

На правах рукописи

ЛЕСНОВ АНДРЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНЫХ
ТИПОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛОНА

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК



ПЕРМЬ-2004

Работа выполнена в Институте технической химии Уральского отделения
Российской Академии наук.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Муринов Юрий Ильич

доктор химических наук, профессор Вольхин Владимир Васильевич

доктор химических наук Кудряшова Ольга Станиславовна

Ведущая организация:

Саратовский государственный университет

Защита диссертации состоится 26 ноября 2004 г. в 14 час. на заседании
диссертационного совета Д 004.016.01 при Институте технической химии УрО
РАН по адресу: 614990, Пермь, Ленина, 13.

Тел. (факс) - (3422)126237.

E-mail cheminst@mpm.ru

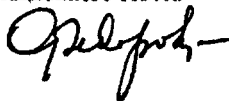
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института техниче-
ской химии УрО РАН.

Автореферат разослан 20 октября 2004 г.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу Института техниче-
ской химии УрО РАН на имя ученого секретаря совета.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н., профессор



А.А. Федоров

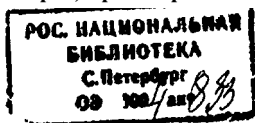
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Экстракционные методы разделения и концентрирования ионов металлов приобрели большое значение в гидрометаллургии редких и цветных металлов, аналитической химии, в решении экологических проблем. Прогресс в этой области в значительной степени определяется наличием высокоэффективных экстракционных реагентов, создание которых требует понимания зависимости экстракционной способности от их строения. В этой области имеются значительные достижения. Получены корреляционные уравнения в рядах отдельных классов соединений, позволяющие прогнозировать экстракционную способность новых реагентов из этих классов. Однако отсутствие универсальной теории действия органических реагентов, позволяющей априори предсказывать их свойства, оставляет актуальным изучение влияния строения реагентов на их экстракционную способность по различным механизмам экстракции. В этой связи теоретический и практический интерес представляют некоторые новые производные 1-алкил-3-метилпиразол-5-она, поскольку их синтез относительно прост, а в зависимости от состава водной фазы реализуются все известные механизмы экстракции (координационный, катионообменный, анионообменный). Наличие данной литературы по реагентам группы диантипирилметана, ди-(1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-пиразолил)метана и 4-ацил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-она, позволяет провести сравнительную оценку влияния природы заместителей и строения реагентов на их экстракционную способность. Актуальной является также разработка безопасных методик экстракционного разделения ионов металлов без применения органических растворителей на основе способности производных пиразолона расслаивать водные растворы некоторых кислот на две жидкие фазы.

Цель и задачи работы. Цель работы заключалась в установлении влияния строения производных пиразол-5-она на их экстракционную способность. Для решения этой проблемы были поставлены следующие задачи: изучить влияние замены фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца на алифатический на экстракцию ионов металлов по различным механизмам; исследовать строение, физико-химические и комплексообразующие свойства ряда новых реагентов класса пиразолонов; установить корреляционные зависимости экстракционной способности от строения реагентов; изучить фазовые и экстракционные равновесия в экстракционных системах, содержащих производные пиразолона и единственный жидкий компонент - воду.

Научная новизна:

1. Изучены физико-химические свойства и доказаны структуры 27 новых соединений - производных ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана, 1-алкил-4-арил-3-метил-2-пиразолин-5-онов, 1-алкил-4-оксимино-3-метил-2-пиразолин-5-онов. На основании расчета электронного строения сделаны выводы об устойчивости таутомеров, протонированных и ионизи-



- рованных форм реагентов, даны прогнозы их экстракционной эффективности.
2. Впервые изучена экстракция ионов металлов 1-фенил- и 1-алкил-3-метилпиразол-5-онами, 1-фенил- и 1-алкил-4-оксиимино-3-метил-2-пиразолин-5-онами, 1-алкил-4-ароил-3-метил-2-пиразолин-5-онами, по различным механизмам. Определен состав экстрагируемых комплексов. Рассчитаны константы экстракции ряда кислот и металлов. Установлены корреляционные зависимости между строением реагентов и их кислотно-основными свойствами и экстракционной способностью. Установлен факт извлечения таллия(1) из щелочных и аммиачных растворов реагентами класса пиразолонов.
 3. Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия и распределение ионов металлов в принципиально новых экстракционных системах с единственным жидким компонентом - водой, содержащих производные пиразолона. Построены изотермы растворимости. В зависимости от свойств компонентов системы и природы металла предложен механизм реакции комплексообразования и экстракции.

Практическая значимость работы заключается в разработке комплекса методик экстракционного выделения и разделения ионов металлов из растворов сложного солевого состава с последующим физико-химическим определением. Методики обладают высокой селективностью и хорошей воспроизводимостью. Производные ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана показали перспективность в качестве ингибиторов кислотной коррозии.

Основные положения, представленные к защите:

1. Результаты изучения структуры, тауомерных равновесий и физико-химических свойств ряда новых производных пиразолона.
2. Закономерности распределения реагентов и ионов металлов в хлоридных, бромидных, иодидных, перхлоратных, ацетатных, трихлорацетатных, нафталин-2-сульфонатных, щелочных и аммиачных системах; состав экстрагируемых комплексов и доказательства предложенных механизмов экстракции.
3. Корреляционные уравнения влияния структуры реагентов на их кислотно-основные и экстракционные свойства.
4. Результаты физико-химического анализа жидкофазных равновесий и изучения межфазного распределения ионов металлов в экстракционных системах с единственным жидким компонентом - водой, содержащих производное пиразолона.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Всесоюзных конференциях по химии экстракции (VII, Москва, 1984; IX, Адлер, 1991; XI, Москва, 1998, XIII, Москва, 2004), Всесоюзном совещании-семинаре по экстракции (Донецк, 1987, 1990), VI Всесоюзной конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Саратов, 1989), Всесоюзном совещании по химическим реактивам (Ашхабад, 1989), Всесоюзной конференции "Анализ-90" (Ижевск

1990), VН Всесоюзной конференции по химии дикарбонильных соединений (Рига, 1991), Международной конференции "Перспективы развития естественных наук на западном Урале" (Пермь, 1996), Международной конференции "Перспективы развития естественных наук в высшей школе" (Пермь, 2001), а также на ряде региональных конференций.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 33 статьи, из которых 22 - в ведущих научных журналах и изданиях РФ, 32 тезисов докладов, получено 9 авторских свидетельств.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в планировании, организации и проведении экспериментов, анализе, обсуждении и обработке результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка цитируемой литературы (331 наименование) и приложения. Объем работы 338 страниц, включая 56 таблиц, 87 рисунков.

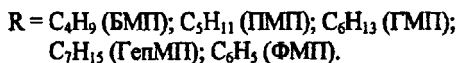
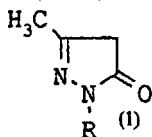
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели научного исследования, а также дана краткая характеристика научной новизны и практической значимости.

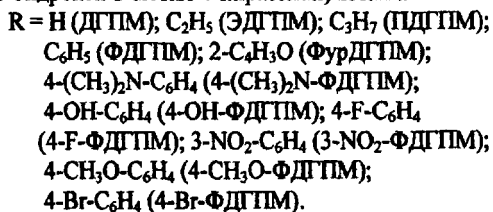
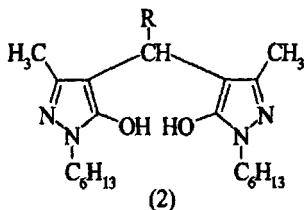
Глава 1 представляет собой обзор литературы, где представлены сведения по применяемым в настоящее время методам прогнозирования экстракционной способности органических экстракционных реагентов.

В главе 2 приведены методики синтеза новых производных пиразолона, использованные при выполнении работы реактивы и приборы, описаны методики исследования. В качестве объектов исследования были выбраны:

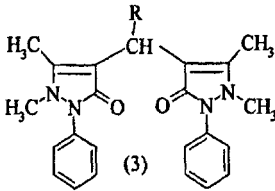
- 1-Алкил-3-метилпиразол-5-оны (АлкМП) и 1-фенил-3-метилпиразол-5-он (ФМП):



2. Производные ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана:

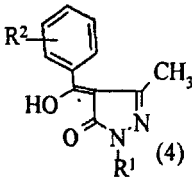


3. Производные диантипирилметана;



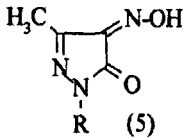
$R = H$ (ДАМ); CH_3 (ДАЭ); C_2H_5 (ДАП);
 C_3H_7 (ДАБ); C_4H_9 (ДАП); C_5H_{11} (ДАГек)
 C_6H_{13} (ДАГ); C_6H_5 (ФДАМ);
 $4-CH_3O-C_6H_4$ (4- CH_3O -ФДАМ);
 $4-Br-C_6H_4$ (4-Br-ФДАМ).

4. 1-Алкил-4-ароил-3-метил-2-пиразолин-5-оны (ААМП);



$R^1 = C_3H_7$, $R^2 = H$ (БПМП); 3- O_2N (3- O_2N -БПМП);
 $R^1 = C_6H_{13}$, $R^2 = H$ (БГМП); 3- O_2N (3- O_2N -БГМП);
 $4-O_2N$ (4- O_2N -БГМП); 4- CH_3 (4- CH_3 -БГМП);
 $4-CH_3O$ (4- CH_3O -БГМП); 3-Br (3-Br-БГМП);
 $4-Br$ (4-Br-БГМП); 4-Cl (4-Cl-БГМП);
 $R^1 = C_7H_{15}$, $R^2 = H$ (БепМП); 3- O_2N (3- O_2N -БепМП).

5. 1-Алкил-4-оксимино-3-метил-2-пиразолин-5-оны (АОМП) и 1-фенил-4-оксимино-3-метил-2-пиразолин-5-он (ФОИП).



$R = C_6H_5$ (ФОИП); C_5H_{11} (ПОИП); C_6H_{13} (ГОИП);
 C_7H_{15} (ГепОИП)

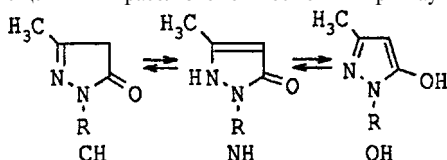
Структура реагентов, наличие таутомерных форм доказаны методами ИК, ПМР, КР спектроскопии, квантово-химическими расчетами. Индивидуальность соединений подтверждена методом тонкослойной хроматографии. Новые соединения охарактеризованы данными элементного анализа. Определены температуры плавления. Из физико-химических свойств изучены только важнейшие для экстракции - растворимость, константы кислотно-основных равновесий, устойчивость к окислению.

Распределение ионов металлов изучено из галогенидных, перхлоратных, ацетатных, трихлорацетатных, нафталин-2-сульфонатных, щелочных и аммиачных растворов. При изучении экстракции ионов металлов по анионообменному механизму выбраны ионы, способные образовывать ацидокомплексы (Cu(I), Au(III), Ga, In, Tl(III), Bi(III), Fe(III), Hg(II), Sn(II), Sb(III), Cd, Zn). При изучении координационного механизма экстракции предпочтение отдано жестким, по классификации Пирсона, катионам (Sc, Zr, Hf, Th, U(VI)), а в случае перхлоратных растворов - Zn и Pb, для перхлоратов которых табулированы среднеионные коэффициенты активности. В случае катионообменного механизма экстракции, изучали распределение ионов, образующих аммиакаты (Si(IV), Ag, Zn, Cd, Hg(II), Ni), а также Tl(I). Концентрации распределяемых ионов металлов определяли методами гравиметрии, спектрофотометрии, по-

тенциометрии, полярографии, комплексонометрического титрования. Определение состава извлекаемых комплексов проводили химическим анализом насыщенных по металлам экстрактов, а также методами насыщения, изомолярных серий, сдвига равновесия, химическим и термическим анализом препаративно выделенных комплексов.

Глава 3 посвящена изучению строения 1-замещенных-3-метилпиразол-5-онов и закономерностей экстракции ионов металлов по различным механизмам.

