

спостерігається при використанні неіонного препарату з низькою температурою помутніння. Так, неіонна ПАВ Triton X-114 характеризується низькими значеннями  $T_p \approx 20-22^\circ\text{C}$ . Слід відмітити, що використання в якості НПАВ Triton X-100 ( $T_p \approx 65^\circ\text{C}$ ) призводить лише до часткового вилучення металу у мицелярну фазу, рисунок, крива 2. При цьому максимальне значення ступеню вилучення не перевищує 55%. Низький ступінь вилучення металу може бути обумовлений малою стійкістю карбоксилатних комплексів, а також гідролізом металу при нагріванні розчинів до температури помутніння.

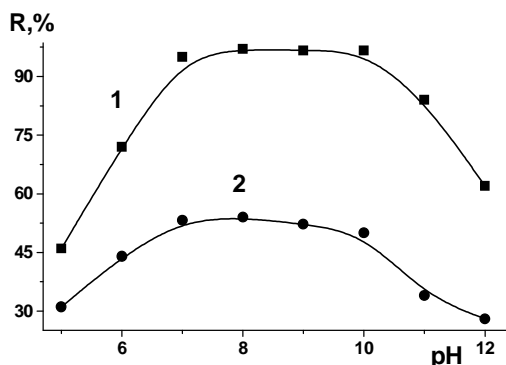


Рис. Вплив кислотності на ступінь вилучення Hg (II) в мицелярну фазу Triton X-114 (1) та Triton X-100 (2) у присутності капринової кислоти та октиламіну.

$C_{\text{Hg}}=20 \text{ мкг/дм}^3$ ,  $C_{\text{HA}}=0,01 \text{ моль/дм}^3$ ,  
 $C_{\text{Am}}=0,01 \text{ моль/дм}^3$ ,  $C_{\text{НПАВ}}=2\%$

З урахуванням отриманих даних було розроблено методику неполуменового атомно-абсорбційного визначення ртуті в природній воді з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в мицелярну фазу НПАВ. Для усунення заважаючого впливу природних комплексантів – гумінових та фульво кислот, підкислену до pH 1–2 пробу води піддавали ультразвуковому опроміненню. Заважаючого впливу карбонат-іонів, які утворюють з октиламіном, при аналізі водопровідної води, позбувалися кип'ятінням підкисленої до pH 1,5–2 проби води протягом 15 хв.

**Методика атомно-абсорбційного визначення ртуті у воді з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням.** В склянку об'ємом 150 мл вносили 100 мл підготовленої води і розчиняли в ній 1,0 г препарату Triton X-114. До отриманого розчину додавали 0,090 г капринової кислоти та 0,130 г окти-

ламіну і перемішували до повного розчинення реагентів. За допомогою розчину азотної кислоти встановлювали pH системи 9,0. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) і витримували при цій температурі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, а мицелярну фазу ( $V_{\text{МФ}}=1 \text{ мл}$ ) розбавляли дистильованою водою до 10 мл добавляли відновник ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та декілька крапель олеїнової кислоти, яка виконує роль піногасію, і проводили атомно-абсорбційне визначення ртуті. Вміст металу в пробі знаходили за градувальним графіком, для побудови якого в 6 мірних колб об'ємом 25 мл вносили 0,7; 1,0; 1,5;...; 3,0 мл стандартного розчину ртуті з концентрацією  $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$  і доводили до мітки  $\approx 20\%$ -ним розчином Triton X-114, що відповідає концентрації НПАВ в екстракті після розведення.

**Висновки.** Вивчено мицелярну екстракцію ртуті з карбоновими кислотами у фази неіонних ПАВ Triton X-100 та Triton X-114 при температурі помутніння. Встановлено оптимальні умови мицелярно-екстракційного вилучення металу. Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення ртуті в природних водах з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням в присутності капринової кислоти та октиламіну.

