

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ 4-БЕНЗОИЛ- И 4-(3-НИТРОБЕНЗОИЛ)-1-ГЕКСИЛ-3-МЕТИЛ-2-ПИРАЗОЛИН-5-ОНАМИ

А.Е. Леснов, Л.В. Пустовик, И.А. Сарана

Андрей Евгеньевич Леснов *

Кафедра охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990

Кафедра экологии, Пермский государственный аграрно-технологический университет, ул. Петропавловская, 23, Пермь, Российская Федерация, 614000

Лаборатория органических комплексообразующих реагентов, Институт технической химии УрО РАН, ул. Академика Королева, 3, Пермь, Российская Федерация, 614013

E-mail: lesnov_ae@mail.ru *

Лариса Вадимовна Пустовик, Ирина Александровна Сарана

Кафедра биологии, Пермский военный институт войск национальной гвардии, ул. Гремячий лог, 1, Пермь, Российская Федерация, 614112

E-mail: pustovlarisa@mail.ru, irsarana@mail.ru

Изучены экстракционные свойства растворов 4-бензоил- и 4-(3-нитробензоил)-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онов в хлороформе. Зависимость степени извлечения от pH имеет S-образный вид. Ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} извлекаются в виде комплексов с соотношением $M(II) : \text{реагент}$, определенном методом сдвига равновесия, равным 1:2. Меньшее, по сравнению с исходным, значение равновесного pH свидетельствует о катионообменном механизме экстракции. Введение электроотрицательной нитрогруппы в бензоильный фрагмент реагента привело к сдвигу значений pH_{50} извлечения ионов металлов в более кислую область. Показано наличие корреляционной зависимости между значениями параметров жесткости Клопмана выше перечисленных катионов металлов и величинами pH_{50} экстракции. Изучено влияние природы растворителя на экстракцию ионов цинка. Добавление в экстрагент полярного изопентанола сдвигает значение pH извлечения металлов в более кислую область. В порядке увеличения значения pH_{50} экстракции цинка, растворители располагаются в ряд: 30% изопентанол в хлороформе < бензол < ксилол < < толуол < хлороформ < дихлорэтан. Введение в экстракт дополнительных нейтральных электронодонорных гидрофобных органических соединений: 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-она, триизобутилфосфата, триоктилфосфиноксида существенно увеличивает значения коэффициентов распределения цинка. Наблюдаемый синергетический эффект объясняется образованием координационно-ненасыщенного внутрикомплексного соединения цинка с ароилпиразолоном, свободные координационные места в котором заполняются молекулами нейтральных реагентов. При этом происходит замещение воды, и за счет увеличившейся гидрофобности комплекса происходит увеличение экстракции. Подтверждением образования координационно-ненасыщенного комплекса цинка является близкое к единице значение тангенса угла наклона зависимости десятичного логарифма константы распределения металла от pH.

Ключевые слова: экстракция, ацилпиразолоны, внутрикомплексные соединения

Для цитирования:

Леснов А.Е., Пустовик Л.В., Сарана И.А. Экстракция ионов металлов 4-бензоил- и 4-(3-нитробензоил)-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 63–69

For citation:

Lesnov A.E., Pustovik L.V., Sarana I.A. Extraction of metal ions by 4-benzoyl- or 4-(3-nitrobenzoyl-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazoline-5-ones. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 9. P. 63–69

EXTRACTION OF METAL IONS BY 4-BENZOYL- OR 4-(3-NITROBENZOYL-1-HEXYL-3-METHYL-2-PYRAZOLINE-5-ONES

A.E. Lesnov, L.V. Pustovik, I.A. Sarana

Andrey E. Lesnov *

Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

Department of Ecology, Perm State Agrarian and Technological University, Petropavlovskaya st., 23, Perm, 614000, Russia

Laboratory of Organic Complex-Forming Reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Academician Korolev st., 3, Perm, 614013, Russia

E-mail: lesnov_ae@mail.ru *

Larisa V. Pustovik, Irina A. Sarana

Department of Biology, Perm Military Institute of the National Guard of the Russian Federation, Gremyachi log st., 1, Perm, 614112, Russia