Для 1,3-замещенных пиразол-5-онов возможны три таутомерные формы:



Согласно квантово-химическому расчету молекул ГМП и ФМП, энтальпии образования (ΔH_f) таутомеров уменьшаются в ряду NH-форма > OH-форма > CH-форма (табл. 1), то есть наиболее устойчивой формой является таутомер CH. Реально, как было показано данными ИК- и ЯМР¹H-спектроскопии, в хлороформном растворе существует два таутомера - OH и CH, что объясняется существованием межмолекулярной водородной связи между этими формами.

Таблица 1. Результаты расчетов электронного строения и гидрофобности различных таутомерных форм реагентов

Реагент (таутомер)	ΔH_f , кДж/моль	q		lgP
		O	N ²	
БМП (CH)	-122,94	-0,316	-0,086	0,74
ПМП (CH)	-145,63	-0,316	-0,086	1,15
ГМП (CH)	-168,35	-0,316	-0,086	1,57
ГМП (OH)	-138,76	-0,205	-0,245	2,95
ГМП (NH)	-132,40	-0,329	0,049	-
ГепМП (CH)	-191,07	-0,316	-0,086	1,99
ФМП (CH)	84,50	-0,310	-0,094	1,16
ФМП (OH)	109,60	-0,202	-0,252	2,54
ФМП (NH)	114,89	-0,323	0,041	0,71

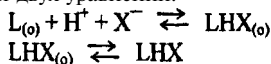
Увеличение длины алкильного радикала в первом положении пиразолинового кольца практически не сказывается на значении электронной плотности (q) на атомах кислорода. Координация ионов металлов должна происходить по атому с максимальным отрицательным зарядом, каким является карбонильный атом кислорода CH-формы. Наличие фенильного радикала вызывает уменьшение электронной плотности на координационном центре, что должно привести к уменьшению устойчивости образующихся комплексов. Учитывая близкое

электронное строение реагентов, следует предположить и их большое сходство во взаимодействии с ионами металлов. Различия в экстракционном поведении АІкМІ будут вызываться гидрофобностью их самих и образующихся комплексов с ионами металлов. Для оценки гидрофобности использовали константы распределения органических соединений (ІgР) в системе октанол - вода, приближенные методы расчета которых по структурным фрагментам молекул опубликованы. Результаты расчета представлены в табл. 1. Увеличение длины алкильного заместителя увеличивает гидрофобность молекулы, что должно улучшать экстракционные свойства. Из результатов расчета можно сделать вывод о предпочтительности для экстракции АІкМІІ по сравнению ФМІІ.

Экстракция по координационному механизму изучена на примере перхлоратных и трихлорацетатных растворов.

Значение коэффициентов распределения АІкМІГ между водой и хлороформом при различных концентрациях хлорной и трихлоруксусной кислот в экстракционной системе резко падает с увеличением кислотности. Максимальные значения коэффициентов распределения имеет ГепМІІ.

Происходящие в экстракционной системе процессы можно описать системой двух уравнений:



Исходя из уравнения экстракции кислоты, можно написать уравнения для расчета концентрационной и эффективной констант экстракции кислоты, соответственно:

$$\tilde{K}_{\alpha, H} = \frac{[LHX]_{(o)}}{[H^+][X^-][L]_{(o)}} \quad (1) \quad \bar{K}_{\alpha, H} = \frac{\tilde{K}_{\alpha, H}}{\gamma_{\pm}^2} \quad (2)$$

где $[LHX]_{(o)}$, $[L]_{(o)}$, $[H^+]$, $[X^-]$ - равновесные концентрации соответственно протонированной и основной формы реагента в органической фазе, ионов водорода и анионов в водной фазе; γ_{\pm} - среднеионный коэффициент активности кислоты.

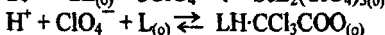
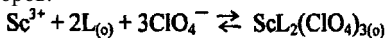
Рассчитанные, с учетом межфазного распределения реагентов, значения констант экстракции HClO_4 приведены в табл. 2. Максимальную экстракционную способность проявляет ГепМІІ.

Таблица 2. Значения констант экстракции HClO_4 пиразолонами

Реагент	ІМІІ	ГМІІ	ГепМІІ	ФМІІ
$\tilde{K}_{\alpha, H}$	10,9	15,9	22,4	0,8
$\bar{K}_{\alpha, H}$	17,8	23,6	36,9	1,3

В случае экстракции трихлоруксусной кислоты (ТХУК) растворами АІкМп в хлороформе, начиная с 0,5 моль/л концентрации кислоты реагенты в органической фазе практически полностью протонированы. При более высокой концентрации кислоты наблюдается ее сверхстехиометрическая экстракция.

На примере экстракции скандия изучено влияние длины алифатического заместителя на экстракционные свойства реагентов. Полученные результаты для трихлорацетатных растворов представлены на рис. 1. Химия экстракции скандия ГМП описывается системой двух уравнений. В случае перхлоратных растворов:



В случае трихлорацетатных растворов:

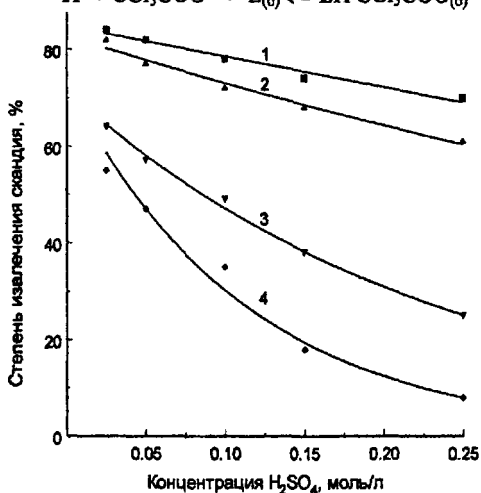
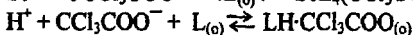
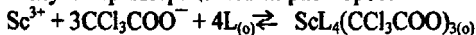


Рис. 1. Экстракция 0,01 моль/л скандия 0,1 моль/л раствором АГМП в CHCl_3 из 0,5 моль/л раствора CCl_3COONa . 1 - ГепМП, 2 - ГМП, 3 - ПМП, 4 - БМП

Состав комплексов скандия, извлекаемых из перхлоратных и трихлорацетатных растворов различен. В первом случае экстрагируется координационно ненасыщенный комплекс, а во втором случае следует предположить вхождение одного аниона во внешнюю координационную сферу.

Анионообменный механизм экстракции ионов металлов пиразолонами изучен на примере кислых галогенидных растворов.

Изучено распределение реагентов между фазами в системе хлороводородная кислота - хлороформ и степень их протонирования в органической фазе. Увеличение концентрации кислоты в экстракционной системе приводит к резкому уменьшению значения коэффициента распределения реагентов (рис. 2). Максимальные значения коэффициентов распределения наблюдаются в случае ГепМП. Основной формой существования реагента в экстракте становится его соль (степень протонирования при 2 моль/л концентрации HCl в водной фазе составляет около 85%). Экстракция кислоты ФМП практически отсутствует.

Расчитанные по уравнениям (1) и (2) значения констант экстракции приведены в табл. 3. Максимальную по отношению к хлороводородной кислоте эффективность проявляет ГепМП. Значения констант экстракции бромоводородной кислоты выше (в случае ГМП $4,1 \pm 0,9$ и $8,3 \pm 0,9$ для концентрационной и эффективной констант соответственно), что хорошо согласуется с меньшим значением энергии гидратации бромид-иона. Экстракция кислот раствором ФМП в хлороформе отсутствует.

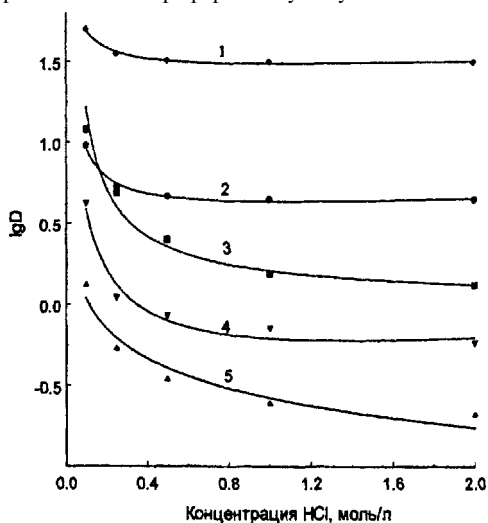


Рис. 2. Межфазное распределение реагентов в системе $H_2O - CHCl_3 - HCl$. 1 - ГепМП, 2 - ГМП, 3 - ФМП, 4 - ПМП, 5 - БМП

Таблица 3. Значения констант экстракции HCl 1-алкил-3-метилпиразол-5-онами ($n = 3-5, P = 0,95$)

Реагент	БМП	ПМП	ГМП	ГепМП
$K_{ex,H}$	$1,3 \pm 0,7$	$1,2 \pm 0,9$	$2,0 \pm 0,9$	$3,1 \pm 0,8$
$K_{ex,H}$	$2,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,9$	$3,0 \pm 1,0$	$5,6 \pm 0,3$

Эффективность реагентов в зависимости от заместителя в первом положении пиразолинового кольца при экстракции по анионообменному механизму исследована на примере извлечения таллия(Ш) из хлоридных растворов (рис. 3). Таллий(Ш) количественно извлекается ГепМП и ГМП из 0,2-1,0 моль/л растворов хлороводородной кислоты.

При переходе от хлоридных к иодидным растворам ассортимент извлекаемых ионов металлов изменяется в соответствии с уменьшением значений энергий гидратации (ΔG) соответствующих ацидокомплексов. Так, таллий(Ш) из хлоридных растворов ($\Delta G_{TlCl_2} = -176$ Дж/моль) раствором ФМП в хлороформе извлекается менее чем на 25%. При переходе к бромидной системе

($\Delta G_{\text{ГВBr}_4^-} = -137$ Дж/моль) таллий(III) начинает экстрагироваться количественно. Аналогичная картина наблюдается в случае экстракции галогенидных ацидокомплексов кадмия раствором ГМП в хлороформе. Из хлоридных ($\Delta G_{\text{CdCl}_4^{2-}} = -433$ Дж/моль) и бромидных ($\Delta G_{\text{CdBr}_4^{2-}} = -422$ Дж/моль) растворов кадмий практически не извлекается. При переходе к иодидным растворам ($\Delta G_{\text{CdI}_4^{2-}} = -294$ Дж/моль) экстракция кадмия более 70%.

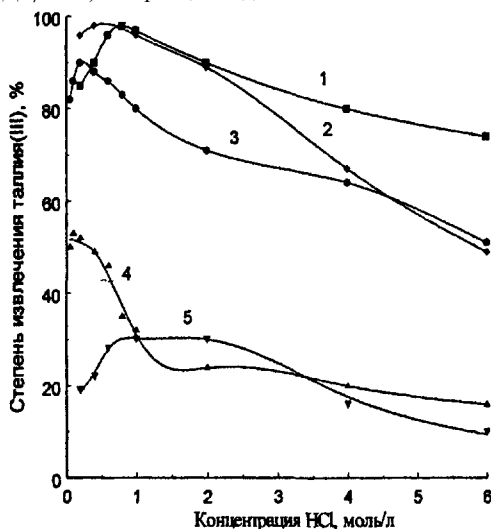


Рис. 3. Экстракция 0,01 моль/л таллия(III) из растворов HCl 0,1 моль/л растворами ГепМП (1), ГМП (2), ПМП (3), БМП (4) и ФМП (5) в хлороформе

Депротонирование пиразолонов приводит к образованию аниона. Энергии депротонизации, вычисленные для реакции $\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$ по уравнению:

$$E_{\text{депрот}} = \Delta H_{\text{L}^-} + \Delta H_{\text{LH}^+} - \Delta H_{\text{LH}} \quad (3),$$

где ΔH_{L^-} – энтальпия образования аниона; ΔH_{LH^+} – энергия ионизации атома водорода (1480 кДж/моль); ΔH_{LH} – энтальпия образования нейтральной молекулы, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Энтальпии образования 1-замещенных-3-метил-5-гидроксипиразолов, их анионов и энергии депротонирования

Соединение	ΔH_{LH} , кДж/моль	ΔH_{L^-} , кДж/моль	$E_{\text{депрот}}$ кДж/моль
БМП	-93,34	-236,98	1336,36
ПМП	-116,06	-260,16	1335,90
ГМП	-138,74	-283,13	1335,61
ГепМП	-161,50	-306,06	1335,44
ФМП	109,62	-60,50	1309,88

Максимальной кислотностью обладает ФМП. Длина углеводородного ра-

дикала алкилпиразолонов практически не влияет на кислотные свойства соединений.

