

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА 1-АЛКИЛ-4-АРОИЛ-3-МЕТИЛ-2-ПИРАЗОЛИН-5-ОНАМИ**А.Е. Леснов, Л.В. Пустовик, И.А. Сарана**

Андрей Евгеньевич Леснов (ORCID 0000-0001-8054-0709)*

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 (ORCID 0000-0002-6092-3785), Ирина Александровна Сарана (ORCID 0000-0003-3945-2955)

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

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

На примере экстракции цинка (II) из ацетатных буферных растворов обсуждено влияние строения 1-алкил-4-ароил-3-метил-2-пиразолин-5-онов на их экстракционные свойства в растворе хлороформа. Ионы Zn^{2+} извлекаются по катионообменному механизму в виде комплексов с соотношением $Zn(II) : \text{реагент}$, определенным методом сдвига равновесия, равным 1:2. Зависимость степени извлечения от pH имеет стандартный S-образный вид. Изучено межфазное распределение 3-нитробензоилпиразолонов с алкильными радикалами различной длины в первом положении пиразолинового кольца между хлороформом и ацетатными буферными растворами в зависимости от величины pH. В щелочных средах реагенты полностью переходят в водную фазу. В кислых растворах, вплоть до 1 моль/л по HCl, соединения практически полностью находятся в органической фазе. Максимальные значения коэффициента распределения наблюдаются для реагентов с максимальной длиной алифатического заместителя в первом положении пиразолинового кольца. Определены константы ионизации реагентов (K_a) в водно-спиртовой среде. Рассчитаны значения концентрационных констант экстракции цинка (II) (K_{ex}). Установлено наличие хорошей корреляционной зависимости между значениями lgK_{ex} 4-ароил-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онами (АГМП) и значениями lgK_a реагентов. Также существует удовлетворительная корреляция между концентрациями реагентов, обеспечивающими 50% извлечение ионов цинка (II), и значениями σ констант Гаммета заместителей в ароильном фрагменте реагента. Квантово-химическим методом АМ1 рассчитана энергия депротонирования ($\Delta H_{депр.}$), как разность значений теплот образования основной и ионизированной форм производных АГМП и установлена удовлетворительная корреляция между значениями $\Delta H_{депр.}$ и значениями lgK_a , lgK_{ex} и pH_{50} извлечения цинка (II).

Ключевые слова: экстракция, экстракционная способность ацилпиразолонов, внутрикомплексные соединения

THE EXTRACTION OF ZINC IONS BY 1-ALKYL-4-AROYL-3-METHYL-2-PYRAZOLINE-5-ONES**A.E. Lesnov, L.V. Pustovik, I.A. Sarana**

Andrey E. Lesnov (ORCID 0000-0001-8054-0709)*

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 (ORCID 0000-0002-6092-3785), Irina A. Sarana (ORCID 0000-0003-3945-2955)

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

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

Using the example of zinc extraction from acetate buffer solutions, the effect of the structure of 1-alkyl-4-aryl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones on their extraction properties in a chloroform solution have been discussed. Zn^{2+} ions are extracted by the cation exchange mechanism in the form of complexes with a Zn(II) : reagent ratio determined by the equilibrium shift method equals to 1 : 2. The dependence of the degree of extraction on pH has a standard S-shaped form. The interfacial distribution of 3-nitrobenzoylpyrazolones with alkyl radicals of various lengths in the first position of the pyrazoline ring between chloroform and acetate buffer solutions has been studied depending on the pH value. In alkaline media, the reagents completely pass into the aqueous phase. In acidic solutions, up to 1 mol/L in HCl, the compounds are almost completely in the organic phase. The maximum values of the distribution coefficient have been observed for reagents with the maximum length of the aliphatic substituent in the first position of the pyrazoline ring. The ionization constants of the reagents (K_a) in an aqueous-alcoholic medium have been determined. The values of the concentration constants of zinc extraction (K_{ex}) have been calculated. A good correlation between the lgK_{ex} values of 4-aryl-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones (AGMP) and the lgK_a values of the reagents has been found. There is also a satisfactory correlation between the concentrations of the reagents providing 50% extraction of zinc ions and the values of the σ Hammett constants of the substituents in the aryl fragment of the reagent has been existed. With quantum-chemical method AM1 the deprotonation energy ($\Delta H_{depr.}$), as the difference between the heats of formation of the main and ionized forms of AGMP derivatives was calculated. And a satisfactory correlation has been established between $\Delta H_{depr.}$ and the values of lgK_a , lgK_{ex} and pH_{50} of zinc extraction.

