

selected imidazo[1,2-a] pyridine derivatives, congeners of zolpidem, for the omega 1-subtype of the benzodiazepine receptor // Acta Poloniae Pharmaceutica. – 2001. – Vol. 58. No 1. – P. 43–52. 16. Mavel S., Jean Louis R., Galtier Ch. et al. Synthesis of imidazo[1,2-a]pyridine derivatives as antiviral agents // Arzneimittel-Forschung. – 2001. – Vol. 51, No 4. – P. 304–309. 17. Mavel S., Renou J., Galtier Ch. et al. Influence of 2-substituent on the activity of imidazo[1,2-a] pyridine derivatives against human cytomegalovirus // Bioorganic Med. Chem. – 2002. – Vol. 10, No 4. – P. 941–946. 18. Negwer M. Organic-chemical drugs and their synonyms. New York.

Akademie Verlag. VCH Publishers, 1994. – Vol. 1–7. 19. Vitse O., Laurent F., Poccock T. et al. New imidazo[1,2-a]pyridine derivatives with bronchodilatory and cyclic nucleotide phosphodiesterase inhibitory activities // Bioorg. Med. Chem. – 1999. – Vol. 7, No 6. – P. 1059–1065. 20. Пат. Изр., WO 2003086352. 2003. 21. Пат. Швеция, WO 2005041961. 2005. 22. Пат. Герм., WO 2004-EP50138. 2004. 23. Пат. США, 631782. 2005. 24. Пат. США, WO 2000-US2524. 2000. 25. Пат. США, 4,450,164. 1984. 26. Пат. США, 897,687. 1987. 27. Пат. США, 118,615. 2001.

Надійшла до редколегії 28.10.08

УДК 546.185

І. Затовський, канд. хім. наук

КОНДЕНСОВАНІ ФОСФАТИ ТИТАНУ У РОЗПЛАВАХ ПОЛІФОСФОРНИХ КИСЛОТ

Досліджено закономірності утворення фосфатів титану в розплавах поліфосфорних кислот для систем типу $Ti-P_2O_5-H_2O$, $Ti_2O_3-P_2O_5-H_2O$, $TiN-P_2O_5-H_2O$ та в присутності оксидів лужних металів (літію, натрію, калію). Встановлено особливості кристалізації фосфатів складів $Ti(PO_3)_3$ і TiP_2O_7 . Виявлено високу стабільність титану (III) в розплавах поліфосфорних кислот за температур 350–600 °С. Розроблено препаративні методики синтезу $Ti(PO_3)_3$. Для метафосфату титану (III) охарактеризовані електронні, інфрачервоні та ЕПР-спектри. За даними диференціально-термічного аналізу з'ясовано схему термічного розкладу $Ti(PO_3)_3$ на повітрі.

Phase relationships in the polyphosphate acids-containing melted systems of $Ti-P_2O_5-H_2O$, $Ti_2O_3-P_2O_5-H_2O$, $TiN-P_2O_5-H_2O$ and with presents of alkali oxides (lithium, sodium and potassium) were investigated. Conditions of $Ti(PO_3)_3$ and TiP_2O_7 crystallization were identified. High stability of Ti (III) in melts of polyphosphate acids for temperature range of 350–600 °C was shown. Suitable pathway of $Ti(PO_3)_3$ preparation was proposed. UV/VIS, FTIR and EPR spectra of titanium (III) metaphosphate were discussed. The scheme of thermal decomposition of latter compound was determined on the basis of DTA data.

Вступ. Одержання конденсованих фосфатів з розплавів поліфосфорних кислот має ряд переваг у порівнянні з синтезом у гідротермальних умовах, розплавної кристалізації чи твердофазною взаємодією. Основним з них є відносно невисокі температури утворення та вирощування кристалів окремих сполук, зокрема кислих фосфатів, які знаходять практичне застосування. При введенні у розплави типу $H_2O-P_2O_5$ оксидів металів можуть бути отримані фосфати різних складів від орто- до ультрофосфатів, причому ступінь конденсації фосфатного аніону в них, як правило, зростає з підвищенням температури [5,7]. Закономірності утворення сполук у розплавах поліфосфорних кислот продовжують вивчатися з метою розробки простих та економічно рентабельних методів синтезу фосфатів.

Об'єкти та методи їх дослідження. Систематичних досліджень утворення конденсованих фосфатів титану в розплавах поліфосфорних кислот проведено не було. У цій роботі розглянуто взаємодію металічного титану, оксиду титану (III) та нітриду титану з поліфосфорними кислотами та розплавами типу $M_2O-P_2O_5-H_2O$ (M – Li, Na, K) в широкому температурному інтервалі.