Гидроксид-формы пиразолонов способны экстрагировать элементы по катионообменному механизму. С учетом их слабокислого характера, извлечение ионов металлов по этому механизму возможно только в щелочной среде. Для предотвращения гидролиза ионов металлов необходимо наличие лигандов, в присутствии которых образуются катионные комплексы. Требуемые условия обеспечиваются, например, применением аммиачных растворов.

Изучено распределение АКМП между водой и хлороформом при различных концентрациях аммиака в экстракционной системе (рис. 4). Видно, что значение коэффициента распределения резко падает с увеличением щелочности водной фазы.

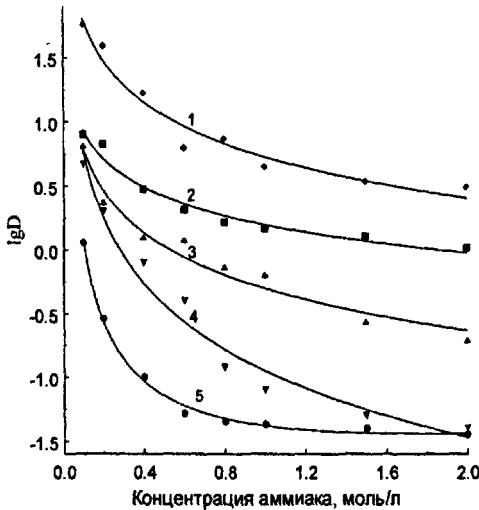
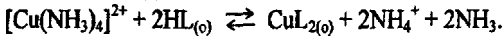


Рис. 4. Межфазное распределение реагентов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CHCl}_3 - \text{NH}_3$. 1 – ГепМП, 2 – ГМП, 3 – ПМП, 4 – ФМП, 5 – БМП

Изучение экстракции ионов металлов, образующих аммиакаты, показало, что в заметной степени извлекаются только медь(II) и серебро. Медь(I) экстрагируется по катионообменному механизму экстракции. Соответствующее уравнение имеет вид:



На рис. 5 представлены результаты изучения экстракции меди(II) из аммиачных растворов пиразолонами с различной длиной углеводородного радикала. Несмотря на то, что в случае кислых экстракционных реагентов введение более электроотрицательных заместителей приводит к увеличению силы кислоты, повышая экстракционную способность, в этом случае наблюдается обратная зависимость.

Более высокая экстракционная способность АКМП объясняется наличи-

ем положительного индукционного эффекта гексильного радикала, и, как следствие, более высоким значением электронной плотности на атоме кислорода. Вследствие этого наблюдается более легкое протонирование АІкМШ, что существенно для анионообменного механизма экстракции. Кроме того, бблшая гидрофобность алкильного радикала приводит к существенному увеличению, по сравнению с ФМП, растворимости реагента и комплексов в малополярных органических растворителях, что также существенно увеличивает экстракцию ионов металлов.

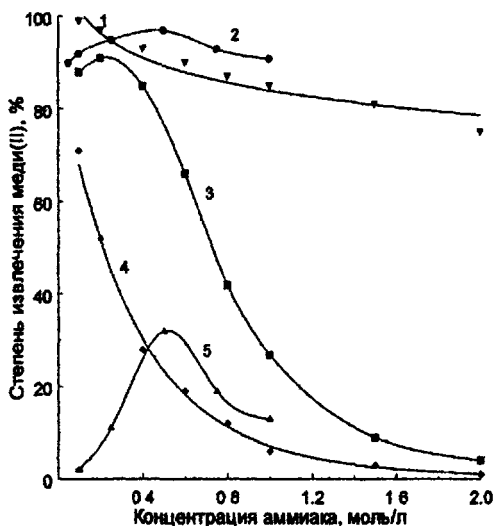


Рис. 5. Экстракция 0,01 моль/л меди(II) из растворов аммиака 0,1 моль/л растворами ГепМП (1), ГМП (2), ПМП (3), БМП (4) и ФМП (5) в хлороформе

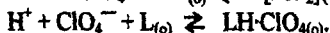
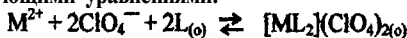
Глава 4. Закономерности экстракции ионов металлов производными ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана. Значительный эффект, полученный при замене в первом положении пиразолинового кольца фенольного радикала на алкильный у 1-замещенных-3-метилпиразол-5-онов, побудил синтезировать ряд новых соединений - производных ДГПМ и сравнить их эффективность с известными - производными ди-(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-пиразолил)метана (ДФПМ) и реагентами группы диантипириметана. Кроме этого, представляло интерес выяснить влияние электроотрицательности заместителя у метиленового атома углерода на экстракционную способность соединений.

Природа заместителей в метиленовой группе оказывает существенное влияние на кислотно-основные свойства соединений. Между значениями pK_a и величинами σ констант Гаммета заместителей в бензольном кольце производных ФДГПМ существует хорошая линейная корреляция:

$$\lg(K_a/K_{aH}) = 0,436 \cdot \sigma + 0,106 \quad (r = 0,989; S = 0,042) \quad (4).$$

Ионизация реагентов по второй ступени отсутствует вплоть до $pH = 12,5$.

Экстракционная способность производных ДГПМ при реализации координационного механизма экстракции изучена на примере извлечения свинца и цинка из перхлоратных растворов. Экстракционные равновесия описываются следующими уравнениями:



Когда $C_{H^+} \ll C_L$ и $C_{H^+} \ll C_{M^{2+}}$, извлечением $HClO_4$ можно пренебречь и рассчитать эффективные константы экстракции перхлоратов цинка и свинца по формуле:

$$\bar{K}_{ex} = \frac{D}{4(C_L - 2C_K)^2 (C_M - C_K)^2 \gamma_{\pm}^3} \quad (5),$$

где C_L , C_M – исходные концентрации реагента и металла соответственно, C_K – равновесная концентрация комплекса, D – коэффициент распределения; γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности перхлоратов металлов в водной фазе. Полученные значения $\lg \bar{K}_{ex}$ представлены в табл. 5.

Таблица 5. Значения $\lg \bar{K}_{ex}$ перхлоратов цинка и свинца при экстракции производными ФДГПМ в хлороформе ($n = 4$; $P = 0,95$)

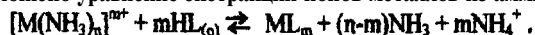
M^{2+}	m-NO ₂ - ФДГПМ	p-CH ₃ O- ФДГПМ	p-(CH ₃) ₂ N- ФДГПМ	p-Br-ФДАМ	ФДГПМ
Zn ²⁺	2,2 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,0 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,2
Pb ²⁺	1,7 ± 0,3	2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,1 ± 0,2

За исключением экстракции Zn²⁺ п-(CH₃)₂N-ФДГПМ, наблюдается удовлетворительная корреляция между экстракционной способностью и значениями σ констант Гаммета заместителей в фенильном радикале.

$$\text{Для цинка: } \lg \bar{K}_{ex} = -0,306 \cdot \sigma + 2,4 \quad (r = -0,985; S = 0,027) \quad (6)$$

$$\text{Для свинца: } \lg \bar{K}_{ex} = -0,543 \cdot \sigma + 2,12 \quad (r = -0,970; S = 0,09) \quad (7)$$

Благодаря существованию в гидроксидной форме, производные ДГПМ обладают способностью экстрагировать ионы по катионообменному механизму. Наиболее устойчивые комплексы образует Cu(II). Количественная экстракция наблюдается только при использовании растворов H₂SO₄ с концентрацией 5 моль/л и выше. При этом наблюдается частичный переход реагента в экстракт. Применение концентрированного раствора аммиака не приводит к экстракции элемента. Высокая устойчивость комплекса меди(II) с ДГПМ позволяет отделять ее от серебра, которое количественно экстрагируется 2 моль/л азотной кислотой. На основании установленного соотношения M : L в экстрагируемых комплексах меди(II) и серебра - 1:2 и 1:1 соответственно предложено уравнение экстракции ионов металлов из аммиачных растворов:



Преимущества производных ДГПМ хорошо проявляются при экстракции таллия(I) из щелочных растворов, поскольку сведений по экстракции этого катиона другими производными пиразолона в литературе обнаружить не удалось. Состав комплекса и уменьшение значений pH в процессе экстракции указывают на катионообменный механизм извлечения Тl(I):



Наиболее эффективными экстракционными реагентами Тl(I) оказались производные ДГПМ с фенильным заместителем у метанового атома углерода.

Изучено влияние заместителей в фенильном радикале на экстракционную способность по отношению к ионам таллия(I) некоторых производных ФДГПМ. Выявлено аномальное поведение 4-ОН-ФДГПМ и 3-NO₂-ФДГПМ - экстракция Тl(I) менее 40%, наблюдается значительный переход реагентов в водную фазу из-за относительно высоких значений констант ионизации реагентов и их меньшей растворимости в хлороформе.

Условную константу экстракции можно рассчитать по уравнению:

$$K_{ex} = \frac{D_{Tl^+} [H^+]}{[HL]_{(o)}} \quad \text{или} \quad \lg K_{ex} = \lg D_{Tl^+} - pH - \lg [HL]_{(o)}, \quad (8)$$

где $D_{Tl^+} = [TlL]_{(o)} / [Tl^+]$.

Без учета перехода реагента в водную фазу можно записать:

$$[HL]_{(o)} = C_{HL, \text{исх}} - [TlL]_{(o)}$$

Для 4-Br-ФДГПМ, 4-CH₃O-ФДГПМ, 4-(CH₃)₂N-ФДГПМ и ФДГПМ наблюдается хорошая линейная корреляция между значениями констант экстракции и а константами заместителей в бензольном кольце. Уравнение корреляции имеет вид:

$$\lg(K_{ex}/K_{ex,H}) = 0,649 \cdot \sigma + 0,837 \quad (r = 0,983; S = 0,16) \quad (9)$$

Наиболее эффективно таллий(I) экстрагируется хлороформным раствором 4-Br-ФДГПМ из 0,1-0,3 моль/л раствора гидроксида натрия.

Сравнивая эффективность производных ДГПМ с известными реагентами - диантипирилалканами и производными ДФПМ, при экстракции ионов металлов по анионообменному и координационному механизмам следует отдать предпочтение диантипирилалканам. Более высокая экстракционная способность производных ДАМ объясняется большей основностью пиразолиновых колец по сравнению с пиразольными кольцами производных ДГПМ и ДФПМ. Вследствие этого наблюдается протонирование диантипирилалканов при более высоких значениях pH, что существенно для анионообменного механизма. Более высокое значение электронной плотности на атомах кислорода облегчает координацию при образовании катионных комплексов. Меньшая электроотрицательность гексильного радикала по сравнению с фенильным приводит к увеличению электронной плотности в пиразольном кольце, обеспечивая производным ДГПМ большую, по сравнению с производными ДФПМ, экстракционную способность. Таким образом, при экстракции ионов металлов по анионо-

обменному и координационному механизмам эффективность реагентов возрастает в ряду: производные ДФПМ < производные ДПТМ < производные ДАМ.