1. Гладышев В.П., Левичкая С.М., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М., 1974. 2. Дорошук В.А. // Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев. – 2003. 3. Дорошук В.А., Куличенко С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. – 2005. – Т. 60, №5. – С. 458–463. 4. ДСанПіН 383 Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. 5. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Ищенко В.Б. Мицелярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, №3. – С. 248–256. 6. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, №6. – С. 586–590. 7. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с. 8. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, №10. – С. 1018–1028. 9. Hinze W.L., Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – 24, №2. – P. 133–177. 10. Kulichenko S.A., Doroshuk V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, № 4. – P. 767–773. 11. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – 38, №11. – P. 4150–4168.

Надійшла до редколегії 09.10.09

УДК 547.785.5+547.75+541.67+535.343.2

Н. Коваленко, канд. хім. наук, Ю. Воловенко, д-р хім. наук

## ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДЕЯКИХ КОНДЕНСОВАНИХ ІМІДАЗОЛІВ

*Досліджено застосування похідних конденсованих імідазолів в клінічній практиці. Висвітлено направленість біологічної активності в залежності від структури та положення замісників в лікувальних препаратах на основі імідазопіридину.*

*The application of condensed imidazoles derivatives in the clinical practice and their biological activity were investigated. Dependence of the biological activity orientation from the structure and position of substituents in drugs based on was shown imidazopyridine.*

Серед конденсованих імідазолів особливу увагу хіміків привертають імідазо[1,2-а]піридини, імідазо[1,2-а]піримідини та імідазо[2,1-б]тіазоли, які демонструють широкий спектр біологічної активності. Наприклад, серед імідазо[1,2-а]піридинів є три препарати, які увійшли до клінічної практики в Європі. Усі три пригнічують ЦНС.

Це периферійний міорелаксант фазадиній бромід [3] та два гіпнотики: золпідем та алпідем [14].

Було знайдено, що сполукам цього типу притаманна антифлогістична, антипіретична та анальгетична дія, характерний ефективний вплив на серцево-судинну систему з виявленням кардіотонічного, ан-

тиаритмічного та гіпотензивного компонентів. Деякі з наведених препаратів були запропоновані для лікування виразки шлунку.

Аналоги золпідему – імідазо[1,2-а]піридини, що мають загальну формулу 1 (окремий випадок – сполука 2) (Табл. 1) протестовані на спорідненість до бензодіазепінових рецепторів [14, 15, 20]. Виявилось, що введення в шосте положення біциклу такого замісника, як метокси- чи нітрогрупа, приводить до помітної спорідненості до периферійних рецепторів порівняно з центральними, а при введенні замісника в шосте та додатково у восьме положення (сполука 3) (Табл. 1) ця тенденція виявляється яскравіше:

При вивченні впливу замісників у восьмому положенні сполук на прикладі залежності структура – афінність, структура – селективність з'ясовано, що важливим є присутність ліпофільної групи (типу атома Cl) у л-положенні бензенового циклу. Іншим важливим фактором указаних взаємодій є ліпофільні якості оточення амідного атома Нітрогену. Мається на увазі кількість атомів і довжина алкільного ланцюга в аміді. Більш ліпофільний замісник дає поліпшені характеристики афінності й селективності. Цікавою виявилась роль геометрії цієї сполуки: у випадку знаходження карбонільного замісника у площині молекули зростає афінність до периферійних рецепторів, а його вихід із площини веде до зміщення дії на центральну нервову систему.

Якщо замісник, який знаходиться у третьому положенні, перенести в шосте, а в друге та третє положення ввести метильні групи, то такі сполуки змінюють фармакологічний профіль дії й виявляють схильність до загоювання та зменшення ймовірності повторного виникнення виразок, поліпшення гастропротекторних властивостей, зменшення токсичності [21–24].

