed. It is shown that the intensity and the period of prolonged release of the drug depend on the nature of isocyanate, with which lactose was modified.

Створення більш досконалих форм вже відомих активних лікарських препаратів і розв'язання проблеми доставки цих препаратів безпосередньо в орган — мішень при одночасному регулюванні швидкості їх дії і терміну перебування в організмі є одним із кардинальніших завдань хіміків, які працюють в області полімерів медичного призначення.

Привертає увагу клас нестероїдних протизапальних лікарських препаратів (НПЗП), терапевтична активність яких пов'язана з запобіганням розвитку або зниженням інтенсивності запалення. На сьогодні розроблено близько 40 різних за хімічною структурою лікарських форм, які класифікуються як НПЗП. Основним показником до їх застосування є запальні процеси різного генезу. Деякі НПЗП (зокрема похідні ацетилсаліцилової