Key words: extraction, acylpyrazolones extraction ability, chelate compounds

Для цитирования:

Леснов А.Е., Пустовик Л.В., Сарана И.А. Экстракция ионов цинка 1-алкил-4-ароил-3-метил-2-пиразолин-5-онами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 20–26

For citation:

Lesnov A.E., Pustovik L.V., Sarana I.A. The extraction of zinc ions by 1-alkyl-4-aryl-3-methyl-2-pyrazoline-5-ones. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 20–26

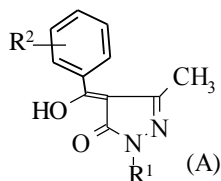
Развитие химии и технологии процессов жидкостной экстракции требует усовершенствования подходов к целенаправленному синтезу новых органических экстракционных реагентов с заданными характеристиками на основе целенаправленного выбора функциональных групп и прогнозирования их свойств как функции строения молекулы. Связь между строением реагентов и экстракционной способностью, выраженной в виде корреляционных уравнений, показана на примере отдельных классов соединений (например, нейтральные фосфорорганические реагенты [1-3], производные пиразолона [4, 5] и некоторые другие [6]). Тем не менее, отсутствие универсальной теории, позволяющей априори предсказывать их экстракционную способность, оставляет актуальным изучение влияния строения реагентов на их экстракционную способность.

Ацилпиразолоны, полученные на основе 1-фенил-3-метилпиразол-5-она, нашли применение в качестве экстракционных реагентов [7, 8]. Известны и другие способы их полезного применения [9-15]. Ранее нами был синтезирован и изучен ряд замещенных 4-бензоил-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-она и изучена экстракция цинка [16] и ряда других ионов этими реагентами [17].

Замена фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца на алифатический в ряде случаев улучшает экстракционные свойства реагентов [18, 19] за счет увеличения гидрофобности и растворимости в малополярных органических растворителях. Представляло интерес изучить влияние заместителей в бензоильном радикале и длины углеводородного радикала в первом положении пиразолинового кольца на экстракционную способность реагентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез 4-ароил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онов (ААМП):



R₁ = C₅H₁₁, R₂ = Н (БПМП); 3-O₂N (3-O₂N-БПМП); R₁ = C₆H₁₃, R₂ = Н (БГМП); 3-O₂N (3-O₂N-БГМП); 4-O₂N (4-O₂N-БГМП); 4-CH₃ (4-CH₃-БГМП); 4-CH₃O (4-CH₃O-БГМП); 3-Br (3-Br-БГМП); 4-Br (4-Br-БГМП); 4-Cl (4-Cl-БГМП);

R₁ = C₇H₁₅, R₂ = Н (БгеПМП); 3-O₂N (3-O₂N-БгеПМП) выполнялся по известным методикам для аналогичных реагентов на основе 1-фенил-3-метилпиразол-5-она [7] и заключается в конденсации замещенного бензоил хлорида с эквимольным количеством соответствующего 1-алкил-3-метилпиразол-5-она (АМП) в присутствии гидроксида кальция в среде диоксана. Используемая для синтеза исходных АМП методика [20] ограничивает длину алифатического заместителя от C₅ до C₇.

Константы ионизации соединений определяли методом потенциометрического титрования. Использовали иономер И-160 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07. Растворы реагентов готовили растворением точной навески в этиловом спирте. Постоянную ионную силу раствора, равную 0,5, создавали введением в раствор хлорида калия. Титрование проводили 0,1 моль/л раствором гидроксида калия при непрерывном перемешивании раствора. На основании полученных данных строили кривую рН-титрования. Расчет констант ионизации проводили в точках кривых, соответствующих 30, 50 и 70% нейтрализации реагентов по уравнению:

$$\lg K_a = \lg \frac{(1-\alpha) \cdot C_{HL}}{\alpha \cdot C_{HL}} + pH$$

где C_{HL} – общая концентрация титруемого соединения; α – степень нейтрализации.