E-mail: pustovlarisa@mail.ru, irsarana@mail.ru

The extraction properties of solutions of 4-benzoyl- and 4-(3-nitrobenzoyl)-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones in chloroform were studied. The pH dependence of the degree of extraction is S-shaped. Ions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} are extracted in the form of complexes with the ratio $M(II)$: reagent determined by the equilibrium shift method equals to 1: 2. A lower equilibrium pH than the initial value indicates a cation-exchange extraction mechanism. The introduction of an electronegative nitro group into the benzoyl fragment of the reagent led to a shift in the pH_{50} values of the extraction of metal ions in a more acidic region. The presence of a correlation between the values of the Klopman hardness parameters of the above metal cations and extraction pH_{50} values was shown. The influence of the nature of the solvent on the extraction of zinc ions was studied. The addition of polar isopentanol to the extractant shifts the pH of the metal extraction to a more acidic region. In order to increase the pH_{50} value of zinc extraction, the solvents are arranged in a row: 30% isopentanol in CHCl_3 < benzene < xylene < toluene < chloroform < dichloroethane. The introduction of additional neutral electron-donating hydrophobic organic compounds into the extract: 1-hexyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-one, triisobutyl phosphate, trioctylphosphine oxide significantly increases the values of the partition coefficients of zinc. The observed synergistic effect is explained by the formation of a coordinatively unsaturated intracomplex compound of zinc with aroylpyrazolone, in which the free coordination sites are filled with neutral reagent molecules. In this case, water is replaced and due to the increased hydrophobicity of the complex, an increase in extraction occurs. Confirmation of the formation of a coordination-unsaturated zinc complex is a close to unity value of the slope of the decimal logarithm of the metal distribution constant for pH.

Key words: extraction, acylpyrazolones, chelate compounds

Экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования ионов металлов нашли широкое применение в технологии, гидрометаллургии редких и цветных металлов, в аналитической химии, при решении экологических проблем. Прогресс в этой области в значительной степени определяется наличием высокоэффектив-

ных экстракционных реагентов [1]. Поиск новых экстракционных реагентов скринингом известных органических соединений нерационален. Наиболее перспективным решением этой задачи является направленный синтез новых органических экстракционных реагентов с заданными характеристиками на основе целенаправленного выбора

функциональных групп и прогнозирования их свойств как функции строения молекулы. Значительные достижения в этой области связаны в первую очередь с исследованиями влияния строения реагентов на экстракционную способность в ряду отдельных классов соединений, например, фосфорорганические реагенты [2-4] и некоторые другие [5, 6]. Получены корреляционные уравнения, позволяющие прогнозировать экстракционную способность новых реагентов из этих классов органических соединений. Однако отсутствие универсальной теории органических экстракционных реагентов, позволяющей априори предсказывать их экстракционную способность, оставляет актуальным изучение влияния строения реагентов на их экстракционную способность.

Производные пиразолона представляют в этом плане теоретический и практический интерес: в зависимости от состава среды реализуются все известные механизмы экстракции; их синтез относительно прост, а наличие большого массива литературных данных по экстракции ионов металлов с производными пиразолона позволяет провести сравнительную оценку влияния природы заместителей и строения реагентов на экстракционную способность [7, 8]. Среди производных пиразолона в качестве экстракционных реагентов успешно применяются ацилпиразолоны [9, 10]. Следует также отметить наличие у ряда комплексов ацилпиразолонов с металлами люминисцентных свойств [11], каталитической [12, 13] и биологической активности [14, 15], что поддерживает интерес к этим реагентам.

Наибольшее распространение получили ацилпиразолоны, синтезированные ацилированием 1-фенил-3-метилпиразол-5-она (ФМП) различными хлорангидридами карбоновых кислот. Помимо ФМП, для синтеза ацилпиразолонов использовались и некоторые другие пиразолоны, например, 1-(пиридин-2-ил)-3-метилпиразол-5-он [16]. Природа ацильного радикала существенно влияет на экстракционную способность реагентов [17]. В некоторых случаях замена фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца на алифатический приводит к улучшению экстракционных свойств реагентов [18-20]. В связи с этим представляло интерес изучить экстракционные свойства ароилпиразолонов на основе 1-гексил-3-метилпиразол-5-она.

Влияния природы катиона на его экстракцию объясняют, в частности, используя теорию жестких и мягких кислот и оснований [21]. При этом используют различные шкалы жесткости. Помимо использованных нами параметров Клоп-

мана применяют параметры Арланда, Пирсона и Моби и ряд других. В нашем случае использовались параметры Арланда, которые рассчитываются по реакции гидратации катионов, и Пирсона – Моби, рассчитываемых по энергиям связи ионов металлов с галогенид-ионами в газовой фазе, не привело к успеху. Применение параметров Клопмана, учитывающих энергию электронного взаимодействия ионов металлов с реагентами с учетом сольватации, можно признать удовлетворительным, что было показано на примере 1-гексил- и 1-фенил-3-метил-4-оксиимино-2-пиразолин-5-онов [22]. Недостатком этого подхода, по-видимому, является отсутствие учета специфики взаимодействия функционально-аналитической группы с катионами металлов.