Сравнение эффективности производных ДФПМ и ДПТМ при экстракции ионов металлов по катионообменному механизму (отсутствие у производных ДАМ таутомерной гидроксиформы не позволяет реализовать этот механизм) приводит к неожиданному выводу. Введение более электроотрицательных заместителей обычно вызывает улучшение экстракции по этому механизму. Тем не менее, при сравнении экстракционной способности производных ДФПМ и ДПТМ очевидно преимущество последних, несмотря на наличие менее электроотрицательного заместителя - гексила. В этом случае, как и в случае с 1-замещенными-3-метилпиразол-5-онами, решающим фактором является увеличение растворимости реагентов и их комплексов с металлами в малополярных растворителях при замене арильного радикала на алифатический.

Глава 5. Закономерности экстракции элементов производными диантипирилметана по координационному механизму. При экстракции катионов металлов из слабокислых растворов органических кислот и в присутствии анионов, имеющих низкую энергию гидратации, извлекаются комплексы типа катионных хелатов. Учитывая, что наблюдается прямая координация катионов металлов с реакционными центрами реагентов, существует возможность изучения влияния электронного строения на экстракционную способность. Кроме этого, кислоты с анионной частью, имеющей низкую энергию гидратации, вызывают дополнительный интерес в связи с появлением экстракционных систем без органического растворителя, в которых причиной образования двух жидких фаз является химическое взаимодействие в водном растворе производного пиразолона с кислотой.

На примере извлечения перхлоратов свинца и цинка изучено влияние строения реагентов группы ДАМ (алкил- и фенилпроизводные ДАМ) на их экстракционную способность по координационному механизму. Расчет значений эффективных констант экстракции проводили по ур. 5. Для диантипирилалканов отсутствует корреляция между длиной алкильного радикала и экстракционной способностью (табл. б). Максимальную экстракцию цинка и свинца обеспечивает ДАМ. Присоединение к молекуле ДАМ метильного радикала ухудшает экстракционные свойства. Дальнейшее увеличение длины заместителя практически не сказывается на экстракционной способности реагентов.

Таблица 6. Значения $\lg \bar{K}_{ex}$ перхлоратов цинка и свинца производными диантипирилметана в дихлорэтано

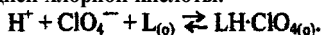
M ²⁺	ДАМ	ДАЭ	ДАБ	ДАГ	ФДАМ	п-Br-ФДАМ	п-CH ₃ O-ФДАМ
Zn ²⁺	4,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,95 ± 0,08	2,42 ± 0,06
Pb ²⁺	4,7 ± 0,1	3,3 ± 0,2	3,4 ± 0,3	3,3 ± 0,3	4,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1	5,13 ± 0,04

Для производных ФДАМ существует линейная корреляция между значениями логарифмов констант экстракции и а констант Гаммета заместителей в фенильном радикале.

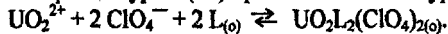
$$\text{Для цинка: } \lg \bar{K}_{ex} = -0,947 \cdot \sigma + 2,10 \quad (r = -0,987; S = 0,054) \quad (10)$$

$$\text{Для свинца: } \lg \bar{K}_{ex} = -1,475 \cdot \sigma + 4,69 \quad (r = -0,978; S = 0,11) \quad (11)$$

Уранил-ион относится к жестким катионам и его экстракция производными ДАМ происходит в более кислых, по сравнению с цинком и свинцом, средах. Максимальное извлечение наблюдается при значениях рН 2,0-4,0. Падение экстракции с уменьшением значения рН обусловлено конкурентной экстракцией хлорной кислоты:



Экстракция урана(VI) протекает согласно уравнению:



$$\text{Соответственно: } \bar{K}_{ex,U} = \frac{D_U}{[L]_{(o)}^2 [ClO_4^-]^2} \quad (12)$$

При расчете констант экстракции урана(VI) необходимо учесть параллельно протекающий процесс извлечения хлорной кислоты. Значения концентрационных констант экстракции $HClO_4$ растворами ДАМ и ДАТ в $CHCl_3$ и в $C_2H_4Cl_2$ известны. Переходом реагентов в водную фазу можно пренебречь, поскольку в 0,01 моль/л раствор $HClO_4$ переходит при экстракции < 0,6% ДАМ и < 0,1% ДАТ.

Исходя из уравнения экстракции урана и хлорной кислоты, а также учитывая отсутствие комплексообразования урана(VI) с перхлорат-ионами и то, что концентрация перхлорат-ионов значительно больше концентраций уранил-ионов и реагента, что позволяет принять значение $[ClO_4^-]$ равным исходной концентрации перхлората натрия в системе, можно написать уравнение для расчета концентрационных констант экстракции урана(VI) в области, где гидролизом уранил-иона можно пренебречь (интервал рН от 1 до 2):

$$\bar{K}_{ex,U} = \frac{D_U \cdot (1 + \bar{K}_{ex,H} [H^+] [ClO_4^-]_{max})^2}{([L]_{max} - 2 \cdot [UO_2L_2(ClO_4)_2]_{(o)})^2 \cdot [ClO_4^-]_{max}} \quad (13)$$

Значения среднеионных коэффициентов активности раствора $NaClO_4$ (γ_{\pm}) и коэффициентов активности уранил иона (γ_U) для растворов с различной ионной силой известны, поэтому можно рассчитать значения эффективной константы экстракции по формуле (a_{H^+} – активность ионов водорода):

$$\bar{K}_{ex} = \frac{D_U (1 + \bar{K}_{ex,H} \cdot a_{H^+} \cdot [ClO_4^-]_{max} \cdot \gamma_{\pm})^2}{([L]_{max} - 2 \cdot [UO_2L_2(ClO_4)_2])^2 [ClO_4^-]_{max}^2 \cdot \gamma_U \cdot \gamma_{\pm}} \quad (14)$$

Более точно рассчитать значения констант экстракции урана(VI) можно используя численные методы решения нелинейных уравнений, например, метод дихотомии. Выразив из уравнения экстракции кислоты значение равновес-

ной концентрации протонированной формы реагента, с учетом уравнений материального баланса можно записать:

$$[\text{LH}\cdot\text{ClO}_4]_{(o)} = K_{\text{ex},\text{H}} \cdot [\text{H}^+] \cdot ([\text{ClO}_4^-]_{\text{вex}} - 2[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{ClO}_4)_2]_{(o)} - [\text{LH}\cdot\text{ClO}_4]_{(o)}) \cdot ([\text{L}]_{\text{вex}} - 2[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{ClO}_4)_2]_{(o)} - [\text{LH}\cdot\text{ClO}_4]_{(o)}). \quad (15)$$

Определив значение равновесной концентрации $[\text{LH}\cdot\text{ClO}_4]_{(o)}$, можно найти равновесные значения концентраций $[\text{L}]_{(o)}$ и $[\text{ClO}_4^-]$ и подставив их в уравнение (12), рассчитать значение концентрационной константы экстракции. Значение эффективной константы экстракции находится по формуле:

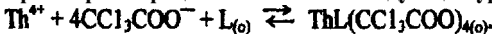
$$K_{\alpha} = \frac{K_U}{\gamma_U \cdot \gamma_{\pm}^2}. \quad (16)$$

Полученные результаты представлены в табл. 7. Оба метода расчета дали достаточно близкие значения констант экстракции.

Таблица 7. Значения констант экстракции урана(VI) ($n = 3$; $P = 0.95$)

Экстрагент	$\lg \bar{K}_{\alpha}$		$\lg \bar{K}_{\alpha}$	
	по ур. (13)	по ур. (12)	по ур. (14)	по ур. (16)
0,1 моль/л ДАМ в CHCl_3	$6,0 \pm 0,8$	$6,0 \pm 0,8$	$6,4 \pm 0,8$	$6,7 \pm 0,8$
0,1 моль/л ДАМ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$8,3 \pm 1,1$	$9,2 \pm 1,1$	$8,6 \pm 1,1$	$9,9 \pm 1,1$
0,02 моль/л ДАГ в CHCl_3	$7,2 \pm 1,7$	$7,2 \pm 1,7$	$7,5 \pm 1,7$	$7,9 \pm 1,7$
0,02 моль/л ДАГ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$8,6 \pm 1,2$	$8,6 \pm 1,2$	$8,8 \pm 1,2$	$9,2 \pm 1,2$

Влияние длины алкильного радикала на экстракционную способность производных ДАМ изучено также на примере экстракции тория из трихлорэтановых растворов. Процесс описывается следующим уравнением:



Если не принимать во внимание комплексообразование тория с трихлорэтанат-нонами и переход реагента в водную фазу, то условная константа экстракции рассчитывается по следующей формуле:

$$K_{\alpha} = \frac{D_{\text{Th}}}{C_X^4 C_L} \quad (17), \text{ где } D_{\text{Th}} = \frac{C_K}{C_{\text{Th}}}; C_X = C_{X_{\text{вex}}} - 4C_K; C_L = C_{L_{\text{вex}}} - C_K;$$

D_{Th} – коэффициент распределения тория; $C_L, C_{L_{\text{вex}}}$ – равновесная и исходная концентрации реагента в экстрагенте, моль/л; C_{Th} – равновесная концентрация тория в водной фазе, моль/л; C_K – равновесная концентрация комплекса в экстракте, моль/л; C_X и $C_{X_{\text{вex}}}$ – равновесная и исходная концентрации трихлорэтанат-иона, моль/л.

Для исключения параллельной экстракции трихлоруксусной кислоты процесс проводили при $\text{pH} > 3$. Полученные результаты представлены в табл. 8.

Максимальной экстракционной способностью обладает раствор ДАМ в дихлорэтано. В случае хлороформа, по-видимому, наблюдается частичное блокирование карбонильных групп реагента за счет образования водородной связи с растворителем. Замена атома водорода у центрального углеродного атома ал-

кильным радикалом сказывается сильнее, чем увеличение длины радикала, так как наибольшая разница в распределении урана(VI) наблюдается при переходе от ДАМкДАЭ.

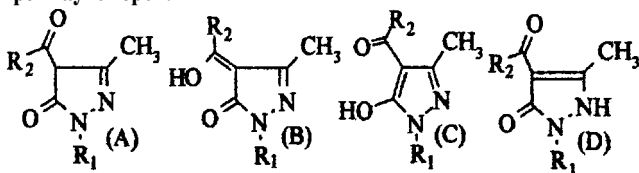
Таблица 8. Значения констант экстракции тория производными ДАМ в $C_2H_4Cl_2$ ($m_{Th} = 130$ мкг; $C_{CCl_3COONa} = 0,5$ моль/л; $pH = 3,3$; объем фаз по 20 мл)

Реагент	ДАМ	ДАЭ	ДАП	ДАБ	ДАПен	ДАГек	ДАГ
lgK_{ex}	5,17	4,11	3,84	3,87	3,69	3,75	3,72

Изучение экстракции скандия, циркония, тория, урана(VI) из нафталин-2-сульфонатных и трихлорацетатных растворов диантипирилметаном выявило образование комплексов аномального, по сравнению с комплексами с неорганическими анионами, состава. Извлекаются комплексы состава $ScL(C_{10}H_7SO_3)_3$, $UO_2L(C_{10}H_7SO_3)_2$, $UO_2L(CCl_3COO)_2$, $ThL(CCl_3COO)_4$. При экстракции из растворов неорганических кислот соотношение $[M] : [L]$ равно 1:3 в случае скандия и тория и 1:2 для урана(VI). Различие в составе комплексов можно объяснить вхождением части органических анионов во внутреннюю координационную сферу, где их относительно большой размер создает стерические препятствия для координации нейтральных молекул реагента.

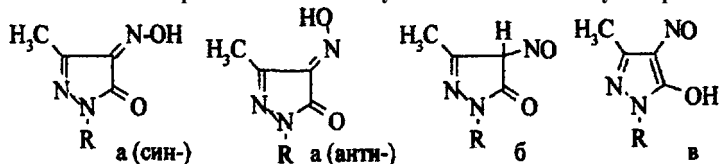
Глава 6. Строение, физико-химические свойства и экстракционная способность 4-ароил и 4-оксимино-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онов.

Для 4-ароил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5(ч)нов возможно существование четырех таутомеров:



Полученным спектральным данным соответствует структура таутомера (B). Согласно расчету, термодинамически более устойчивыми являются таутомер (A). Природа заместителя в первом положении пиразольного кольца слабо сказывается на распределении электронной плотности на атомах кислорода в ароильном фрагменте.