Як вихідні речовини були використані реагенти наступних кваліфікацій чистоти: H_3PO_4 ("ч. д. а."), Li_2CO_3 ("ч. д. а."), Na_2CO_3 ("ч. д. а."), K_2CO_3 ("ч. д. а."), порошок титан ("ч. д. а."), TiO_2 ("о. с. ч."), TiN ("ч."). Оксид титану (III) отримано спіканням перетертої спресованої еквімолярної суміші порошку металічного титану та TiO_2 протягом 2 годин при 1600 °С у вакуумі [4].

Процеси утворення фосфатів титану у розплавах поліфосфорних кислот досліджували за наступною методикою: суспензії TiN або Ti_2O_3 у фосфорній кислоті нагрівали у порцелянових тиглях до певної температури (в інтервалі 180–700 °С) та витримували в ізотермічних умовах до встановлення рівноваги між твердими фазами та розплавом. Аналогічним чином проводили взаємодію у системах $M_2O-P_2O_5-H_2O$ (M – Li, Na, K), попередньо розчинивши певну кількість карбонату лужного металу у H_3PO_4 . Якщо вихідним компонентом взаємодії був порошок металічного титану, то спочатку його розчиняли у фосфорній кислоті (при 70 °С). Одержаний темно-фіолковий розчин зберігали у атмосфері аргону, а додаткові компоненти вводили безпосередньо перед нагріванням. Одержані кристалічні фази після

охладження відмивали від розплаву гарячою водою та висушували на повітрі.

Варіації складів вихідних компонентів відповідали інтервалам співвідношень Ti/P від 0,08 до 0,20 та $M/P = 0-0,35$.

Вміст титану та фосфору в одержаних фазах визначали відповідно фотометрично (спектрофотометр КФК-2МП) та гравіметрично згідно до методик [2]. Найявніше лужного металу виявляли методом полум'яної фотометрії (фотометр ФПЛ-1). Фазовий склад встановлювали за допомогою рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3.0, $SiKa$ -випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, кутовий інтервал $2\theta = 9-70^\circ$). Електронні спектри дифузного відбиття записано на спектрофотометрі Specord M40 в частотному інтервалі 11000–30000 cm^{-1} , а спектри електронного парамагнітного резонансу – на спектрометрі "PS100.X" при температурах 295 та 77 К. Диференціально-термічний аналіз проведено на дериватографі "Q-1500"квазі" у квазістаціонарному режимі в температурному інтервалі 20–1000 °С (нагрівання 5 °хв.). Інфрачервоні спектри записано на спектрофотометрі FTIR Nexus 470 в таблетках KBr у діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} .

Результати та їх обговорення. У досліджених системах виявлено кристалізацію двох сполук: метафосфату титану (III) $Ti(PO_3)_3$ та дифосфату TiP_2O_7 . На утворення тієї чи іншої сполуки в першу чергу має вплив температура та час проведення взаємодії, а не природа вихідного титанвмісного прекурсору (метал, оксид, нірид). При цьому в інтервалі температур 200–350 °С спостерігається окиснення тривалентного титану у розплаві та, як результат, формування дифосфату TiP_2O_7 . Натомість при більш високих температурах (350–620 °С) стабілізується тривалентний титан та утворюється $Ti(PO_3)_3$. За температур вище 650 °С спостерігається інтенсивна втрата системами фосфорного ангіриду (сублімація P_2O_5). Внаслідок різкої зміни типу середовища метафосфат титану розкладається та на повітрі утворюється TiP_2O_7 . У таблиці наведено склади вихідних систем та умов проведення взаємодії. Встановлено, що для всіх системах отримання чистого $Ti(PO_3)_3$ можливе лише за умови швидкого підйому температури вище 350 °С. У випадку повільного нагрівання (менше 80 °год.) може бути одержана лише суміш $Ti(PO_3)_3$ та TiP_2O_7 . При цьому частка дифосфату титану зростає із зменшенням швидкості нагрівання.

У системах типу $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ (M^I – лужний метал) очікуваними продуктами взаємодії можуть бути, як прості, так і подвійні або кислі фосфати, наприклад $M^I M^{III} P_2O_7$, $M^I M^{III} (H_2P_2O_7)_2$, $M^I M^{III} (H_2P_2O_7)_2$, $M^I M^{III} (PO_3)_4$ та ін. [5,7]. Однак, для тривалентного титану у досліджених інтервалах співвідношень компонентів не вдалося виділити сполук зазначених складів. В той же час виявлено, що присутність лужного металу у розплавах поліфосфорних кислот

сприяє стабілізації титану (III). Так, при співвідношенні $M^I/P = 0,15-0,30$ чистий $Ti(PO_3)_3$ формується вже при 330–390 °С, а за значень $M^I/P \geq 0,25$ помітно розширюється і верхня температурна межа окиснення титану (III) у розплаві аж до 700 °С. У інтервалі температур 300–330 °С частка дифосфату титану у суміші $Ti(PO_3)_3 + TiP_2O_7$ зменшується при переході від калій- до літійвмісних систем.