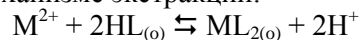
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика синтеза 4-бензоил- и 4-(3-нитробензоил)-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-он (соответственно БГМП и 3-О₂N-БГМП) представлена в [23]. Соединения представляют собой кристаллические вещества белого или, в случае нитропроизводного, светло-желтого цвета, растворимые в бензоле, толуоле, EtOH, 2-PrOH, диоксане, ацетоне, хлороформе, ДМФА, ДМСО, менее растворимые в ССl₄, гексане и гептане, практически нерастворимые в воде.

Экстракцию 0,01 моль/л ионов металлов проводили в делительных воронках 0,1 моль/л растворами реагентов в хлороформе в течение 5 мин, при равных (по 10 мл) соотношениях объемов водной и органической фаз. Требуемое значение pH создавали, как правило, с помощью ацетатных буферных растворов. Реэкстракцию проводили 0,1 моль/л раствором HCl в течение 5 мин. Распределение ионов металлов изучали комплексонометрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена экстракция широкого круга ионов металлов растворами БГМП и 3-О₂N-БГМП в хлороформе. Зависимость степени извлечения от pH имеет S-образный вид. Методом сдвига равновесия определен состав экстрагируемых комплексов. Для всех изученных двухзарядных ионов металлов соотношение М(II):реагент близко к 1:2. Меньшее, по сравнению с исходным, значение равновесного pH свидетельствует о катионообменном механизме экстракции:



Значения pH₅₀ экстракции приведены в таблице.

Для сравнения значения pH₅₀ экстракции ионов металлов с широко распространенным реа-

гентом 4-бензоил-3-метил-1-фенилпиразол-5-оном (БФМП) равны 7,6 для кальция; 5,3 для марганца и 4,3 для никеля. Извлечение магния сопровождается образованием стойкой эмульсии. При использовании раствора БФМП в смеси 30% изобутанола в хлороформе значения pH_{50} экстракции для никеля, марганца, магния и кальция соответ-

ственно равны 3,8; 3,8; 4,6 и 5,6. В случае БГМП – 5,8 для магния; 5,4 для кальция; 5,3 для никеля и 4,8 для марганца.

При экстракции магния в смесь растворителей эмульсия не образовывалась. Значения pH_{50} при введении в экстракционную систему спирта сдвинулись в более кислую область.

Таблица

Значения pH_{50} извлечения ионов металлов
Table. The pH_{50} values of the extraction of metal ions

Реагент	ион металла (жесткость (E_{II}))									
	Cu^{2+} (-2,3)	Sc^{3+}	Zr^{4+}	Pb^{2+} (-1,25)	Zn^{2+} (-0,61)	Ni^{2+} (-0,7)	Co^{2+} (-0,4)	Mn^{2+} (0,2)	Cd^{2+} (-1,15)	Ca^{2+}
БГМП	1,9	2,0	3,0	4,9	5,0	5,6*	5,9*	6,3	6,5	7,8*
3- O_2N -БГМП	1,6	1,8	2,5	4,6	4,7	4,5	4,4	6,1	6,1	7,1*

Примечание: * - аммиачный буферный раствор

Note: * - ammonia buffer solution

Установлена корреляция между параметром жесткости Клопмана и значением pH_{50} экстракции. Полученные результаты для БГМП и 3- O_2N -БГМП представлены на рис. 1а и 1б соответственно.

Значения параметров жесткости Клопмана взяты из литературы [24]. Уравнения корреляции, полученные методом наименьших квадратов, имеют вид (без учета экстракции кадмия):

$$pH_{50} = 1,75 \cdot E_{II} + 6,41 \quad (r = 0,949; S = 0,55)$$

для БГМП и

$$pH_{50} = 1,61 \cdot E_{II} + 5,67 \quad (r = 0,932; S = 0,59)$$

для 3- O_2N -БГМП.

Проверка значимости коэффициента корреляции, проведенная по методике [25] показала, что линейная корреляция между исследуемыми величинами имеется, поскольку полученное значение r больше минимально допустимого – 0,81 ($P = 0,95$).