4-Оксиминопиразолоны также могут иметь несколько таутомеров:



Полученным спектральным данным соответствует структура таутомера (a). Согласно расчету, термодинамически более устойчивой являются син-

формы таутомеров (а). Возможность образования межмолекулярных водородных связей между анти-таутомерами объясняет реальное существование обеих форм. Максимальный заряд имеют атомы азота в первом положении пиразолинового кольца и карбонильный атом кислорода таутомеров. Увеличение длины алкильного радикала практически не сказывается на величинах заряда гетероатомов.

Экстракция ионов металлов реагентами, образующими внутрикомплексные соединения, обычно протекает по катионообменному механизму с выделением протона. В связи с этим их кислотно-основные свойства напрямую влияют на экстракционную способность реагентов, определяя, в частности, области рН экстракции ионов металлов. Поэтому представляло интерес изучить влияние природы заместителей в бензоильном радикале ААМП на кислотно-основные свойства соединений. Результаты определения констант ионизации ААМП представлены в табл. 9. Увеличение электроноакцепторных свойств заместителя приводит к увеличению кислотных свойств. Установлена линейная корреляция между значениями величины $\lg K_a$ для замещенных бензоилпиразолонов с гексильным радикалом в первом положении пиразолинового кольца и значениями σ - констант Гаммета:

$$\lg(K_a/K_{a,H}) = 0,83 - 0,68 \cdot \sigma \quad (r = -0,971; S = 0,077). \quad (18)$$

За счет отрицательного индукционного эффекта фенильного радикала ФОИП проявляет более сильные кислотные свойства. Значения логарифмов констант ионизации для ГОИП и ФОИП составляют соответственно 5,78 и 5,51. Протонируются реагенты только в растворах сильных кислот при концентрации более 1 моль/л.

Таблица 9. Кислотные свойства 4-ароил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5онов

Соединение	$\lg K_a$ (n = 9; P = 0,95)
БГМП	5,26 ± 0,03
БГМП	5,08 ± 0,06
БГепМП	5,45 ± 0,07
4-CH ₃ -БГМП	5,97 ± 0,08
4-CH ₃ O-БГМП	6,02 ± 0,05
4-Br-БГМП	5,76 ± 0,08
4-Cl-БГМП	5,85 ± 0,09
3-O ₂ N-БГМП	4,88 ± 0,02
3-O ₂ N-БГМП	5,46 ± 0,06
3-O ₂ N-БГепМП	5,16 ± 0,04
4-O ₂ N-БГМП	5,29 ± 0,04
БФМП	4,25 ± 0,03

Изучено распределение 3-нитробензоилпиразолонов и 4- оксиминопиразолонов с алкильными радикалами различной длины в первом положении

пиразолинового кольца между хлороформом и ацетатными буферными растворами в зависимости от величины рН (рис. 6). С увеличением значений рН, значения коэффициента распределения уменьшаются, особенно быстро в случае производных ФМП. Максимальные значения D наблюдаются для производных ГепМП. В кислых растворах, вплоть до 1 моль/л по HCl , соединения практически полностью находятся в органической фазе.

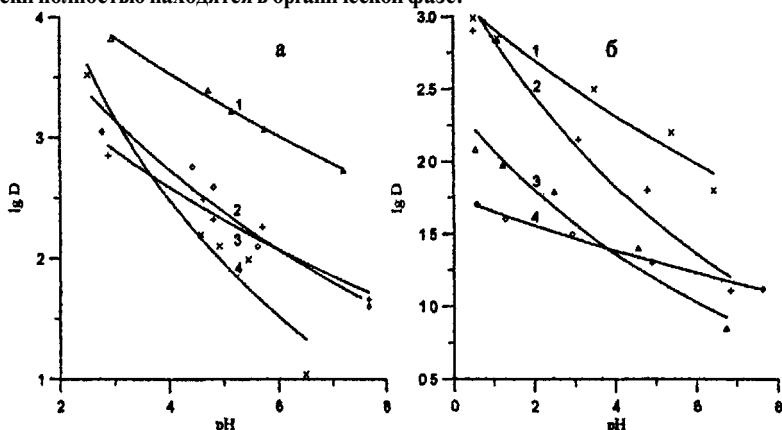


Рис. 6. Распределение 10^{-3} моль 3- O_2N -БГепМП (1), 3- O_2N -БГМП (2), 3- O_2N -БГМП (3) и 3- O_2N -БФМП (4) (рис. а) и ГепОИП (1), ПОИП (2), ФОИП (3) и ГОИП (4) (рис. б) между хлороформом и водной фазой в зависимости от рН ацетатного буферного раствора ($V_0 : V_w = 10:10$ мл)

Изучено влияние заместителей в бензоильном радикале ААМП на экстракционную способность реагентов этой группы. Полученные значения pH_{50} экстракции хлороформными растворами реагентов приведены в табл. 10.

Таблица 10. Значения pH_{50} , $C_{\text{нл}, 50}$, констант экстракции ионов цинка и значения энергии депротонирования реагентов (CHCl_3 , $C_{\text{zn}}=0,01$ моль/л)

Реагент	pH_{50}	$C_{\text{нл}, 50}$, моль/л	$-\lg K_{\text{ex}}$ ($n=3; P=0,95$)	$\Delta H_{\text{депр}}$ кДж/моль
БГМП	4,97	-	$7,3 \pm 0,2$	167,52
4- CH_3 -БГМП	4,93	0,021	$7,1 \pm 0,8$	166,28
4- CH_3O -БГМП	4,96	0,022	$7,2 \pm 0,4$	166,08
4-Br-БГМП	4,79	0,021	$6,9 \pm 0,8$	181,26
4-Cl-БГМП	4,83	0,020	$7,0 \pm 0,6$	179,03
3- O_2N -БГМП	4,73	0,018	$6,6 \pm 0,9$	188,67
4- O_2N -БГМП	4,59	0,018	$6,5 \pm 0,6$	191,97

Существует удовлетворительная корреляция между значениями pH_{50} и значениями σ -констант Гаммета заместителей в бензоильном радикале для па-

ра-замещенных АГМП:

$$pH_{50} = -0,312 \cdot \sigma + 4,89 \quad (r = -0,953; S = 0,046). \quad (19)$$

Если пренебречь частичным переходом реагентов в водную фазу, то условную константу экстракции можно рассчитать по формуле:

$$= \lg D_{Zn} - 2 \lg [HL] - 2pH, \quad (20)$$

где $D_{Zn} = [ZnL_2]_o / [Zn^{2+}]$; $[HL] = [HL]_{\text{всх}} - 2[ZnL_2]_o$.

Полученные значения $\lg K_{\text{ex}}$ представлены в табл. 10.

Константы экстракции также удовлетворительно коррелируют со значениями σ констант Гаммета заместителей:

$$\lg(K_{\text{ex}}/K_{\text{ex,H}}) = 0,659 \cdot \sigma + 0,239 \quad (r = 0,984; S = 0,055). \quad (21)$$

Поскольку линейную зависимость от значения констант Гаммета имеют константы ионизации реагентов и константы экстракции цинка, то существует линейная зависимость между этими экспериментально определяемыми величинами. Уравнение корреляции имеет вид:

$$\lg(K_{\text{ex}}/K_{\text{ex,H}}) = -0,953 \cdot \lg K_a + 5,87 \quad (r = -0,995; S = 0,031). \quad (22)$$

Выводы об относительной эффективности реагентов можно сделать также по величине их концентрации, обеспечивающей 50% извлечение цинка в оптимальных условиях ($C_{HL, 50}$). Наблюдается удовлетворительная линейная корреляция значений концентраций полуэкстракции и σ констант Гаммета. Уравнение, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$C_{HL, 50} = -0,00389 \cdot \sigma - 0,021 \quad (r = -0,966; S = 0,00048). \quad (23)$$

Таким образом, увеличение электрооакцепторных свойств заместителей в бензоильном радикале улучшает экстракционную способность реагентов в ряду 4-арилпираэолонов.

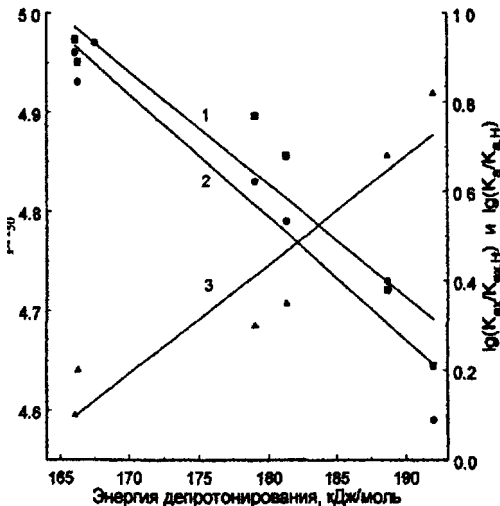


Рис. 7. Корреляции кислотных свойств (1), значений pH_{50} (2) и констант экстракций (3) с энергиями депротонирования АГМП

Квантово-химическим методом АМІ была рассчитана энергия депротонирования ($E_{\text{депр.}}$) производных АГМП (табл. 10) по уравнению:

$$E_{\text{депр.}} = \Delta H_f(\text{LH}) - \Delta H_f(\text{L}^-), \quad (24)$$

где $\Delta H_f(\text{LH})$ - энтальпия образования нейтральной формы реагента; $\Delta H_f(\text{L}^-)$ - энтальпия образования ионизированной формы реагента.

Установлены корреляционные зависимости между значениями энергий депротонирования и значениями констант ионизации реагентов, констант экстракции цинка и pH_{50} экстракции цинка (рис. 7):

$$\text{pH}_{50} = -0,0124 \cdot \Delta H_{\text{депр.}} + 7,02 \quad (r = -0,968; S = 0,038), \quad (25)$$

$$\lg(K_{\text{ex}}/K_{\text{св.Н}}) = 0,0243 \cdot \Delta H_{\text{депр.}} - 3,94 \quad (r = 0,955; S = 0,093), \quad (26)$$

$$\lg(K_{\text{св.Н}}) = -0,0253 \cdot \Delta H_{\text{депр.}} + 5,17 \quad (r = -0,948; S = 0,104). \quad (27)$$

Изучено влияние природы катиона на его экстракцию растворами БГМП и 3-О₂N-БГМП в хлороформе. Значения pH_{50} экстракции приведены в табл. 11.

Установлена корреляция между параметром жесткости Клопмана и значениями pH_{50} экстракции. Уравнения корреляции, полученные методом наименьших квадратов, имеют вид (экстракция кадмия в расчетах не учитывалась):

$$\text{pH}_{50} = 1,75 \cdot E_n + 6,41 \quad (r = 0,949; S = 0,55) \quad (28) \text{ для БГМП и}$$

$$\text{pH}_{50} = 1,61 \cdot E_n + 5,67 \quad (r = 0,932; S = 0,59) \quad (29) \text{ для 3-О}_2\text{N-БГМП.}$$

Таблица 11. Значения pH_{50} экстракции ионов металлов

HL	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Sc ³⁺	Zr ⁴⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺
БГМП	-	1,9	2,0	3,0	-	4,9	5,0	5,6	5,9	6,3	6,5	7,8
3-О ₂ N-БГМП	-	1,6	1,8	2,5	-	4,6	4,7	4,5	4,4	6,1	6,1	8,1
ГОИП	-0,5	3,1	-	-	2,7	4,9	5,6	4,1	5,2	5,3	5,1	-
ФОИП	-0,6	3,0	-	-	1,9	4,7	5,4	4,0	4,8	5,0	5,0	-

Аналогичные исследования проведены с оксиминопиразолонами (табл. 11). Уравнения корреляции, полученные методом наименьших квадратов, имеют вид:

$$\text{pH}_{50} = 1,14 \cdot E_n + 5,77 \quad (r = 0,931; S = 0,76) \quad (30) \text{ для ГОИП}$$

$$\text{pH}_{50} = 1,16 \cdot E_n + 5,54 \quad (r = 0,943; S = 0,69) \quad (31) \text{ для ФОИП}$$

В случае ФОИП наблюдалось выпадение в органической фазе осадков извлекаемых комплексов кобальта, марганца(II) при высоких значениях степени извлечения.