Термический анализ реагентов и их комплексов с цинком проводили на дериватографе Q1500D при скорости нагрева 20 °/мин.

Распределение реагентов между фазами изучали по следующей методике: 20 мл 0,05 моль/л раствора реагента в хлороформе встряхивали в делительной воронке с 20 мл раствора соответствующего буферного раствора в течение 5 мин. Аликвотную часть рафината (10 мл) помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли 10 мл этанола и после доведения 0,5 моль/л раствором HCl

до метки фотометрировали. Содержание реагента находили по градуировочному графику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдается симбатная качественная зависимость роста температуры плавления реагентов с возрастанием электроотрицательности заместителя. Результаты синтезов, данные ТСХ, и некоторые физико-химические свойства ААМП представлены в табл. 1. Полученным спектральным данным соответствует вышеприведенная структура (А).

Таблица 1

Физико-химические характеристики ААМП*
Table 1. Physicochemical characteristics of ААМП*

Соединение	Т. пл., °С	R _f **	lgK _a (n = 9; P = 0,95)
БПМП	77-79	0,41	5,26 ± 0,03
БГМП	68-69	0,51	5,08 ± 0,06
БгеПМП	64-66	0,56	5,45 ± 0,07
4-CH ₃ -БГМП	77-79	0,52	5,97 ± 0,08
4-CH ₃ O-БГМП	81-82	0,39	6,02 ± 0,05
3-Br-БГМП	79-81	0,58	5,17 ± 0,09
4-Br-БГМП	109-111	0,56	5,76 ± 0,08
4-Cl-БГМП	101-103	0,58	5,85 ± 0,09
3-O ₂ N-БПМП	129-131	0,29	4,88 ± 0,02
3-O ₂ N-БГМП	123-124	0,42	5,46 ± 0,06
3-O ₂ N-БгеПМП	119-121	0,38	5,16 ± 0,04
4-O ₂ N-БГМП	133-135	0,31	5,29 ± 0,04

Примечания: * – соединения предоставлены доцентом Пермского национального исследовательского университета Павловым П.Т.

** – элюент: бензол : диэтиловый эфир = 1:1 (Silufol UV-254)

Notes: * – compounds provided by Associate Professor of the Perm National Research University Pavlov P.T.

** - eluent: benzene : diethyl ether = 1:1 (Silufol UV-254)

По данным термического анализа, термоокислительная деструкция 4-Br- и 3-Br-БГМП начинается при температуре более 250 °С. Наблюдается один эндотермический пик плавления соединения и один широкий экзотермический пик окислительной термодеструкции.

Данные потенциометрического титрования указывают на то, что ионизация реагентов по второй ступени не наступает, по крайней мере, до рН 12,5. Результаты определения констант ионизации ААМП представлены в табл. 1.

Изучено межфазное распределение 3-нитробензоилпиразолонов с алкильными радикалами различной длины в первом положении пиразолинового кольца между хлороформом и ацетатными буферными растворами в зависимости от величины рН. Результаты представлены на рис. 1.

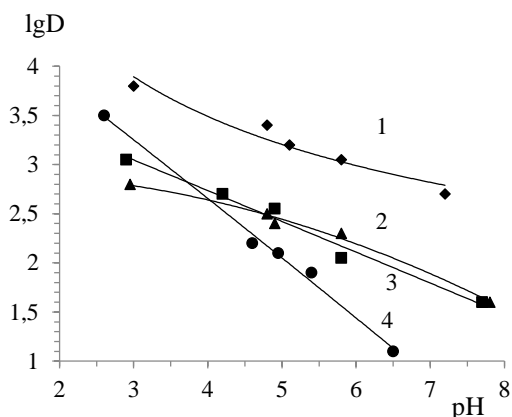


Рис. 1. Распределение (D) 10^{-3} моль 3- O_2N -БГепМП (1), 3- O_2N -БГМП (2), 3- O_2N -БПМП (3) и 3- O_2N -БФМП (4) между хлороформом и водной фазой в зависимости от pH ацетатного буферного раствора ($V_o : V_w = 10:10$ мл)