Относительно слабую корреляцию между значениями pH_{50} и параметрами жесткости можно объяснить наложение на комплексообразование процесса межфазного переноса комплекса, для которого существенное значение имеет дегидратация, которая нами не учитывалась. Кроме того, наилучшие результаты наблюдаются только для мягких, по классификации Пирсона катионов металлов. Низкую экстрагируемость кадмия, по-видимому, можно объяснить специфическими свойствами дикарбонильной функционально-аналитической группы ароилпиразолонов. Также следует отметить, что экстракция ртути (II) с этими реагентами отсутствует.

Изучена экстракция ионов цинка растворами 3- O_2N -БГМП в дихлорэтане, толуоле, бензоле, ксилоле, 30% i -AmOH в хлороформе. Полученные результаты представлены на рис. 2. В порядке увеличения значения pH_{50} цинка раствори -

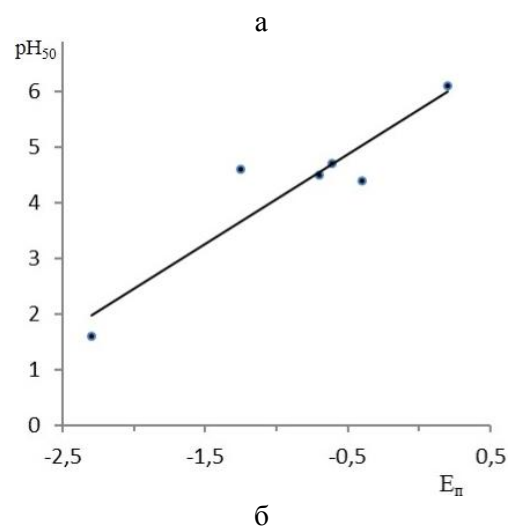
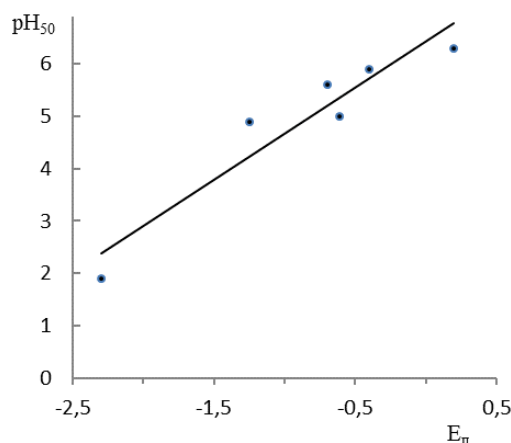


Рис. 1. Зависимость значений pH_{50} экстракции $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов металлов 0,05 моль/л растворами БГМП (а) и 3- O_2N -БГМП (б) в хлороформе от параметров жесткости Клопмана (экстракция кадмия в расчетах аппроксимирующей прямой не учитывалась) ($V_o = V_w = 10$ мл)

Fig. 1. The dependence of extraction pH_{50} values $1 \cdot 10^{-4}$ mol of metal ions with 0.05 mol/l solutions of BGMP (a) and 3- O_2N -BGMP (b) in chloroform on Klopman hardness parameters (cadmium extraction was not taken into account in the approximation straight line calculations) ($V_o = V_w = 10$ ml)

тели располагаются в ряд: 30% *i*-AmOH в CHCl₃ < бензол < ксилол < толуол < хлороформ < дихлорэтан. Значения рН₅₀ экстракции цинка растворами БГМП в смеси 30% *i*-AmOH в хлороформе равно 4,28. Соотношение Zn:HL в комплексе, определенное методом сдвига равновесия, осталось прежним 1:2.

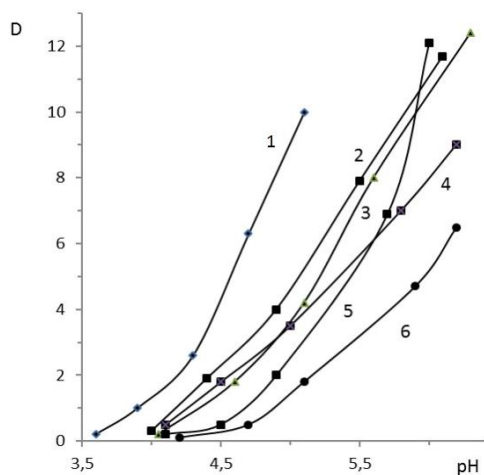


Рис. 2. Экстракция $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов цинка 0,05 моль/л растворами 3-О₂N-БГМП в 30% *i*-AmOH в CHCl₃ (1), бензоле (2), ксилоле (3), толуоле (4), хлороформе (5), дихлорэтане (6) ($V_o = V_w = 10$ мл)