Замена фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца на алифатический гексильный влияет на кислотно-основные свойства и растворимость реагентов и их комплексов. По своим экстракционным свойствам соединения достаточно близки. Это можно объяснить тем, что большие электроакцепторные свойства фенильного радикала приводит к увеличению кислотных свойств молекулы (положительный фактор для экстракции внутри-комплексных соединений). В то же время, большая гидрофобность гексильного

радикала приводит к улучшению растворимости образующихся комплексов в малополярных органических растворителях, что не менее существенно для улучшения экстракционной способности.

Глава 7. Фазовые равновесия и распределение комплексов металлов в экстракционных системах без органического растворителя.

Изучены фазовые равновесия в четверной системе вода - антипирин (Ант) - монохлоруксусная кислота (МХУК) - монохлорацетат натрия. На рис. 8 представлены разрезы, проведенные параллельно основанию Ант - МХУК - монохлорацетат натрия. Концентрационные треугольники разрезов, отвечающих содержанию 70 и 80 масс. % воды, пересекают области: I - гомогенных ненасыщенных растворов и II - жидкого двухфазного равновесия. При уменьшении содержания воды в системе площадь поля двух жидких фаз значительно уменьшается за счет появления полей III - трехфазного равновесия кристаллов дигидрата монохлорацетата натрия и двух жидких фаз и IV - двухфазного гетерогенного равновесия кристаллов монохлорацетата натрия и насыщенных в отношении них растворов. Область жидкого двухфазного равновесия примыкает к грани вода - Ант - МХУК. В области четверной системы с высоким содержанием воды (70-80 масс. %), отсутствуют поля кристаллизации компонентов, а область жидкого двухфазного равновесия существует в достаточно широком интервале соотношений компонентов.

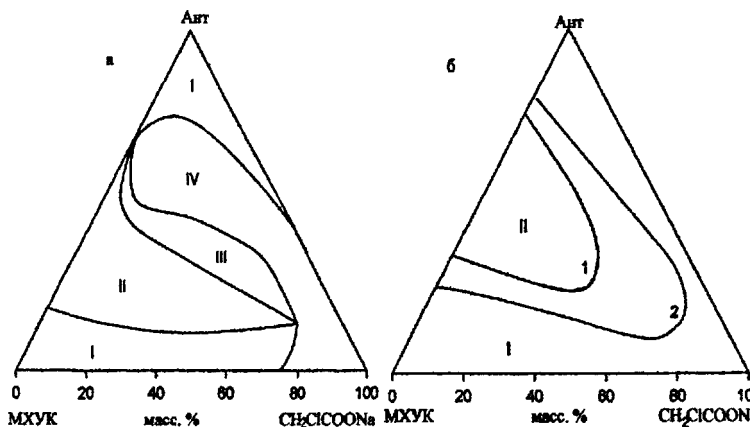


Рис. 8. Сечения системы H₂O – Ант – МХУК – CH₂ClCOONa, содержащие 60 (а), 70 (б, кривая 2) и 80 (б, кривая 1) масс. % H₂O

Большую часть площади концентрационного треугольника системы вода - нафталин-2-сульфокислота (НСК) - Ант (рис. 9) занимают поле ненасыщенных растворов (I) и поле жидкого двухфазного равновесия (II). Нижняя фаза представляет собой бесцветную, подвижную жидкость. Область расслаивания системы существует в широком интервале кислотности до 4,0 моль/л серной

кислоты и до 3,0 моль/л хлороводородной. Можно предположить наличие полей кристаллизации Ант (Ш) и НСК (IV); кристаллогидратов Ант (VIII) и НСК (XI); кристаллизации химического соединения - АНТ-НСК(VII); трехфазного равновесия кристаллов Ант, химического соединения и раствора состава E_1 (V); кристаллов НСК, химического соединения и раствора состава E_2 (VI); кристаллизации Ант, его кристаллогидрата и раствора состава P_1 (IX); кристаллизации НСК, ее кристаллогидрата и раствора состава P_2 (X). Химическое соединение выделено препаративно (т. пл. = 97-99°C, растворимость - 0,9 г / 100 г воды).

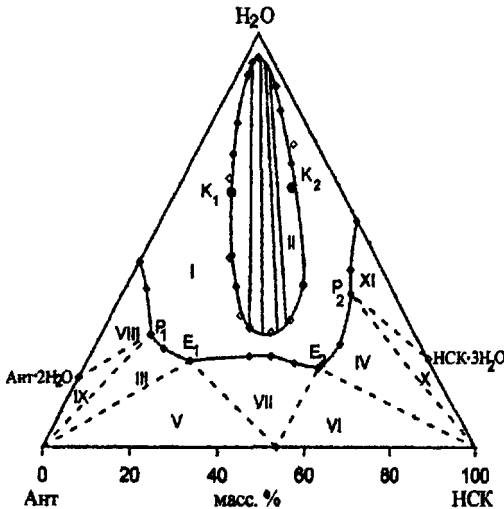


Рис. 9. Изотерма растворимости тройной системы вода - НСК - Ант (I-XI см. текст)

Влияние концентрации хлороводородной кислоты на степень извлечения ионов металлов представлено на рис. 10. При отсутствии неорганической кислоты (рН ~1,3) в нижнюю фазу количественно извлекаются скандий, железо(III), уран(VI). Металлы, образующие хлоридные ацидокомплексы, (галлий, железо(III)), имеют второй максимум извлечения. Устойчивый тетрахлороталлат образуется при малых концентрациях хлорид-ионов, поэтому количественная экстракция таллия(III) наблюдается в широком интервале концентраций хлороводородной кислоты. Снижение экстракции таллия(III) при высоких значениях концентрации HCl, по-видимому, объясняется образованием многозарядных комплексных анионов и уменьшением объема нижней фазы. Количественное извлечение скандия и железа(III) в отсутствие неорганических кислот можно объяснить образованием катионных комплексов с антипирином, которые при повышении кислотности разрушаются вследствие протонирования реагента, что приводит к резкому уменьшению экстракции.

Имеющиеся сведения о фазовых равновесиях и распределении ионов ме-

таллов в водных расслаивающихся системах, содержащих Ант и органическую кислоту (пирокатехин (ПК), МХУК, монобромуксусную (МБУК), ТХУК или НСК), позволяют проследить влияние кислоты - фазообразователя на экстракционные возможности систем.

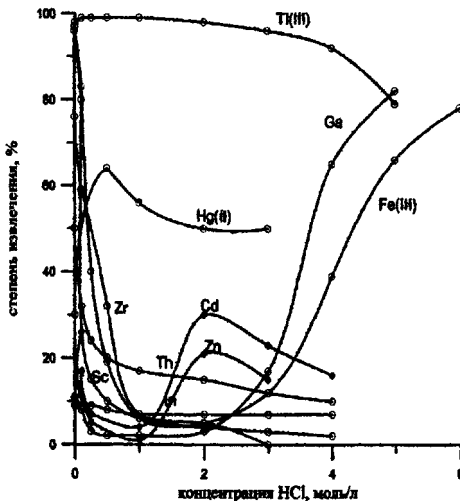


Рис. 10. Распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в системе вода - Ант - НСК - HCl

Расслоение в этих тройных системах вызвано ограниченной растворимостью сольватов образующихся химических соединений, устойчивость которых возрастает с понижением температуры. Увеличение температуры увеличивает их взаимную растворимость с водой, благодаря чему все рассматриваемые системы имеют тройную критическую точку. В случае ПК значение верхней критической точки 383К; МХУК - 353К; НСК - 343К.

Таблица 12. Интервалы кислотности существования области расслаивания и ее площадь (S) на изотерме соответствующей тройной системы

система	pH _{верх}	pH _{низ}	S, %	pK _с
вода - Ант - ПК	6,0	1,5	33,3	9,45
вода - Ант - МХУК	3,5	1,4	23,6	2,86
вода - Ант - МБУК	3,6	1,4	30,5	2,90
вода - Ант - ТХУК	-	5 моль/л по H ₂ SO ₄	22,1	0,65
вода - Ант - НСК	2,0	5 моль/л по H ₂ SO ₄	16,7	0,57
вода - тиопирин - ТХУК	-	5 моль/л по H ₂ SO ₄	43,9	0,65
вода - ГМП - ТХУК	8,4	8 моль/л по H ₂ SO ₄	36,3	0,65

Фазовые диаграммы водных систем Ант с НСК, ПК, МХУК или МБУК имеют аналогичный вид. Области расслаивания замкнуты, имеют две критические точки и граничат с полями ненасыщенных растворов. Ноды областей расслаивания расходятся веером в сторону двойной системы Ант - органическая

кислота. Найденные по изотермам растворимости площади областей расслаивания представлены в табл. 12.

Природа органической кислоты оказывает существенное влияние на значение интервала кислотности существования области расслаивания (табл. 12). При увеличении силы кислоты область существования расслаивания сдвигается в направлении низких значений pH. Область расслаивания в системах с НСК и ТХУК сохраняется и в присутствии неорганических кислот.

Ант способен образовывать катионные комплексы внедрения с широким кругом ионов металлов. Однако все они относительно малоустойчивы и существуют в узком интервале pH. Добавление сильных кислот приводит к разрушению комплексов из-за протонирования реагента. Поэтому в нижнюю фазу системы вода - Ант - МХУК при pH 2-3 экстрагируется максимальное число ионов металлов. В системах с ТХУК и НСК значение pH ниже, соответственно повышается избирательность выделения ионов металлов. При отсутствии неорганической кислоты в нижнюю фазу количественно извлекаются скандий, железо(III), уран(VI). Введение серной кислоты приводит к резкому падению экстракции ионов металлов. Расширение перечня извлекаемых ионов металлов возможно за счет введения дополнительных анионов, способных образовывать ацидокомплексы с катионами металлов. При этом механизм экстракции меняется с координационного на анионообменный.

Сведения по экстракции ионов металлов антипирином в традиционных экстракционных системах с органическим растворителем ограничены. По причине высокой растворимости Ант в воде и относительно низкой устойчивости катионных комплексов внедрения (из-за невозможности образования хелатов) извлечение большинства ионов металлов незначительно. Более характерна экстракция разнолигандных комплексов с карбоновыми кислотами, пирокатехином, теноилтрифторацетоном и др.

Большую эффективность антипирина в экстракционных системах без органического растворителя можно объяснить высокой концентрацией реагента в небольшом объеме нижней фазы, ослаблением конкуренции со стороны воды, что стабилизирует малоустойчивые в водных растворах антипириновые комплексы.

На изотерме растворимости системы вода - ДАМ - ИСК (рис. 11) имеется область жидкого двухфазного равновесия (II), занимающая 11,3% общей площади, окруженная полем ненасыщенных растворов (I) и областью трехфазного равновесия двух жидких фаз и кристаллов ДАМ (VUI). Можно предположить наличие двух полей кристаллизации ДАМ (III); кристаллизации НСК (IV), ее кристаллогидрата (IX) и их совместной кристаллизации (X); кристаллизации химического соединения - ДАМ-НСК (VI); поля трехфазного равновесия кристаллов ДАМ, химического соединения и раствора состава E_1 (V); кристаллов ИСК, химического соединения и насыщенного раствора состава E_2 (VII); кристаллизации НСК, ее кристаллогидрата и раствора состава P_2 (X). Химическое

соединение выделено препаративно (т. пл. = 215-216°C, растворимость при 293К 0,262 г/100 г воды).