Таблиця

Закономірності утворення фосфатів титану у розплавах поліфосфорних кислот

Тип системи	Ti/P (M ^I /P)	Швидкість нагрівання °/год.	Темп. інтервал утворення, °С	Час встановлення рівноваги, год.	Склад одержаного продукту
TiN- P ₂ O ₅ -H ₂ O	0,1-0,2	50	200-350	40	TiP ₂ O ₇
	0,1-0,15	20	350-450	20	TiP ₂ O ₇ (містить Ti(PO ₃) ₃)
	0,1-0,15	250	350-620	15	Ti(PO ₃) ₃ (містить TiN)
	0,1-0,15	200	700	5	TiP ₂ O ₇
Ti(чиTi ₂ O ₃)- P ₂ O ₅ -H ₂ O	0,08-0,15	50	200-350	20	TiP ₂ O ₇
	0,08-0,15	250	350-620	5	Ti(PO ₃) ₃ (містить TiP ₂ O ₇)
	0,08-0,12	200	700	5	TiP ₂ O ₇
Li ₂ O-Ti(чиTi ₂ O ₃)- P ₂ O ₅ -H ₂ O	0,08-0,12 (0-0,12)	100	340-400	10	Ti(PO ₃) ₃ (містить TiP ₂ O ₇)
	0,08-0,12 (0,15-0,30)	150	330-600	6	Ti(PO ₃) ₃
	0,08-0,12 (0-0,15)	100	340-400	8	Ti(PO ₃) ₃ (містить TiP ₂ O ₇)
Na ₂ O- Ti(чи Ti ₂ O ₃)- P ₂ O ₅ -H ₂ O	0,08-0,12 (0-0,15)	100	340-400	8	Ti(PO ₃) ₃ (містить TiP ₂ O ₇)
	0,08-0,12 (0,15-0,30)	250	350-600	6	Ti(PO ₃) ₃
K ₂ O- Ti(чи Ti ₂ O ₃)- P ₂ O ₅ -H ₂ O	0,08-0,12 (0-0,15)	100	340-400	8	Ti(PO ₃) ₃ (містить TiP ₂ O ₇)
	0,08-0,12 (0,15-0,30)	250	390-600	6	Ti(PO ₃) ₃

Проведені дослідження закономірностей утворення фосфатів титану у розплавах поліфосфатних кислот дозволили розробити прості препаративні методики отримання метафосфату титану (III). Наприклад, синтез $Ti(PO_3)_3$ може здійснюватися наступним чином:

1) 4 гр. порошку металічного титану розчиняють при 70 °С в 60 мл 85% фосфатної кислоти (реакція супроводжується інтенсивним виділенням водню). Одержаний темно-фіолковий розчин переносять у порцеляновий тигель, який поміщають у піч розігріту до 150 °С. Температуру піднімають за 15 хв. до 350 °С, а потім за 1 год. до 500 °С. Витримують в ізотермічних умовах 2 год. та після охолодження відмивають кристали $Ti(PO_3)_3$ від розплаву гарячою дистильованою водою. Вихід 15 гр. (63% теор.).

2) Розчиняють 9 гр. Li_2CO_3 в 60 мл 85%-ої H_3PO_4 , переносять в порцеляновий тигель та при перемішуванні додають 6 гр. дрібнодисперсного Ti_2O_3 . Нагрівають у печі спочатку за 1 год. до 400 °С, потім підвищують температуру до 450 °С за 2 год. і витримують за даних умов ще протягом 2 год. Після охолодження кристали $Ti(PO_3)_3$ відмивають дистильованою водою. Вихід 17,1 гр. (72% теор.).