Fig. 2. Extraction of $1 \cdot 10^{-4}$ mol of zinc ions with 0.05 mol/l solutions of 3-O₂N-BGMP in 30% *i*-AmOH in CHCl₃ (1), benzene (2), xylene (3), toluene (4), chloroform (5), dichloroethane (6) ($V_o = V_w = 10$ ml)

Зависимость десятичный логарифм константы распределения – рН прямолинейна. Значение тангенса угла наклона находится в пределах от 0,88 до 1,46, что не соответствует числу выделяемых по реакции экстракции протонов. Подобная закономерность характерна для извлечения координационно-ненасыщенных внутрикомплексных соединений. Введение дополнительных электронодонорных гидрофобных органических соединений, как правило, увеличивают экстракцию подобных комплексов. Например, известно о наличии синергетического эффекта при экстракции РЗЭ смесями ацилпиразолонов с фосфорилсодержащими подандами [26], амидов 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот [27] и краун эфирами [28].

Нами изучено влияние ГМП, триизобутилфосфата (ТИБФ) и триоктилфосфинооксида (ТОФО) на экстракцию комплекса цинка с 3-О₂N-БГМП в хлороформ (рис. 3). Резкое увеличение экстракции

в случае ТОФО объясняется тем, что это соединение само является эффективным экстрагентом цинка. ГМП оказался более эффективным по сравнению с ТИБФ.

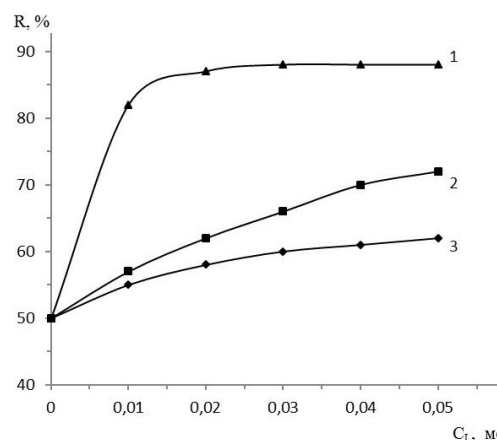


Рис. 3. Влияние добавок ТОФО (1), ГМП (2) и ТИБФ (3) на полноту извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов цинка 0,05 моль/л раствором 3-О₂N-БГМП в хлороформе ($V_o = V_w = 10$ мл)

Fig. 3. The effect of the addition of TOPO (1), GMP (2) and TIBP (3) on the completeness extraction of $1 \cdot 10^{-4}$ mol of zinc ions with 0.05 mol/l solution of 3-O₂N-BGMP in chloroform ($V_o = V_w = 10$ ml)

увеличение экстракции цинка при введении нейтральных органических реагентов является дополнительным доказательством образования координационно ненасыщенных внутрикомплексных соединений с ароилпиразолонами. Положительный эффект объясняется заполнением свободных координационных мест у атома цинка через атом кислорода реагентов. При этом происходит замещение воды, и за счет увеличившейся гидрофобности комплекса увеличивается экстракция.

По своим экстракционным свойствам изученные соединения достаточно близки к хорошо известным реагентам – производным 4-бензоил-1-фенил-3-метилпиразол-5-онам. Это можно объяснить тем, что более электроотрицательный фенильный радикал приводит к увеличению кислотных свойств молекулы (положительный фактор для экстракции внутрикомплексных соединений), но с другой стороны большая гидрофобность гексильного радикала приводит к улучшению растворимости образующихся комплексов в малополярных органических растворителях, что не менее существенно для экстракционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция: вчера, сегодня, завтра. *Изв. Алтай. гос. ун-та*. 2010. № 3-1 (67). С. 184-191.
2. Тананаев И.Г., Летушов А.А., Сафиулина А.М., Горюнова И.Б., Баулина Т.В., Моргалюк В.П., Горюнов Е.И., Грибов Л.А., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. Стратегия поиска новых высокоэффективных фосфор-

REFERENCES

1. Petrov B.I. Liquid-liquid extraction: yesterday, today, tomorrow. *Izv. Altay. Gos. Un-ta*. 2010. N 3-1 (67). P. 184-191 (in Russian).
2. Tananaev I.G., Letyushov A.A., Safiulina A.M., Gribov L.A., Myasoedov B.F., Goryunova I.B., Baulina T.V., Morgalyuk V.P., Goryunov E.I., Nifantev E.E. Search strategy for new efficient organophosphorus extractants for

