(включая времена удерживания) диэфиров трех рядов, что может привести к проблемам разделения и идентификации соединений на хроматограммах. И действительно, такое пересечение имеет место в случае сложных смесей каротиноидов, из-за чего для упрощения анализа смесей проводят предварительное омыление экстракта. Однако в этом случае возможна потеря наиболее лабильных в плане химической активности соединений. В случае ксантофиллов ортогональным свойством, позволяющим идентифицировать каротиноиды, являются электронные спектры поглощения, если вещества различаются структурой хромофоров.

В результате проведенных исследований нами было установлено, что в элюентах системы «ацетон – ацетонитрил» для стационарной фазы Kromasil100-5C18 смещение удерживания диэфиров даже больше, чем на рисунке 2 – в ряде состава подвижной фазы наблюдаются соэлюирование диэфиров со смещением на 4 метиленовые группы в ряду эфиры капсорубина – эфиры капсантина – эфиры зеаксантина. Но диэфиры капсантина (несимметричный по строению каротиноид) имеют одинаковое удерживание при заданной сумме числа атомов углерода в ацилирующих ксантофилл кислотах, т.е. удерживание миристата-пальмитата капсантина не зависит от расположения радикалов в молекуле, кроме того димиристат имеет такое же удерживание, как и лаурат-пальмитат.

Таким образом, параметр липофильности является хорошим параметром для предсказания порядка удерживания, но его надежность ограничена, по нашим данным, диапазоном до 0.150 логарифмических единиц фактора удерживания.

1. Ha S.-H., Kim J.-B., Park J.-S., Lee S.-W., Cho K.-J. A comparison of the carotenoid accumulation in Capsicum varieties that show different ripening colours: deletion of the capsanthin-capsorubin synthase gene is not a prerequisite for the formation of a yellow pepper // J. Exp. Bot. – 2007. - V. 58(12). – Pp. 3135–3144.
2. Schweiggert U., Kammerer D.R., Carle R., Schieber A. Characterization of carotenoids and carotenoid esters in red pepper pods (Capsicum annuum L.) by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2005. – V. 19. – P. 2617–2628.
3. Machatha S.G., Yalkowsky S.H. Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP, ACDlogP and KowWin to experimentally determined values // Int. J. Pharm. – 2005. - 294(1-2). – P. 185-192..

Грецкий О.В., Красникова Е.М.

Разработка методик синтеза хелатных комплексов переходных металлов с органическими поликарбоновыми кислотами

*Липецкий государственный технический университет
(Россия, Липецк)*

doi: 10.18411/lj-06-2019-124

idsp: ljjournal-06-2019-124

Аннотация

В статье представлены разработанные методики синтеза хелатных комплексов переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+) с органическими поликарбоновыми кислотами, такими как оксиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ), 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая (ФБТК) и этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА). Катионами комплексообразователями были выбраны катионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+ в виде неорганических солей.

Ключевые слова: ОЭДФ, ФБТК, ЭДТА, тетранатриевая соль ЭДТА, хелатные комплексоны металлов.

Abstract

The article presents the developed methods for the synthesis of chelate complexes of transition metals with organic polycarboxylic acids, such as 1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic (HEDP, oedpf), 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic (fbtk) and ethylene

diamine tetraacetic (EDTA). Were selected cation complexing agents Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+ in the form of inorganic compounds.

Keywords: oedpf, fbtк, EDTA, Na_4edta , chelate complexonates of metals.

Основным свойством комплексонов является способность образовывать с большинством ионов металлов в водных растворах комплексоны с высокой устойчивостью.

Кислоты ОЭДФ, ФБТК и ЭДТА обеспечивают образование устойчивых хелатов и полиядерных комплексов различного типа в широком диапазоне pH растворов. Это обуславливает широкое применение комплексонов и их хелатов в промышленности при отмывке и пассивации конструкционных материалов, в качестве ингибиторов коррозии, минеральных удобрений и т.д.

При синтезе хелатов с органическими поликарбоновыми кислотами в качестве катионов комплексообразователей были выбраны Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+ .

Основные операции в методике синтеза хелатов с ОЭДФ и ФБТК это:

- 1) приготовление раствора KOH , 0,05 моль кислоты в 40 мл воды, и 0,1 моль в 100 мл воды соли соответствующего металла;
- 2) проведение реакции нейтрализации кислоты гидроксидом калия до значения $pH=7$;
- 3) прибавление полученной смеси к раствору соли при перемешивании и комнатной температуре;
- 4) выдержка реакционной смеси в течение 30 мин.;
- 5) фильтрование выпавшего осадка и отмывание его на воронке от оставшихся ионов;
- 6) Сушка в шкафу при 106°C .

По данной методике ОЭДФ и ФБТК образуют прочные комплексы, в том числе и протонированные с катионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} при соотношении ML 1:1 и 2:1. С катионом Ag^+ ОЭДФ образует малорастворимый комплекс при соотношении ML 2:1.

Схема синтеза хелатов с ОЭДФ

Растворимые комплексоны Cu^{2+} и Cr^{3+} с ОЭДФ при соотношении ML 1:1 получали взаимодействием растворенного в кислоте $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ соответственно.

При синтезе комплексонов металлов с ЭДТА использовали ее тетранатриевую соль, т.к. она обладает высокой растворимостью и именно в ней протоны полностью замещены на ионы натрия.