Fig. 1. Distribution (D) 10^{-3} mol of 3- O_2N -BHPMP (1), 3- O_2N -BMPMP (2), 3- O_2N -BPMP (3) and 3- O_2N -BPhMP (4) between chloroform and the aqueous phase depending on the pH of the acetate buffer solution ($V_o : V_w = 10:10$ ml)

В щелочных средах реагенты полностью переходят в водную фазу. В кислых растворах, вплоть до 1 моль/л по HCl, соединения практически полностью находятся в органической фазе. Кривые имеют аналогичный вид, в случае 3- O_2N -БПМП и 3- O_2N -БГМП проходят достаточно близко друг от друга. Максимальные значения коэффициента распределения наблюдаются для 3- O_2N -БГепМП. В случае 3-нитробензоил-1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-она (3- O_2N -БФМП) наблюдается более резкое падение значений коэффициентов распределения с увеличением значений pH. Таким образом, в этом плане следует отдать предпочтение реагентам с алифатическими радикалами.

Изучена экстракция цинка растворами реагентов в хлороформе от pH. Требуемое значение pH создавали с помощью ацетатных буферных растворов. Для точного определения значения pH_{50} кривые извлечения на участке, где степень извлечения цинка составляла от 20 до 80%, обрабатывали методом наименьших квадратов по уравнению:

$$\lg D = a \cdot pH + b.$$

Во всех случаях экспериментальные данные в этих координатах имеют вид прямой линии. Значение коэффициента корреляции лежит в интервале от 0,978 до 0,999. pH_{50} находили по определению:

$$a \cdot pH_{50} + b = 0.$$

Полученные значения pH_{50} экстракции хлороформными растворами реагентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения pH_{50} и логарифмов констант экстракции ионов цинка ($CHCl_3$, $C_{Zn} = 0,01$ моль/л)

Table 2. pH_{50} values and logarithms of zinc ion extraction constants ($CHCl_3$, $C_{Zn} = 0.01$ mol/l)

Реагент	pH_{50}	$-\lg K_{ex}$ ($n = 3$; $P = 0,95$)
БГМП	4,97	$7,3 \pm 0,2$
4- CH_3 -БГМП	4,93	$7,1 \pm 0,8$
4- CH_3O -БГМП	4,96	$7,2 \pm 0,4$
4-Br-БГМП	4,79	$6,9 \pm 0,8$
4-Cl-БГМП	4,83	$7,0 \pm 0,6$
3- O_2N -БГМП	4,73	$6,6 \pm 0,9$
4- O_2N -БГМП	4,59	$6,5 \pm 0,6$
БПМП	5,11	$7,8 \pm 0,4$
3- O_2N -БПМП	4,83	$7,0 \pm 0,5$
БГепМП	5,2	$7,5 \pm 0,1$
3- O_2N -БГепМП	4,9	$6,9 \pm 0,2$
БФМП	4,81	$6,9 \pm 0,2$

Методом сдвига равновесия определен состав экстрагируемых комплексов. Для всех изученных реагентов соотношение Zn(II):АГМП близко к 1:2. Меньшее, по сравнению с исходным, значение равновесного pH свидетельствует о катионообменном механизме экстракции.

Комплексы цинка с АГМП получены препаративно. Для этого органическая фаза (0,05 моль/л раствор соответствующего реагента в хлороформе) насыщалась при pH 5,5-6,0 ионами цинка. После отделения экстракт выпаривался на воздухе. Химический анализ на цинк дал соотношение Zn:L = 1:2.

По данным квантовохимических расчетов методом РМЗ комплексы цинка с ААМП имеют тетраэдрическое строение. Функциональные β -дикетонные группы лежат в одной плоскости с пиразолиновыми кольцами. В комплексе лиганды располагаются взаимно перпендикулярно друг другу. Фенильный радикал ароматического фрагмента расположен практически перпендикулярно функциональной группе, что выводит его из системы сопряженных связей.