- органических экстрагентов для концентрирования радионуклидов. *Докл. Акад. наук.* 2008. Т. 422. № 6. С. 762-766. DOI: 10.1134/S0012500808100054.
3. **Степанова М.А., Семенов С.А., Туранов А.Н.** Прогнозирование экстракционной способности фосфиновых кислот по отношению к скандию с использованием квантово-химических методов. *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 3. С. 505-510. DOI: 10.1134/S0036023610030289.
 4. **Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М., Сафиуллина А.М., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Лесив А.В., Синегрибова О.А., Брель В.К.** Влияние природы заместителей при атоме фосфора на экстракционные свойства фосфорилкетонов по отношению к F-элементам. *Изв. Акад. наук. Сер. химическая.* 2014. № 11. С. 2493. DOI: 10.1007/s11172-014-0767-4.
 5. **Зарифьянова М.З., Хуснутдинов И.Ш., Аристов И.В., Грязнов П.И., Вафина С.Д., Константинова А.В.** Нефтяные сульфоксиды. Сообщение 1. Установление квантово-химическими методами корреляционной зависимости заряда на атоме кислорода экстрагента и его экстракционной способности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 12-15.
 6. **Борисова Н.Е., Решетова М.Д.** Квантово-химическое моделирование строения диамидов 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновых кислот: корреляция экстракционной способности и конформационного поведения лигандов. *Изв. Акад. наук. Сер. химическая.* 2015. № 8. С. 1882. DOI: 10.1007/s11172-015-1088-y.
 7. **Леснов А.Е., Павлов П.Т., Пустовик Л.В., Сарана И.А.** 1-Алкил-3-метил-4-оксиимино-2-пиразолин-5-оны как экстракционные реагенты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 30-36. DOI: 10.6060/tcct.2017605.5527.
 8. **Леснов А.Е.** Экстракция перхлоратов цинка и свинца диантипирилметанами и арил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метанами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 15-21. DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5775.
 9. **Marchetti F., Pettinari C., Psttinari R.** Acylpyrazolone ligands: synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications. *Coord. Chem.* 2005. V. 249. P. 2909-2945. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.013.
 10. **Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C.** Recent advances in acylpyrazolone metal complexes and their potential applications. *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 303. P. 1-31. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.05.003.
 11. **Сафронова А.В., Бочкарев Л.Н., Баранов Е.В.** Синтез, строение и некоторые свойства 1-фенил-3-метил-4-(2,3,4,5,6-пентафторбензоил) пиразол-5-она и комплексов лантанидов на его основе. *Координац. химия.* 2015. Т. 41. № 2. С. 117-127. DOI: 10.1134/S1070328415010091.
 12. **Parihar S., Jadeja R.N., Gupta V.K.** Novel oxovanadium (IV) complexes with 4-acyl pyrazolone ligands: synthesis, crystal structure and catalytic activity towards the oxidation of benzylic alcohols. *RSC adv.* 2014. V. 4. N 20. P. 10295-10302. DOI: 10.1039/c3ra46896h.
 13. **Hills L., Moyano R., Montilla F., Pastor A., Galindo A., Alvarez E., Marchetti F., Pettinari C.** Dioxomolybdenum (VI) complexes with acylpyrazolonate ligands: synthesis, structures and catalytic properties. *Eur. j. inorg. chem.* 2013. N 19. P. 3352-3361. DOI: 10.1002/ejic.201300098.
 14. **Zhang X., Xue H.Z., Wang J.L.** Synthesis, structure, quantum calculation and bioactivity of complexes of acylpyrazolone. *Chin. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 17. N 4. P. 551-556.
 15. **De Pascali S.A.; Migoni D., Monari M., Pettinari C., Marchetti F., Muscella A., Fanizzi F.P.** Synthesis, crystal concentrating radionuclides. *Dokl. Chem.* 2008. V. 422. N 2. P. 260-264. DOI: 10.1134/S0012500808100054.