Таблица 1.

Растворимость натриевых солей ЭДТА при различных температурах

Степень замещения протонов ЭДТА на ионы натрия	22°C	40°C	80°C
NaH ₃ edta	1,4	1,4	2,1
Na ₂ H ₂ edta	10,8	13,4	23,6
Na ₃ Hedta	46,5	46,5	46,5
Na ₄ edta	60,0	59,0	61,0

Основные операции при получении комплексов с ЭДТА:

- 1) приготовление растворов 0,05 м Na₄edta в 20 мл воды и 0,05 м соли соответствующего металла в 20 мл воды;
- 2) нагрев растворов до 60°C;
- 3) их смешение при перемешивании;
- 4) упаривание на водяной бане.

По данной методике были получены хелатные комплексы со всеми выбранными нами катионами металлов.

Стехиометрию окрашенных комплексов с Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cr³⁺ определяли спектрофотометрически методом изомолярных серий Остромысленского – Жоба. Экстремальная точка на изомолярной кривой доказала образование растворимых комплексов металлов ЭДТА при соотношении ML 1:1.

Схема синтеза хелатов с ЭДТА

Хелат меди (II) с ЭДТА более высокой чистоты получали в установке.

Установка синтеза (1 – спиртовой раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 – спиртовой раствор Na_4edta ; 3 – входной и выходной потоки хладагента (вода)).

В трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, растворяли при нагревании до 55°C в 100 мл этилового спирта 18 г (0,1 моль) двухводного хлорида меди (II). К полученному раствору при тщательном перемешивании приливали из капельной воронки раствор, приготовленный из 39,9 г (0,1 моль) тетранатриевой соли ЭДТА в 120 мл 60%-ного водного этанола. Реакционную массу перемешивали еще час при температуре $55 - 60^\circ\text{C}$.

По мере образования хелата $\text{Na}_2\text{Cuedta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, увеличивалось содержание NaCl в реакционной зоне, который взаимодействовал с частью $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием комплекса зеленого цвета тетрахлоркупрата динатрия $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$ нехелатного строения. Комплекс $\text{Na}_2\text{Cuedta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ закристаллизовывался в виде темно – синих кристаллов, нерастворимых в спиртовом растворе образовавшегося $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$. Кристаллы $\text{Na}_2\text{Cuedta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отделяли, промывали несколько раз небольшим

количеством холодной воды, и сушили сначала на воздухе, затем в эксикаторе над хлористым кальцием.

Хелатное строение полученных соединений подтверждено ИК – спектроскопическим методом анализа. ИК – спектры регистрировали в виде суспензии в вазелиновом масле между призмами KBr на ИК Фурье – спектрометре Shimadzu Irtaffinity – 1. На ИК – спектрах наблюдались интенсивные широкие полосы поглощения в области валентных колебаний ν (ОН) при $3600 - 3700 \text{ см}^{-1}$ и полосы деформационных колебаний δ групп ОН средней интенсивности в диапазоне $1625 - 1675 \text{ см}^{-1}$, что говорит о наличии кристаллогидратной воды в комплексах.

1. Л.П. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, И.Д. Колпакова. Комплексоны – М.: Химия, 1970. – 417 с.
3. S. Chabereck, A.E. Martell. J. Amer. Chem. Soc., 74, 6228.
4. Е.М. Уринович, Н.М. Дятлова. Этилендиаминдиацетаты меди, кобальта, никеля / Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 26. М.: ИРЕА, 1974. – 309 с.
5. В.М. Пешкова, М.И. Громова. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии – М.: Высш. школа, 1976. – 280 с.
6. К. Накамото. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений – М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений – М.: Мир, 1965. – 216 с.

Шакирова Э.И.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}

Компьютерное моделирование внутреннего вращения вокруг связи В-N в трифтороамминборе (III)

¹Уфимский государственный авиационный технический университет

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-06-2019-125

idsp: ljjournal-06-2019-125

Аннотация

В рамках расчетных приближений HF, PBE и MP2 показано, что поверхность потенциальной энергии молекулы трифтороамминбора, $\text{BF}_3 \leftarrow \text{NH}_3$, содержит минимум, соответствующий конформеру шахматной формы и переходное состояние, отвечающее заслоненной конформации. Отсутствие надежных экспериментальных критериев для оценки барьера внутреннего вращения вокруг связи $\text{B} \leftarrow \text{N}$ и ее длины, а также результаты расчета дают основание полагать, что приближение PBE/3 ζ вполне достоверно для определения структурных и энергетических характеристик трифтороамминбора.

Ключевые слова: координационные соединения, трифтороамминбор, конформер, компьютерное моделирование, квантовая химия, барьер внутреннего вращения, длина связи.

Abstract

Using approximations HF, DFT and MP2 it has been shown that the potential energy surface of ammonia-boron trifluoride molecule, $\text{BF}_3 \leftarrow \text{NH}_3$, contains minimum, corresponds to the staggered conformer and transition state – eclipsed form. The absence of reliable experimental criteria for the estimation of the rotation barrier around coordinative $\text{B} \leftarrow \text{N}$ bond and its length as well as computational results suggest that PBE/3 ζ approach is quite accurate for the determination of structural and energetical properties of ammonia-boron trifluoride.