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

$$\lg K_{ex} = \lg D_{Zn} - 2 \lg [HL] - 2pH,$$

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

Полученные значения $\lg K_{ex}$ представлены в табл. 2.

На рис. 2 представлены зависимости $\lg K_{ex}$ от $\lg K_a$. Экспериментальные данные хорошо ложатся на аппроксимирующую прямую. Уравнение корреляции, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$\lg(K_{ex}/K_{ex,H}) = -0,948 \cdot \lg K_a + 1,018 \quad (R^2 = 0,972).$$

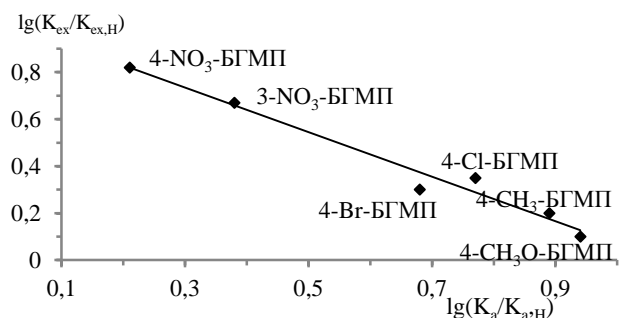


Рис. 2. Корреляция между значениями констант ионизации и констант экстракции для 4-ароил-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онов

Fig. 2. Correlation between the values of the ionization constants and the constants of extraction for 4-aroil-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones

Выводы об относительной эффективности реагентов можно сделать по величине их концентрации, обеспечивающей 50% извлечение цинка в оптимальных условиях ($C_{HL, 50}$). Значения $C_{HL, 50}$ рассчитывали по уравнению (1) из условия:

$$a \cdot \lg C_{HL} + b = 0, \text{ откуда:} \\ \lg C_{HL, 50} = -a/b.$$

Рассчитанные значения концентраций полуэкстракции представлены в табл. 3.

Наблюдается удовлетворительная линейная корреляция значений концентраций полуэкстракции и σ констант Гаммета. Уравнение, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$C_{HL, 50} = -0,003 \cdot \sigma + 0,021 \quad (R^2 = 0,913).$$

Следовательно, увеличение электроноакцепторных свойств заместителей в бензоильном радикале улучшает экстракционную способность реагентов в ряду 4-ароилпиразолонов.

Квантово-химическим методом АМ1 была рассчитана энергия депротонирования ($E_{депр.}$) производных АГМП по уравнению:

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

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

Таблица 3

Значения концентраций реагентов в хлороформе, обеспечивающие 50% извлечение 10^{-4} моль цинка (II) из ацетатных буферных растворов в оптимальных условиях ($V_o = V_w = 10$ мл)

Table 3. Values of reagent concentrations in chloroform, providing 50% extraction of 10^{-4} mol of zinc (II) from acetate buffer solutions under optimal conditions ($V_o = V_w = 10$ ml)

Реагент	pH _{равн.}	C _{HL, 50} , моль/л
4-CH ₃ -БГМП	5,65	0,021
4-CH ₃ O-БГМП	5,5	0,022
4-Br-БГМП	5,7	0,021
4-Cl-БГМП	5,7	0,020
3-O ₂ N-БГМП	5,75	0,018
4-O ₂ N-БГМП	6,0	0,018

Полученные значения представлены в табл. 4.

Была предпринята попытка установления корреляционных зависимостей между значениями энергий депротонирования и значениями констант ионизации, экстракции цинка и pH₅₀ экстракции цинка. Из полученных уравнений корреляции:

$$pH_{50} = -0,012 \cdot \Delta H_{депр.} + 6,95 \quad (R^2 = 0,926),$$

$$\lg(K_{ex}/K_{ex,H}) = 0,023 \cdot \Delta H_{депр.} - 3,875 \quad (R^2 = 0,871),$$

$$\lg(K_a/K_{a,H}) = -0,025 \cdot \Delta H_{депр.} + 5,165 \quad (R^2 = 0,898)$$

видно, что во всех случаях наблюдается удовлетворительная корреляция. В графической форме эти зависимости представлены на рис. 3.