 3. **Stepanova M.A., Semenov S.A., Turanov A.N.** Quantum-chemical prediction of the scandium extraction power of phosphonic acids. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 3. P. 454-459. DOI: 10.1134/S0036023610030289.
 4. **Matveeva A.G., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Brel V.K., Tu A.M., Sinegribova O.A., Safiulina A.M., Lesiv A.V.** Effect of the nature of substituents at the phosphorus atom on extraction properties of phosphorylketones toward F-elements. *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* 2014. V. 63. N 11. P. 2493-2501 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-014-0767-4.
 5. **Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Aristov I.V., Gryaznov P.I., Vafina S.D., Konstantinova A.V.** Petroleum sulfoxides. Communication 1. Establishment by quantum chemical methods of the correlation dependence of the charge on the oxygen atom of the extractant and its extraction ability. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 3. P. 12-15 (in Russian).
 6. **Borisova N.E., Reshetova M.D.** Quantum chemical modeling of 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid diamide structures: a relationship between the extraction ability and conformational behavior of the ligands. *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* 2015. V. 64. N 8. P. 1882-1890 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-015-1088-y.
 7. **Lesnov A.E., Pavlov P.T., Pustovik L.V., Sarana I.A.** 1-Alkyl-3-methyl-4-hydroxyimino-2-pyrazolin-5-ones as extraction reagents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 30-36 (in Russian).
 8. **Lesnov A.E.** Extraction of zinc and lead perchlorates by diantipyrylmethanes and aryl-di-(1-hexyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyrazolyl)methanes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 3. P. 15-21 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5775.
 9. **Marchetti F., Pettinari C., Psttinari R.** Acylpyrazolone ligands: synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications. *Coord. Chem.* 2005. V. 249. P. 2909-2945. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.013.
 10. **Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C.** Recent advances in acylpyrazolone metal complexes and their potential applications. *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 303. P. 1-31. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.05.003.
 11. **Safronova A.V., Bochkarev L.N., Baranov E.V.** Synthesis, structure, and some properties of 1-phenyl-3-methyl-4-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzoyl) pyrazol-5-one and its lanthanide complexes. *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. N 2. P. 118-128. DOI: 10.1134/S1070328415010091.
 12. **Parihar S., Jadeja R.N., Gupta V.K.** Novel oxovanadium (IV) complexes with 4-acyl pyrazolone ligands: synthesis, crystal structure and catalytic activity towards the oxidation of benzylic alcohols. *RSC adv.* 2014. V. 4. N 20. P. 10295-10302. DOI: 10.1039/c3ra46896h.
 13. **Hills L., Moyano R., Montilla F., Pastor A., Galindo A., Alvarez E., Marchetti F., Pettinari C.** Dioxomolybdenum (VI) complexes with acylpyrazolonate ligands: synthesis, structures and catalytic properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. N 19. P. 3352-3361. DOI: 10.1002/ejic.201300098.
 14. **Zhang X., Xue H.Z., Wang J.L.** Synthesis, structure, quantum calculation and bioactivity of complexes of acylpyrazolone. *Chin. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 17. N 4. P. 551-556.
 15. **De Pascali S.A.; Migoni D., Monari M., Pettinari C., Marchetti F., Muscella A., Fanizzi F.P.** Synthesis, crystal