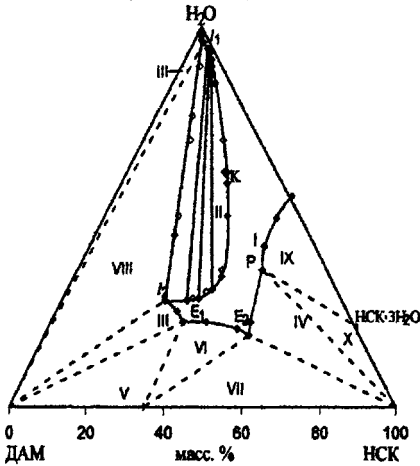


Рис. 11. Изотерма растворимости тройной системы вода – ДАМ – НСК (I-X см. текст)

Введение в систему хлороводорода приводит к существенному изменению положения полей на концентрационных треугольниках (рис. 12).

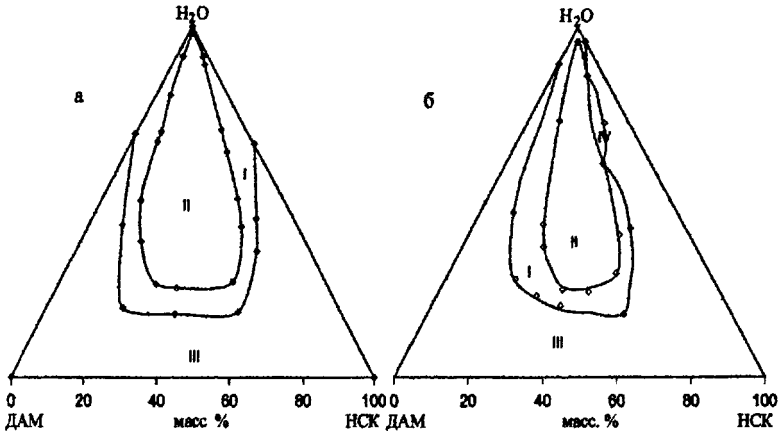


Рис. 12. Разрезы четверной системы вода - ДАМ - НСК - хлороводород (Сна - 1 моль/л (а) и 6 моль/л (б))

С увеличением концентрации HCl до 1 моль/л происходит расширение площади поля жидкого двухфазного равновесия до 27,5%, исчезает поле трехфазного равновесия двух жидких фаз и кристаллов ДАМ. Область гомогенных растворов смещается в сторону грани ДАМ - вода и полностью окружает область существования двух жидких фаз. Дальнейшее увеличение концентрации

HCl приводит к уменьшению площади поля жидкого двухфазного равновесия, до 17,5% (6 моль/л HCl), появляется область трехфазного равновесия двух жидких фаз и кристаллов HCK (IV). Наблюдается расширение областей кристаллизации.

Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения ионов металлов представлено на рис. 13. Количественное извлечение ионов металлов в отсутствие неорганических кислот можно объяснить образованием катионных комплексов с ДАМ. При повышении кислотности они разрушаются из-за протонирования реагента, что приводит к уменьшению экстракции, однако количественное извлечение скандия, циркония и гафния наблюдается до 1,5 моль/л концентрации серной кислоты в системе.

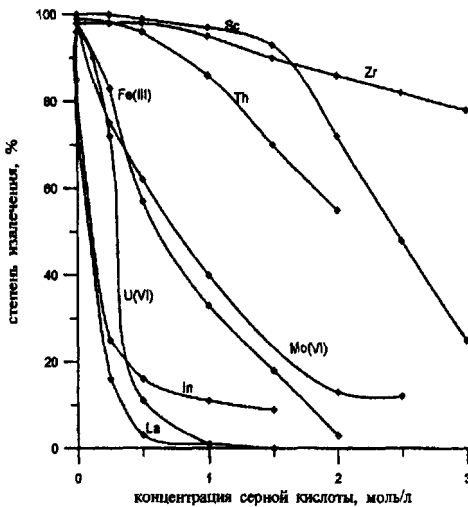


Рис. 13. Распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в системе вода – ДАМ – HCK – H₂SO₄ ($n_{\text{ДАМ}} = 0,002$ моль; $n_{\text{HCK}} = 0,003$ моль; $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Изотерма растворимости тройной системы вода – ДАТ – HCK имеет аналогичный системе с ДАМ вид. Область жидкого двухфазного равновесия занимает 15,1% площади треугольника. Химическое соединение – ДАГ–HCK – выделено препаративно (т. пл. = 82–84°С). Область расщепления системы существует в широком интервале кислотности – до 8 моль/л по HCl и 5 моль/л по H₂SO₄.

При отсутствии неорганической кислоты экстракция составляет (в %): скандия 98, молибдена(VI) 91, железа(III) 80, тория 73, кобальта 67, ртути(II) 52, марганца(II) 39, цинка 25, галлия 22, титана(IV) 21, индия 19, меди(I) 1,5. В системе с ДАГ наблюдается более резкое падение извлечения ионов металлов с ростом концентрации серной кислоты. В присутствии хлороводородной кислоты (рис. 14), для катионов металлов, образующих хлоридные ацидокомплексы, наблюдается второй максимум извлечения.

Замена Ант на ДАМ или ДАГ приводит к расширению перечня ионов ме-

таллов, количественно извлекающихся в нижнюю фазу за счет образования хелатных соединений. В отсутствие дополнительных анионов - комплексобразователей максимальной эффективностью обладает система с ДАМ. В этом случае извлекаются катионные комплексы внедрения, экстракция которых падает при повышении кислотности за счет разрушения комплексов. В то же время, на экстракцию ацидокомплексов металлов увеличение длины углеводородной цепи у метиленового атома углерода оказывает положительное влияние. При реализации анионообменного механизма максимальную эффективность проявляет ДАТ.

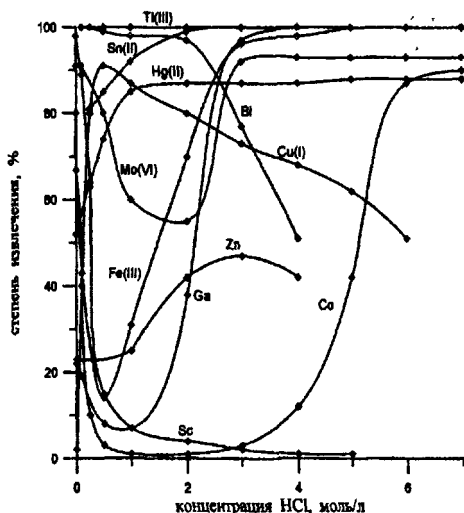


Рис. 14. Распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов в системе вода - ДАТ - HCl - HCl ($n_{\text{ДАМ}} = 0,002$ моль; $n_{\text{HCl}} = 0,003$ моль; $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Отличительной чертой всех вышерассмотренных систем является использование органической кислоты. Применение АлкМП позволяет получить расслаивающиеся системы не только с органическими кислотами, например с ТХУК, но и с некоторыми неорганическими.

На рис. 15 представлена изотерма растворимости тройной системы вода - ГМП - HNO_3 . Ниже сечения 70% ГМП - 54% HNO_3 диаграмма не исследовалась. Значительную часть площади концентрационного треугольника занимает область жидкого двухфазного равновесия (Ш), граничащая с полем ненасыщенных растворов (I) и областью трехфазного равновесия кристаллов ГМП с двумя жидкими фазами (IV). Замена азотной кислоты на хлорную дает аналогичные результаты.

Изучено распределение ионов циркония и гафния в системе вода - ГМП - азотная (хлорная) кислота. Максимальная экстракция наблюдается при концентрации кислот, равной 1 моль/л. Дальнейшее увеличение кислотности среды вызывает разрушение катионных комплексов и, как следствие, наблюдается

понижение степени извлечения ионов металлов. Вместе с ионами циркония и гафния в органическую фазу переходят другие жесткие многозарядные катионы, например, титана(IV), скандия, галлия. В то же время, двухзарядные катионы, такие, как Zn^{2+} , Mn^{2+} , катионы щелочноземельных металлов, а также Al^{3+} практически не влияют на экстракцию.

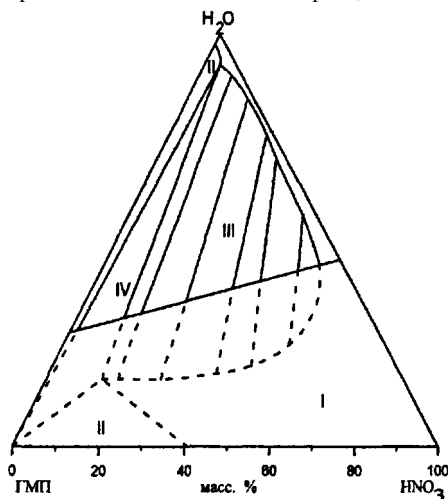


Рис. 15. Изотерма растворимости системы вода - HNO_3 - ГМП при $25^\circ C$ (I-IV см. текст).

В приложении приведены методики синтеза известных реагентов - 1-замещенных-3-метилпиразол-5-онов, 4-оксиимино- и 4-бензоилпиразолонов на основе ФМП, а также сведения о некоторых полезных свойствах впервые полученных производных пиразолона. Производные ДГПМ обладают слабым анальгетическим и противовоспалительным эффектом. ГОИП и ФОИП проявляют бактерицидное действие. Производные ДГПМ являются эффективными ингибиторами коррозии стали в растворах хлороводородной кислоты.

Приведены методики последовательного выделения Тl(III) и Ga из хлоридных растворов с использованием ГМП; Tl(III) из бромидных растворов с использованием ФМП; In из иодидных растворов с использованием ФМП; Ag, Cu(II), Tl(I) производными ДГПМ с последующим потенциометрическим, комплексонометрическим, полярографическим, амперометрическим определением. Представлены гибридные методики экстракционно-фотометрического определения Hg(II) в системе вода - Ант - МХУК, U(VI) в системе вода - Ант - НСК, Fe(III) и Ti(IV) в системе вода - ДАМ - НСК, экстракционно-титриметрического определения Tl(III) в системе вода - Ант - НСК, Sc в системе вода - ДАМ - НСК. Методики проверены на искусственных растворах в присутствии посторонних солей и на стандартных образцах. Метрологические характеристики разработанных методик находятся на уровне известных с производными диантипирилметана.

ВЫВОДЫ

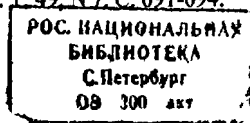
1. Предложено использование 1-алкил-3-метилпиразол-5-онов и 1-фенил-3-метилпиразол-5-она в качестве экстракционных реагентов. Рассчитано электронное строение основных и ионизированных таутомерных форм. Изучено распределение реагентов между хлороформом и хлоридными, перхлоратными, трихлорацетатными и аммиачными растворами. Определены константы экстракции хлорной, хлороводородной и бромоводородной кислот. Изучена экстракция ионов металлов из хлоридных, бромидных, иодидных, тиоцианатных, трихлорацетатных, перхлоратных и аммиачных растворов. Из кислот галогенидных и тиоцианатных растворов экстрагируются ионные ассоциаты состава $(\text{LH}_2)_{(m-n)}[\text{M}^{n+}\text{X}_m]$; из трихлорацетатных и перхлоратных - координационные комплексы - $[\text{M}^{n+}(\text{LH})_m]\text{X}_n$; из аммиачных - M^{n+}L_n . По своей эффективности заместители располагаются в ряд: $\text{C}_7\text{H}_{15} > \text{C}_6\text{H}_{13} > \text{C}_5\text{H}_{11} > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_6\text{H}_5$.
2. Изучена экстракционная способность производных ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана. Впервые, для производных пиразолона, обнаружена экстракция таллия(1) из аммиачных и щелочных растворов. Установлена корреляция между значениями констант экстракции таллия(1), константами ионизации реагентов и константами Гаммета заместителей для производных фенил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана.
3. Изучено распределение 1-фенил- и 1-алкил-4-оксиимино-3-метил-2-пиразолин-5-онов и 1-фенил- и 1-алкил-4-(3-нитробензоил)-3-метил-2-пиразолин-5-онов между хлороформом и ацетатными буферными растворами. Максимальные значения коэффициентов распределения наблюдаются для соединений с гетильным заместителем. Ионы металлов экстрагируются в виде внутрикомплексных соединений, состава M^{n+}L_n по катионообменному механизму. Обнаружена количественная зависимость между параметрами жесткости Клопмана катионов и значениями pH_{50} экстракции. Для экстракции ионов цинка 4-ароил-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онами установлено наличие линейной корреляции значений pH_{50} , логарифмов констант экстракции с константами Гаммета заместителей, значениями констант ионизации и рассчитанными теплотами ионизации реагентов.
4. Изучено влияние природы анионного фона и строения производных диантипирилметана на их экстракционную способность по координационному механизму. Введение заместителей к метиленовому атому углерода приводит к уменьшению экстракционной способности реагентов. Для производных фенилдиантипирилметана наблюдается улучшение экстракционных свойств при введении электронодонорных заместителей в бензилиденный фрагмент молекулы. Применение органических анионов вызывает уменьшение, по сравнению с неорганическими анионами, числа молекул реагента, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса.
5. Впервые построены изотермы растворимости тройных систем вода - анти-

пирин (диантипирилгептан) - нафталин-2-сульфоуксусная кислота, вода - 1-гексил-3-метилпиразол-5-он - азотная (трихлоруксусная) кислота и четверных систем вода - диантипирилметан - нафталин-2-сульфоуксусная кислота - хлороводород, вода - антипирин - монохлоруксусная кислота - монохлорацетат натрия. Определены границы областей жидкого двухфазного равновесия и состав равновесных фаз. Из растворов с низким содержанием неорганических кислот извлекаются катионные комплексы металлов по координационному механизму. В присутствии анионов комплексообразователей экстрагируются ионные ассоциаты ацидокомплексов металлов с протонированной формой реагента по анионообменному механизму. Максимальную эффективность экстракции по координационному механизму проявляет диантипирилметан; по анионообменному механизму - диантипирилгептан.