Два типи біологічної активності – зменшення шлункової секреції за рахунок збільшення шару слизу як захисної оболонки шлунку і цитопротекторних якостей препаратів – було знайдено у сполук 4, (Табл. 1) які мали ацетонітрильний залишок у третьому положенні [25]. Причому розгалуження замісника у другому положенні, а саме введення ізопропільного залишку погіршує антисекреторні властивості, а введення у те ж саме положення трифлуорометильної групи збільшує ще й цитопротекторну активність:

Уведення у восьме положення бензенового кільця з о-*F*; *p*-*Cl*; *p*-*F*-замісниками не змінює типу і рівня активності, а введення електродонорних замісників їх знижує. Заміна у восьмому положенні замісника на 3-тієнілметокси групу не змінює біологічної активності (порівняно з –OCH<sub>2</sub>Ph). При заміні атома Оксигену бензілоксигрупи на атом Нітрогену активність майже не змінюється, а заміна атома Оксигену на атом Сульфуру (OCH<sub>2</sub>Ph → –SCH<sub>2</sub>Ph) дає сполуки, що пригнічують антисекреторну дію, а наступні заміни O→SO або O→SO<sub>2</sub> зовсім нівелюють її. Збільшення або зменшення числа –CH<sub>2</sub>–ланок приводить до зниження біологічної активності. Переміщення –OCH<sub>2</sub>Ph-замісника у сьоме або п'яте положення показали активність на мишах, а на собаках – тільки при введенні замісника у п'яте положення. Ряд експериментів довів, що введення інгібіторів "протонної помпи" шлунку поліпшує стан хворого, зменшує кількість випадків повторного виникнення виразок, покращує гастропротекторні властивості,

показує зменшення токсичності у кишковому тракті [22, 23, 24]. Інгібітори кислотної секреції 5 [26] і 6 [15] (Табл. 1) запатентовано як лікарські засоби проти виразки шлунку:

Похідні дибромімідазо[1,2-а]пиримідинів, які мають тіоетерний ланцюг, можуть бути використані як противірусні агенти [16] (Табл. 1). Шість (наведені у формулі 7) (Табл. 1) з 33 сполук виявили специфічну активність як агоністи цитомегаловірусу й вірусу оперізувального лишая [9]:

2,6-Дихлорозаміщені та 2,6,7-трихлорімідазо[1,2-а]піридини виявили противірусну дію, причому дихлорозаміщені показали вищу токсичність до цитомегаловірусу (HCMV) [13]. Результатом впливу замісника у другому положенні у імідазо[1,2-а]піридину (8) (Табл. 1) вважають появу антивірусної (HCMV)-дії [17]:

Сполуки 9 (Табл. 1) мають структурну схожість з антивірусним препаратом енвіроксимом і в скринінзі продемонстрували широкий діапазон активності проти 80 типів риноадено- та ентеровірусів [11]:

Сполуки загальної формули 10 (Табл. 1) (R = 4'-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = 4'-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, усі інші R = H) і (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H; R<sup>2</sup> = H, CO<sub>2</sub>H; R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = H, CH<sub>3</sub>), було перевірено на протизапальну, жарознижувальну, анальгетичну, протиревматичну дію на щурах. Сполука з R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>H; R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = H; R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> виявила найширший діапазон біологічної активності за загальними тестами в цілому [1, 2, 4, 11, 27].

Серед великої кількості досліджених на ту ж саму біологічну активність сполук, які виключно мали у третьому положенні карбоксильний замісник, найкращі якості виявила сполука 11 (Табл. 1) [6,10,19].

Синтезовано понад сорок аналогів відомого периферійного міорелаксанта фазадиний диброміду, що мають загальну формулу 12 (похідні імідазо[1,2-а]піридину) (Табл. 1). Серед них бромована по третьому положенню бісіль виявляє високу біологічну активність [6, 10].

Похідні імідазо[1,2-а]піридину, які мали по другому положенню ціанометильний замісник, виявили навіть вищу міорелаксантну дію на трахеї, ніж теофілін, а всі інші – помірну дію з блокування ізоферменту IV-ого типу фосфородіестерази (PDE) [10, 19].