15. **De Pascali S.A., Migoni D., Monari M., Pettinari C., Marchetti F., Muscella A., Fanizzi F.P.** Synthesis, complexes with acylpyrazolonate ligands: synthesis, structures and catalytic properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. N 7. P. 1249-1259. DOI: 10.1002/ejic.201301479.
16. **Jiang W., Lou B., Wang J., Lv H., Bian Z., Huang C.** The influence of triplet levels of bridging ligands on energy transfer processes in Ir(III)/Eu(III) dyads. *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 11410-11418. DOI: 10.1039/c1dt10968e.
17. **Remya O.N., Ambili Raj D.B., Reddy M.L.P.** Para-substituted 1-phenyl-3-methyl-4-aryl-5-pyrazolones as selective extractants for vanadium (V) from acidic chloride solutions. *Solvent Extr. Ion Exc.* 2006. V. 24. N 6. P. 877-892. DOI: 10.1080/07366290600952576.
18. **Леснов А.Е., Павлов П.Т., Брызгалова Н.В.** Экстракция галлия(І) арил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метанами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 83-86.
19. **Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Павлов П.Т.** Строение и экстракционная способность 1-алкил- и 1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-онов. *Журн. общей химии.* 2005. Т. 75. № 2. С. 326-330. DOI: 10.1007/s11176-005-0217-y.
20. **Леснов А.Е., Москвитнинова Т.Б., Сазонова Е.А.** Экстракция талия(III) 1-алкил- и 1-фенил-3-метилпиразол-5-онами из хлоридных и бромидных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 96-100.
21. **Петрухин О.М.** Устойчивость, координационная насыщенность и экстракционное поведение нейтральных комплексов металлов в рамках теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона. Сб. научных трудов: Химия и технология экстракции. Т. 1. М.: РХТУ. 2001. С. 50-54.
22. **Леснов А.Е., Пустовик Л.В., Павлов П.Т., Карманов В.И., Тиунова Т.Г.** Экстракция ионов металлов 1-гексил- и 1-фенил-3-метил-4-оксиимино-2-пиразолин-5-онами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49. Вып. 2. С. 97-101.
23. **Леснов А.Е., Павлов П.Т., Пустовик Л.В.** 4-Ароил-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оны как экстракционные реагенты цинка. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2001. Т. 44. Вып. 4. С. 27-30.
24. **Алимарин И.П., Петрухин О.М., Багреев В.В.** Общая теория экстракции хелатов. Теория и практика экстракционных методов. М.: Наука. 1985. с. 5-40.
25. **Дерффель К.** Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. С. 159-162.
26. **Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В., Хвостиков В.А.** Экстракция редкоземельных элементов (III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и фосфорилсодержащих подандов. *Журн. общей химии.* 2019. Т. 89. № 9. С. 1431-1438. DOI: 10.1134/S0044460X19090178.
27. **Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В., Цивадзе А.Ю.** Экстракция РЗЭ (III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и амидов 2-фосфорилфеноксисукусных кислот. *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 3. С. 323-329. DOI: 10.1134/S0044457X19030206.
28. **Pavithran R., Varma R.L., Reddy M.L.P.** Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanoids with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone and crown ethers. *Solvent Extr. Ion Exc.* 2003. V. 21. N 6. P. 797-813. DOI: 10.1081/SEI-120025924.
- structure, and biological study of pt-ii complexes with 4-acyl-5-pyrazolones. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. N 7. P. 1249-1259. DOI: 10.1002/ejic.201301479.
16. **Jiang W., Lou B., Wang J., Lv H., Bian Z., Huang C.** The influence of triplet levels of bridging ligands on energy transfer processes in Ir(III)/Eu(III) dyads. *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 11410-11418. DOI: 10.1039/c1dt10968e.
17. **Remya O.N., Ambili Raj D.B., Reddy M.L.P.** Para-substituted 1-phenyl-3-methyl-4-aryl-5-pyrazolones as selective extractants for vanadium (V) from acidic chloride solutions. *Solvent Extr. Ion Exc.* 2006. V. 24. N 6. P. 877-892. DOI: 10.1080/07366290600952576.
18. **Леснов А.Е., Павлов П.Т., Брызгалова Н.В.** Extraction of thallium (I) aryl-di-(1-hexyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyrazolyl)methanes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2001. V. 44. N 3. P. 83-86 (in Russian).
19. **Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Павлов П.Т.** Structure and extractive ability of 1-alkyl- and 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones. *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. V. 75. N 2. P. 298-302. DOI: 10.1007/s11176-005-0217-y.
20. **Леснов А.Е., Москвитнинова Т.Б., Сазонова Е.А.** Extraction of thallium (III) 1-alkyl- and 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-ones from chloride and bromide solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 2. P. 96-100 (in Russian).
21. **Petrukhin O.M.** Stability, coordination saturation and extraction behavior of neutral metal complexes in the framework of the theory of hard and soft acids and Pearson bases. *Sb. nauchnykh trudov: Chemistry and extraction technology.* V. 1. M.: RKHTU. 2001. P. 50-54 (in Russian).
22. **Леснов А.Е., Пустовик Л.В., Павлов П.Т., Карманов В.И., Тиунова Т.Г.** Extraction of metal ions 1-hexyl- and 1-phenyl-3-methyl-4-hydroxyimino-2-pyrazolin-5-ones. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 2. P. 97-101 (in Russian).
23. **Леснов А.Е., Павлов П.Т., Пустовик Л.В.** 4-Aroyl-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones as extraction reagents of zinc. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2001. V. 44. N 4. P. 27-30 (in Russian).
24. **Alimarin I.P., Petrukhin O.M., Bagreev V.V.** General theory of extraction of chelates. Theory and practice of extraction methods. M.: Nauka. 1985. P. 5-40 (in Russian).
25. **Derffel K.** Statistics in analytical chemistry. M.: Mir. 1994. P. 159-162 (in Russian).
26. **Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Baulin D.V., Khvostikov V.A.** Extraction of rare-earth elements(III) with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and phosphoryl-containing podands. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 9. P. 1830-1835. DOI: 10.1134/S0044460X19090178.
27. **Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin D.V., Baulin V.E., Tsivadze A.Y.** Extraction of rare-earth elements(III) with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and 2-phosphorylphenoxyacetamides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. N 3. P. 407-413. DOI: 10.1134/S0044457X19030206.
28. **Pavithran R., Varma R.L., Reddy M.L.P.** Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanoids with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone and crown ethers. *Solvent Extr. Ion Exc.* 2003. V. 21. N 6. P. 797-813. DOI: 10.1081/SEI-120025924.

Поступила в редакцию (Received) 14.02.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 16.06.2020