Таблица 4

Энергии депротонирования АГМП
Table 4. Deprotonation energies of AGMP

Реагент	Форма	ΔH_f , кДж/моль	$\Delta H_{депр.}$, кДж/моль	pH ₅₀	lgK _{ex}	lgK _a
4-CH ₃ -БГМП	LH	-228,76	166,28	4,93	-7,07	5,97
	L ⁻	-395,03				
4-CH ₃ O-БГМП	LH	-100,96	166,08	4,96	-7,17	6,02
	L ⁻	-267,04				
БГМП	LH	-67,998	167,52	4,97	-7,27	5,08
	L ⁻	-235,52				
4-Cl-БГМП	LH	-95,755	179,03	4,83	-6,92	5,85
	L ⁻	-274,784				
4-Br-БГМП	LH	-44,878	181,26	4,79	-6,97	5,76
	L ⁻	-226,154				
3-O ₂ N-БГМП	LH	349,816	188,67	4,73	-6,6	5,46
	L ⁻	161,147				
4-O ₂ N-БГМП	LH	349,226	191,97	4,59	-6,45	5,29
	L ⁻	157,256				

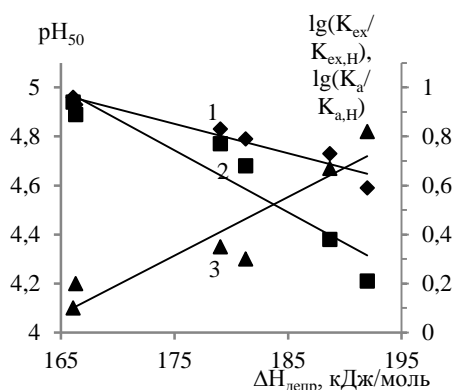


Рис. 3. Корреляции значений pH_{50} (1), кислотных свойств (2) и констант экстракций (3) с энергиями депротонирования АГМП

Fig. 3. Correlation of pH_{50} values (1), acid properties (2) and extraction constants (3) with the deprotonation energies of AGMP

Очевидным недостатком этого метода прогнозирования экстракционной способности является отсутствие учета эффектов сольватации в водной и органической фазах. Однако, по сравнению с методом прогнозирования экстракционной способности только по рассчитанным зарядам на центрах координации реагента [21] расчет энергии химической реакции, лежащей в основе экстракции, позволяет учитывать большее количество факторов, влияющих на процесс [22].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И.Г., Летушов А.А., Сафиуллина 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 фосфорорганических экстрагентов для концентрирования радионуклидов. *Докл. акад. наук*. 2008. Т. 422. № 6. С. 762-766. DOI: 10.1134/S0012500808100054.
2. Степанова М.А., Семенов С.А., Туранов А.Н. Прогнозирование экстракционной способности фосфиновых кислот по отношению к скандию с использованием квантово-химических методов. *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 3. С. 505-510. DOI: 10.1134/S0036023610030289.
3. 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. хим.* 2014. № 11. С. 2493. DOI: 10.1007/s11172-014-0767-4.
4. Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Павлов П.Т. Структура 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-у.
5. 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.
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. хим.* 2015. № 8. С. 1882. DOI: 10.1007/s11172-015-1088-у.