Похідні імідазо[1,2-а]піразину загального вигляду 13 (Табл. 1) виявили якості ізотропних агентів (змінюють силу м'язового скорочення) [5]. У випадку, коли R = імідазол, біологічна активність найвища, але у концентраціях більших, ніж 10 мл/л.

На культурі *Trichinella* широкий спектр антибактеріальної та антигельмінтної дії виявляють похідні імідазо[1,2-а]піридину [7, 8].

Платинові комплекси, в яких як ліганд виступає молекула імідазо[1,2-а]піридину, виявляють цитопротекторні та протипухлинні властивості [8], а в комплексі з PtL(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (14), (Табл. 1) де L = 2-гідроксипіридин, 3-гідроксипіридин, імідазол або імідазо[1,2-а]піридин виявляють значну протиракову активність проти клітин YH9 YH10 YH11 і YH12 відповідно. Імідазо[1,2-а]піридин (15) в комплексі з PtL(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (14) (Табл. 1) виявився значно активнішим, ніж цисплатин (до якого стійкий рак яєчника A2780(cis R)) [12]:

Перегляд бази даних довідника Негвер [18] показав такі цінні для застосування похідні імідазо[1,2-а]піридину та імідазо[1,2-а]пиримідину (Табл. 2).

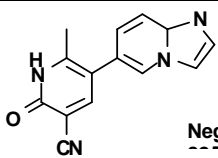
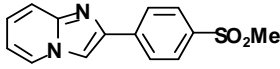
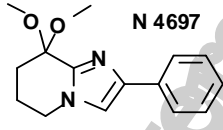
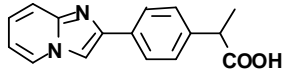
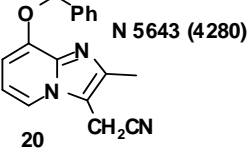
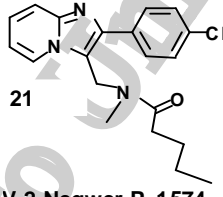
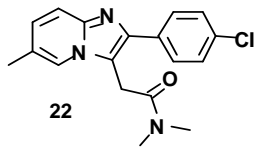
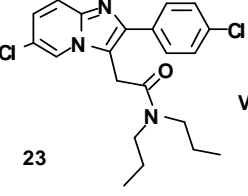
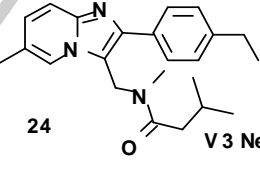
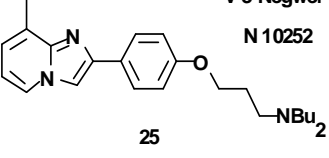
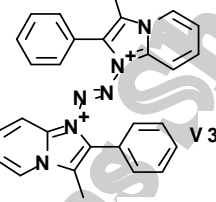
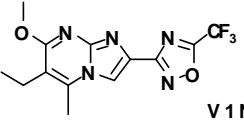
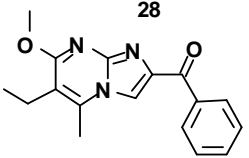
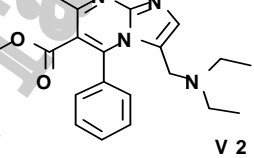
Таблиця 1