Одержаний за наведеними методиками $Ti(PO_3)_3$ є яскраво-блакитним полікристалічним порошком. Під мікроскопом кристали мають голчастий (друзи) або тетраедричний габітус. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що отриманий метафосфат титану (III) кристалізується в моноклінній сингонії (пр. гр. Cc) та є ізоструктурним до ряду метафосфатів тривалентних металів $M^{III}(PO_3)_3$ (M^{III} – Al, Sc, Cr, V) [8,9]. Розраховані параметри кристалічної ґратки для $Ti(PO_3)_3$ наступні: $a = 10,422(2)$, $b = 19,466(2)$, $c = 9,320(1)$,

$\beta = 97,09(3)^\circ$. Одержаний у досліджених системах дифосфат титану TiP_2O_7 належить до кубічної сингонії (пр. гр. Pa3) та є ізоструктурним дифосфатам ряду $M^{IV}P_2O_7$ (M^{IV} – Zr, Hf, Ge, Pb) [6].

В інфрачервоних спектрах $Ti(PO_3)_3$ наявні смуги поглинання, які характерні для метафосфатів тривалентних металів (форма C) [1]: смуги при 1275, 1245, 1120 та 1090, 1035, 1015 cm^{-1} відповідно віднесено до ν_{as} і ν_s коливань зв'язків P-O; поглинання ν_{as} і ν_s Ti-O у TiO_6 -октадрах знаходяться при 680, 605, 515 та 495 cm^{-1} ; коливання σ_{as} , σ_s та τ P-O проявляються при частотах 565, 540, 470, 460, 425 та 405 cm^{-1} .

В електронному спектрі відбиття метафосфату титану (III) спостерігається два максимуми при 14700 та 16700 cm^{-1} , які відповідають d-d електронним переходам у хромофорі $[Ti^{3+}O_6]$ для поля симетрії D_3 [3]. Смуку при 14700 cm^{-1} віднесено до електронного переходу між рівнями $^2A_1 \rightarrow ^2E(^2T_{2g})$, а, відповідно, при 16700 cm^{-1} до $^2A_1 \rightarrow ^2E(E_g)$ переходу. Інтенсивна смуга переносу заряду лежить близько 28500 cm^{-1} . ЕПР-спектр для $Ti(PO_3)_3$ (аксально викривлений октаедр TiO_6) описує спін-гамільтоніан:

$$H = g_{\parallel} B_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x - H_y S_y), \text{ де } g_{\parallel} = 1,931; g_{\perp} = 1,760; g_{\text{эф.}} = 1,816; \Delta H \sim 100 \text{ Гс.}$$

Результати диференціально-термічного аналізу для метафосфату титану (III) наведено на рисунку. При нагріванні на повітрі термічний розклад $Ti(PO_3)_3$ розпочинається вище 470 °С та супроводжується окисненням тривалентного титану. В інтервалі температур 470–560 °С на кривій TG спостерігається приріст маси зразків на 2,8 % (повне окиснення $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$), а на DTA-кривій наявний екзоефект при 520 °С. Вище 560 °С продукти окиснення інтенсивно втрачають масу (темпе-

ратурний інтервал 560–680 °С), що супроводжується сильним ендоефектом з піком при 650 °С. Загальна втрата маси складає 25,0 %. За даними порошкової рентгенографії кінцевим продуктом розкладу $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ є дифосфат титану (IV). Таким чином окиснення та термічний розклад на повітрі $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ супроводжується сублімацією P_2O_5 та відповідає схемі:

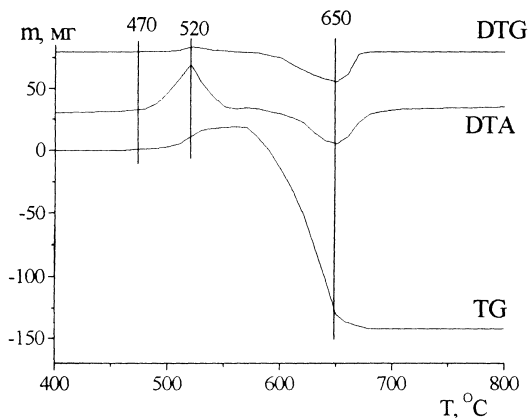
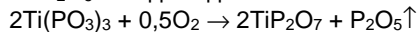


Рис. Результати диференціально-термічного аналізу для $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (маса наважки 665 мг; швидкість нагрівання 5 °С/хв.)

УДК 546.28: 546.31'26

Р. Дорошук, канд. хім. наук, О. Хаврюченко, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук

ОЦІНКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ П'ЯТИЧЛЕННИХ С-ГЕТЕРИЛНІТРОНІВ ТА ЇХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК З Cu^{2+} МЕТОДОМ КВАНТОВОХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

За допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови вперше проведено оцінку реакційної здатності нітронів, що містять п'ятичленні та шестичленні гетероцикли, та їх координаційних сполук з Cu^{2+} у реакціях 1,3-дипольного циклоприєднання. Передбачається вища реакційна здатність комплексів металів з п'ятичленними С-гетерилнітроннами у порівнянні з некоординованими лігандами.