6. На основании изучения фазовых равновесий и распределения ионов металлов разработаны способы выделения таллия(III), галлия, индия, меди(II), серебра, таллия(I), железа(III), кобальта(II), скандия, титана(IV), урана(VI) с их последующим физико-химическим определением. Правильность и воспроизводимость гибридных методик апробирована на искусственных растворах и стандартных образцах.

Содержание работы изложено в следующих основных публикациях:

1. Петров Б.И., Леснов А.Е., Рогожников С.И., Афендикова Г.Ю. Экстракция скандия, циркония и тория из нафталинсульфонатных растворов диантипирилметаном // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29, N 1. С. 250-252.
2. Петров Б.И., Леснов А.Е., Щуров Ю.А., Голубева Е.В. Полярографическое определение цветных металлов в сплавах с предварительной экстракцией диантипирилгептаном // Заводская лаборатория. 1988. Т. 54, N 6. С. 13-15.
3. Петров Б.И., Леснов А.Е., Павлов П.Т., Москвитинова Т.Б. Экстракция таллия(I) фенил-ди-(1-гексил-3-метилпиразол-5-он-4-ил)метаном из щелочных сред // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32, N 2. С. 51-52.
4. Москвитинова Т.Б., Петров Б.И., Леснов А.Е., Павлов П.Т., Пурецкая Е.Р. Экстракция элементов из трихлорацетатных растворов 1-гексил-3-метилпиразол-5-оном и его конденсированным производным // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35, N 11. С. 2983-2986.
5. Леснов А.Е., Павлов П.Т., Галкина О.Ю., Пустовик Л.В. Экстракция элементов производными 1-гексил-3-метилпиразол-5-она, образующими внутрикомплексные соединения // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. N 4. С. 44-47.
6. Шеин А.Б., Павлов П.Т., Аитов Р.Г., Леснов А.Е. Производные пиразолона как ингибиторы кислотной коррозии стали // Защита металлов. 1993. Т. 29, N 6. С. 940-942.
7. Леснов А.Е., Павлов П.Т., Петров Б.И., Москвитинова Т.Б. Ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метан как экстракционный реагент ионов металлов // Журн. аналит. химии. 1994, Т. 49, N 7, С. 691-694.



8. Петров Б.И., Леснов А.Е., Москвитинова Т.Б. Экстракция тория диантипирилалканами из трихлороацетатных растворов // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39, N11. С. 1841-1843.
9. Петров Б.И., Шестакова Г.Е., Леснов А.Е., Денисова С.А., Брызгалова Н.В. Влияние природы аниона на экстракцию катионных комплексов урана(V) с диантипирилметаном // Радиохимия. 1995. Т. 37, N 1. С. 79-81.
- Ю.Яковлева Т.П., Петров Б.И., Афанасьева Н.Ю., Леснов А.Е., Рогожников СИ. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе вода - антипирин - монохлоруксусная кислота - монохлороацетат натрия при 20°C // Журн. общей химии. 1995. Т. 65, N 2. С. 177-179.
11. Москвитинова Т.Б., Леснов А.Е., Яковлева Т.П., Петров Б.И. Межфазное распределение ионов циркония и гафния в системе вода - минеральная кислота - 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-он // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42, N 7. С. 1211-1213.
12. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Яковлева Т.П. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфокислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, N 3. С. 587-590.
13. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракционно-фотометрическое определение титана в сплавах с использованием водной расслаивающейся системы вода - нафталин-2-сульфокислота - диантипирилметан // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, N 8. С. 6-8.
14. Павлов П.Т., Голенева А.Ф., Леснов А.Е., Прохорова Т.С. Биологическая активность некоторых производных пиразолона // Химико-фармацевтический журнал. 1998. Т. 32, N 7. С. 28-30.
15. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода - антипирин - нафталин-2-сульфокислота // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, N 1. С. 21-23.
16. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода - диантипирилметан - нафталин-2-сульфокислота // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44, N 1. С. 141-143.
17. Леснов А.Х., Павлов П.Т., Посягин П.С., Пименова Е.В., Пустовик Л.В. Строение и полярографическое поведение 1-гексил- и 1-фенил-3-метил-4-оксиимино-2-пиразолин-5-онов // Журн. общей химии. 1999. Т. 69, N 6. С. 1017-1021.
18. Леснов А.Е., Павлов П.Т., Брызгалова Н.В. Экстракция таллия(1) арил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метанами // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44, N 3. С. 83-86.
19. Леснов А.Е., Павлов П.Т., Пустовик Л.В. 4-Ароил-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оны как экстракционные реагенты цинка // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44, N 4. С. 27-30.

20. Леснов А.Е., Москвитнинова Т.Б., Сазонова Е.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов 1-фенил- и 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оном // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, N 5. С. 31-35.
21. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода - диантипирилметан - нафталин-2-сульфокислота - хлороводород // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48, N 8. С. 1381-1385.
22. Леснов А.Е., Шестакова Г.Е., Петров Б.И., Брызгалова Н.В. Экстракция урана(VI) производными диантипирилметана из перхлоратных растворов // Радиохимия. 2004. Т. 46, N 1. С. 34-37.
23. Петров Б.И., Рогожников С.И., Леснов А.Е. Нетрадиционный вариант экстракционного выделения ртути // Органические реагенты в аналитической химии. Межвуз. сб. научн. трудов. Пермь. 1985. С. 122-126.
24. Леснов А.Е. Программа расчета полиномиальных моделей экстракционных систем по экспериментальным данным полученных с использованием метода математического планирования эксперимента / В кн.: ЭВМ в аналитической химии (аннотации программ). М.: ГЕОХИ АН СССР. 1987. С. 33-34.
25. Петров Б.И., Леснов А.Е., Павлов П.Т., Москвитнинова Т.Б. Изучение экстракции таллия(I) ди-(1-гексил-3-метил-5-гидрокси-пирозол-4-ил)метаном методом планирования эксперимента / Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 11.01.88. N 46-хп88.
26. Петров Б.И., Москвитнинова Т.Б., Леснов А.Е. Экстракция индия 1-фенил-3-метилпирозол-5-оном / Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 06.04.89 N 362-хп89.
27. Петров Б.И., Москвитнинова Т.Б., Павлов П.Т., Леснов А.Е. Применение 1-гексил-3-метилпирозол-5-она для экстракционного выделения и разделения таллия и галлия / Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 08.01.90 N 28-хп90.
28. Леснов А.Е., Павлов П.Т., Рудзит Г.Л., Петров Б.И. 2-Фурил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метан как экстракционный реагент на таллий(I) // Latvijas klimijas iurnals. 1991. N 5. С. 591-594.
29. Павлов П.Т., Леснов А.Е., Голенева А.Ф., Прохорова Т.С., Пустовик Л.В. Синтез и изучение биологической активности производных 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оном // Химический журн. Уральских университетов. 2002. Т. 3. С. 122-129.
30. Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Яковлева Т.П., Петров Б.И. Экстракция ионов металлов из трихлорацетатных растворов 1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-оном // Известия Алтайского государственного университета. 2002. N 3 (25). С. 27-30.
31. Яковлева Т.П., Леснов А.Е., Петров Б.И., Денисова С.А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в нетрадиционных экстракционных системах, содержащих производные пиразолона (обзор) / Избранные главы физико-химического анализа. Пермь: Пермск. ун-т, 2003. С. 135-171.

32. Петров БЛ, Леснов АЕ., Денисова СА. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода - антипирин - органическая кислота (обзор) // Известия Алтайского государственного университета. 2003. N 3 (29). С. 28-36.
33. Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Петров Б.И., Москвитнинова Т.В. Экстракция ионов металлов из аммиачных растворов 1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онами // Известия Алтайского государственного университета. 2003. N 3 (29). С. 18-20.
34. А.С. 1157391 СССР. Способ выделения элементов / БЛ. Петров, СИ. Рожников, Т.П. Яковлева, Т.Б. Москвитнинова, Г.Е. Шестакова, Г.Ю. Афендикова, Н.Н. Тарасова, Л.Л. Пятосин, А.Е. Леснов, С.И. Гусев // Б.И. 1985. N 19.
35. А.С. 1436466 СССР. Ди-(1-гексил-3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метан как экстракционный реагент на серебро и способ его получения / Б.И. Петров, П.Т. Павлов, А.Е. Леснов, Т.Б. Москвитнинова.
36. А.с. 1435540 СССР. Способ отделения таллия и галлия от индия / Б.И. Петров, Т.В. Москвитнинова, И.Т. Павлов, А.Е. Леснов // Б.И. 1988. N 41.
37. А.с. 1402600 СССР. Фенил-ди-(1-гексил-3-метилпиразол-5-он-4-ил)метан как экстракционный реагент на таллий(1) / БЛ Петров, А.Е. Леснов, П.Т. Павлов, Т.Б. Москвитнинова, О.М. Кляус // Б.И. 1988. N 22.
38. А.с. 1428701 СССР. Способ выделения индия из кислых иодидных растворов / Б.И. Петров, Т.Б. Москвитнинова, А.Е. Леснов, П.Т. Павлов // Б.И. 1988. N 37.
39. А.с. 1692131 СССР. Производные ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана как ингибиторы кислотной коррозии стали / П.Т. Павлов, А.В. Шейн, Р.Х. Аитов, А.Е. Леснов, Б.И. Петров.
40. А.С. 1761750 СССР. 1-Гексил-4-изонитрозо-3-метил-2-пиразолин-5-он как экстракционный реагент цинка, кадмия или никеля / П.Т. Павлов, А.Е. Леснов, Б.И. Петров, О.Ю. Галкина // Б.И. 1992. N 34.
41. А.с. 1781219 СССР. Арил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метаны как экстракционные реагенты на таллий(1) / А.Е. Леснов, И.Т. Павлов, БЛ Петров, Г.А. Гартман // БЛ. 1992. N 46.
42. Положительное решение по заявке N 4929109/04 Способ выделения таллия(1) из водных растворов / А.Е. Леснов, П.Т. Павлов, БЛ. Петров, Т.Б. Москвитнинова

**Подписано в печать «8» октября 2004. Формат 60x84/16. Бум. офс.
Усл. печ. л. 2,5. Тираж 100 экз. Заказ № 238.**

**Отпечатано на ризографе в ООО «Полиграф-комплекс»,
614990, Пермь, ул. Генкеля, 4**

№ 20821