Досліджені структури похідних конденсованих імідазолів

<p>1</p> <p><math>R_6, R_5, R_3 = H, CH_3, COOH</math></p>	<p>2</p>	<p><math>R, R' = H, Cl, C_3H_7</math> <math>Z = NH, O</math></p>
<p>4</p> <p><math>R = OCH_2Ar, OCH_2SC_4H_4, NHCH_2Ph</math></p>	<p>5</p>	<p>6</p>
<p>7</p> <p>a) <math>R^1 = CH_2C_6H_5, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = H, R^5 = CH_3</math>  b) <math>R^1 = CH_2CH_3, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = H, R^5 = CH_3</math>  c) <math>R^1 = CH_2C_6H_5, R^2 = H, R^3 = Br, R^4 = CH_3, R^5 = Br</math>  d) <math>R^1 = CH_2CH_2OH, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = H, R^5 = CH_3</math>  e) <math>R^1 = CH_2C_6H_5, R^2 = CH_3, R^3 = Br, R^4 = CH_3, R^5 = Br</math>  f) <math>R^1 = CH_2CH_2CH_2OH, R^2 = H, R^3 = CF_3, R^4 = H, R^5 = Cl</math></p>	<p>8</p>	<p>Енвіроксин</p>
<p>9</p> <p><math>R = H, I, Ar, i-PrS, i-PrSO_2</math></p> <p>Е-ізомер</p>	<p>10</p> <p><math>R^1 = CH_3, CO_2H, CH_2CO_2H</math> <math>R^2 = H, CO_2H</math></p>	<p>11</p>
<p>12</p> <p><math>R^1 = H, Me, Ph, p-BrC_6H_4</math> <math>R^2 = H, Me, Ph, Br</math></p>	<p>13</p> <p><math>R = H, NH_2, OH, OC_2H_5, NH_2COCH_3, NHSO_2CH_3</math></p>	<p>14</p> <p><math>L =</math></p> <p>15</p>

Таблиця 2

Структури похідних конденсованих імідазолів за базою даних довідника Негвер

 <p>N 3760 Negwer P.</p> <p>16 кардіотонік (копринон)</p>	 <p>N 3811 (3032) Negwer P. 837</p> <p>17 проти виразки (гастромідин, мутіл)</p>	 <p>N 4697</p> <p>18 імуномодулятор (оксомізол)</p>
 <p>N 5026 (3878) V 2 Negwer P. 1110</p> <p>19 анальгетик (антопен)</p>	 <p>N 5643 (4280) V 2 Negwer P.</p> <p>20 проти виразки, цитостатик, гастропротектор Sch 28080</p>	 <p>N 6976 V 2 Negwer P. 1574</p> <p>21 транквілізатор (саарипідем)</p>
 <p>N 8755 V 2 Negwer P. 7070</p> <p>22 гіпнотик (золпідем)</p>	 <p>N 8304 (8813) V 2 Negwer P. 1895</p> <p>23 транквілізатор (алпідем)</p>	 <p>N 9562 V 3 Negwer P. 2209</p> <p>24 анестетик (нікопідем)</p>
 <p>V 3 Negwer P. 2384 N 10252</p> <p>25 анестетик Rwj 20085</p>	 <p>N 10745 (7634) 2Br- V 3 Negwer P. 2508</p> <p>26 мускульний релаксant (фазадиній бромід)</p>	 <p>N 3464 V 1 Negwer P. 756</p> <p>27 транквілізатор (фазиплон)</p>
 <p>N 5725 V 2 Negwer P.</p> <p>28 транквілізатор (диксаплон)</p>	 <p>N 7879 V 2 Negwer P. 1794</p> <p>29 коронарно-судинорозширювальний засіб V-19638 (антагоніст кальцію)</p>	