Reactivity of nitrones, containing 5- and 6-membered heterocycles and their Cu^{2+} complexes in 1,3-dipolar addition reactions has been estimated for the first time by quantum chemical simulation of space and electronic structure. Higher reactivity of the metal complexes of 5-membered C-heterylnitrones in comparison with non-coordinated ligands is prognosed.

Вступ. Одним із перспективних напрямків розвитку сучасної координаційної хімії є синтез нових лігандів та комплексних сполук на їх основі з каталітичними та фармакологічними властивостями. В цьому плані перспективним вбачається вивчення координаційно-хімічної поведінки нітронів, які завдяки наявності високої електронної густини на атомі кисню нітронної групи здатні координуватися іонами металів. Інтерес до синтезу та дослідження координаційних сполук на основі нітронів обумовлюється, перш за все тим, що нітрони вступають в реакції 1,3-дипольного циклоприєднання з багатьма олефінами. При цьому йони деяких металів виступають як каталізатори. В результаті таких реакцій за участю некоординованих нітронів утворюється суміш регіо- та стереоізомерів ізоксазолідинів, і їх розділення є досить складним та трудомістким процесом [4]. Самі ж ізоксазолідини цікаві з точки зору їх біологічно-активних властивостей і є вихідними для синтезу різноманітних органічних сполук, зокрема, 1,3-аміноспиртів та α -ненасичених кетонів. Одним із шляхів вирішення проблеми регіо- та стереоселективності може бути проведення реакцій 1,3-дипольного циклоприєднання на матриці металу. При цьому, вихід того чи іншого ізомеру очевидно пов'язаний з будовою

Висновки. Досліджено закономірності утворення конденсованих фосфатів титану в розплавах поліфосфорних кислот типу $\text{Ti-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, $\text{TiN-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ та у наведених системах в присутності фосфатів лужних металів (літій, натрій, калій). Виявлено області та умови утворення сполук двох типів: $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ та TiP_2O_7 . Встановлено високу стабільність тривалентного титану в розплавах поліфосфорних кислот за температур 350–600 °С. Введення у розплав оксидів лужних металів розширює температурні рамки утворення $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$. Охарактеризовано електронні та ЕПР-спектри для метафосфату титану (III) та з'ясовано схему його термічного розкладу на повітрі.

1. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. / Под ред. И.В. Тананаева – М., 1981.
2. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М., 1966.
3. Либер.Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М., 1987.
4. Руководство по препаративной неорганической химии. / Под ред. Г. Брауера – М., 1956.
5. Тананаев И.В., Грунце Х., Чудинова Н.Н. Основные направления и результаты исследований в области химии конденсированных фосфатов // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. – 1984. – Т.20, №6. – С. 887–900.
6. Фосфаты четырехвалентных элементов. / Под ред. Тананаева И.В. – М., 1972.
7. Чудинова Н.Н. Синтез конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в расплавах полифосфорных кислот // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. – 1979. – Т.19, №6. – С. 931–941.
8. Якубович О.В., Димитрова О.В., Савина Г.В. Синтез и кристаллическая структура полифосфата хрома $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ // Кристаллография. – 1991. – Т.36, №2. – С. 486–489.
9. Van der Meer H. Synthesis and crystal structure of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ // Acta cryst. B. – 1976. – Vol.32, №8. – P. 2423.

Надійшла до редколегії 11.03.08

використаної комплексної сполуки, що обумовлює необхідність детального вивчення координаційних сполук на основі нітронів. Координаційні сполуки з нітроннами можна розглядати також як моделі часток в процесах циклоприєднання, коли каталізатором виступає іон металу.

В літературі описані координаційні сполуки металів з аліфатичними, шестичленними ароматичними та деякими гетероциклічними нітроннами [2]. Однак такі публікації мають поодинокий характер і несистематизовані. Наступним логічним кроком у цьому напрямку вбачається синтез та дослідження координаційної поведінки п'ятичленних та подальшого детального вивчення шестичленних гетерилнітронів. Крім того, перспективність синтезу та дослідження таких координаційних сполук викликана можливістю їх дизайну за рахунок зміни природи гетероатому та положення нітронної групи в гетероциклічному ядрі. Для проведення напрямленого синтезу доцільно попередньо дослідити властивості даних сполук теоретично. Тому у роботі за допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови синтезованих нітронів та координаційних сполук на їх основі було оцінено реакційну здатність нітронів на основі тіофену, фурану, піролу, бензотіазолу та піри-