1. Abignente E. Imidazo[1,2-a]pyridine and analogs with antiinflammatory activity // J. General Review. – 1990. – Vol. 18. – P. 193–214. 2. Abignente E., Arena F., Luraschi E. Heterocyclic antiinflammatory agents: imidazo[1,2-a]pyridines // Rendiconti e Atti della Accademia di Scienze Mediche e Chirurgiche. – 1985. – Vol. 139. – P. 313–316. 3. Bolgar L., Brittain R., Jack D., et al. Short-lasting, competitive neuromuscular blocking activity in a series of azobis-arylimidazo[1,2-a]pyridinium dihalides // Nature. – 1972. – Vol. 238. – P. 354–355. 4. Bunjecki S., Modzewska W., Zepach M. Syntheses of 2-[m-Aminophenyl]-5,6,7,8-tetrahydroimidazo[1,2-a]pyridine and 2-[m-Aminophenyl]-7-methylimidazo[1,2-a]pyridine // Roczn. Chem. – 1974. – Vol. 48. – P. 1595–1598. 5. Davey D., Erhardt P., Lumma W. et al. Cardiotonic Agents. 1. Novel 8-Aryl-Substituted Imidazo[1,2-a]- and -[1,5-a]pyridines and Imidazo[1,5-a]pyridinones as Potential Positive Inotropic Agents // J. Med. Chem. – 1987. – Vol. 30. – P. 1337–1342. 6. Di Chiacchio A., Rimoli M., Anallone L. Research on Heterocyclic Compounds: Part 40. 2-Phenylimidazo[1,2-a]pyridine-3-carboxylic acid derivatives. Synthesis and antiinflammatory activity // Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.). – 1998. – Vol. 331, No 9. – P. 273–278. 7. Grassy G., Teulade J., Chapat J. et al. Utilization of Q.S.A.R. multidimensional analysis methods. I. Application to multiple biological responses // Eur. J. Med. Chem. – 1982. – Vol. 17, No 2. – P. 109–11598. 8. Gong J., Xu Y., Yu J. et al. Experimental studies on therapeutic efficacy of six benzimidazole

derivatives against *Trichinella spiralis* in mice // Yiyao Gongye. – 1986. – Vol. 17, No 10. – P. 457–459. 9. Gueiffier A., Lhassani M., Elhakmaoui A. et al. Synthesis of Acyclo-C-nucleosides in the Imidazo[1,2-a]pyridine and Pyrimidine Series as Antiviral Agents // J. Med. Chem. – 1996. – Vol. 39. – P. 2856–2859. 10. Glover E., Yorke M. Cyclic Quaternary Ammonium Salts. Part IX. 1,1'-Azoimidazo[1,2-a]pyridinium Salts // J. Chem. Soc., (C). – 1971. – P. 3280–3285. 11. Hamdouchi Ch., de Blas J., del Prado P. et al. 2-Amino-3-substituted-6-[(E)-1-phenyl-2-(N-methylcarbamoyl)vinyl]imidazo[1,2-a]pyridines as a Novel Class of Inhibitors of Human Rhinovirus: Stereospecific Synthesis and Antiviral Activity // J. Med. Chem. – 1999. – Vol. 42. – P. 50–59. 12. Huq F., Daghirri H., Yu Jun Q. et al. Studies on the synthesis and characterization of four trans-planar platinum(II) complexes of the form trans-PtL(NH3)2 where L = 2-hydroxypyridine, 3-hydroxypyridine, imidazole, and imidazo[1,2-alpha]pyridine // Eur. J. Med. Chem. – 2004. – Vol. 39, No 8. – P. 691–697. 13. John W., Alaa M., John D. et al. Design and synthesis of acyclic nucleoside analogs with chlorinated imidazo[1,2-a]pyridine bases // Nucleosides, nucleotides nucleic acids. – 2003. – Vol. 22, No 10. – P. 1907–1917. 14. Langer S., Arbilla S., Benavides J., Scatton B. Zolpidem and alpidem: two imidazopyridines with selectivity for 1- and 3-receptor subtypes // Advances in Biochem. Psychopharmacology – 1990. – Vol. 46. – P. 61–72. 15. Lange J., Karolak-Wojciechowska J., Wejroch K. et al. A structure-activity relationship study of the affinity of

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 методи 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,  $CuK\alpha$ -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. Диференціальний 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 °хв.) може бути одержана лише суміш  $Ti(PO_3)_3$  та  $TiP_2O_7$ . При цьому частка дифосфату титану зростає із зменшенням швидкості нагрівання.