Сравнение экстракционной способности бензил- и 3-нитробензилпиразолонов с алкильными радикалами различной длины в первом положении пиразолинового кольца при извлечении ионов цинка в хлороформ (табл. 2) показало отсутствие симбатной зависимости от длины радикала. Как в случае 4-бензил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онов, так и в случае 3-нитробензил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онов максимальное значение констант экстракции наблюдалось для реагента с гексильным заместителем в первом положении пиразолинового кольца. Введение в молекулу реагента нитрогруппы улучшает их экстракционные свойства. По сравнению с известными реагентами – производными БФМП – новые реагенты без нитрогруппы показали меньшую экстракционную способность.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out on the topic of state task No. АААА-А18-118032790022-7.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Tananaev I.G., Letyushov A.A., Safiullina A.M., Gribov L.A., Myasoedov B.F., Goryunov E.I., Baulina T.V., Morgalyuk V.P., Goryunov E.I., Nifantev E.E. Search strategy for new efficient organophosphorus extractants for concentrating radionuclides. *Dokl. Chem.* 2008. V. 422. N 2. P. 260-264. DOI: 10.1134/S0012500808100054.
2. 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.
3. Matveeva A.G., Goryunov E.I., Tu A.M., Safiullina A.M., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Lesiv A.V., Sinегribova O.A., Brel V.K. Effect of the nature of substituents at the phosphorus atom on extraction properties of phosphorylketones toward f-elements. *Izv. Akad. Nauk.* 2014. V. 63. N 11. P. 2493-2501 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-014-0767-4.
4. Lesnov A.E., Sazonova E.A., Pavlov P.T. 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.
5. Lesnov A.E. Extraction of zinc and lead perchlorates by diantipyrylmethanes and aryl-di-(1-hexyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyrazolyl)methanes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 3. P. 15-21 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5775.
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.* 2015. V. 64. N 8. P. 1882-1890 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-015-1088-y.
7. Zolotov Yu.A., Kuzmin N.M. Extraction of metals with acylpyrazolones. M.: Nauka. 1977. 144 p. (in Russian).

7. **Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.** Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука. 1977. 144 с.
8. **Remya O.N., Ambili Raj D.B., Reddy M.L.P.** Para-substituted 1-phenyl-3-methyl-4-aroil-5-pyrazolones as selective extractants for vanadium(V) from acidic chloride solutions. *Solv. Extract. Ion Exchange*. 2006. V. 24. N 6. P. 877-892. DOI: 10.1080/07366290600952576.
9. **Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R.** Acylpyrazolone ligands: synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications. *Coord. Chem. Rev.* 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. *Коорд. 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. *Chinese J. Inorg. Chem.* 2001. V. 17. N 4. P. 551-556. DOI: 10.1093/bioinformatics/17.6.551.
15. **de Pascali S.A., Migonl D., Monari M., Pettinari C., Marchetti F., Muscella A., Fanizzi F.P.** Synthesis, Crystal 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. **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.
17. **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. DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6216.
18. **Леснов А.Е., Павлов П.Т., Брызгалова Н.В.** Экстракция таллия(I) 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., Москвитнинова Т.Б., Сазонова Е.А.** Экстракция таллия(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.
20. **Мамаев В.П.** Об 1-алкил-3-метил-5-пиразолонах. *Журн. общей химии*. 1959. Т. 35. № 8. С. 2747-2750.
21. **Зарифянова 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.
22. **Розен А.М., Крупнов Б.В.** Прогнозирование экстракционной способности органических соединений с помощью квантово-химического расчета энергии тестовых реакций (о выборе акцептора). *Докл. РАН*. 1998. Т. 358. № 6. С. 790-793.
8. **Remya O.N., Ambili Raj D.B., Reddy M.L.P.** Para-substituted 1-phenyl-3-methyl-4-aroil-5-pyrazolones as selective extractants for vanadium(V) from acidic chloride solutions. *Solv. Extract. Ion Exchange*. 2006. V. 24. N 6. P. 877-892. DOI: 10.1080/07366290600952576.
9. **Marchetti F., Pettinari C., Pettinari 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. *Chinese J. Inorg. Chem.* 2001. V. 17. N 4. P. 551-556. DOI: 10.1093/bioinformatics/17.6.551.
15. **de Pascali S.A., Migonl D., Monari M., Pettinari C., Marchetti F., Muscella A., Fanizzi F.P.** Synthesis, Crystal 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. **Lesnov A.E., Pavlov P.T., Pustovik L.V.** 4-Aroil-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones as extraction reagents of zinc. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2001. V. 44. N 4. P. 27-30 (in Russian).
17. **Lesnov A.E., Pustovik L.V., Sarana I.A.** Extraction of metal ions by 4-benzoyl- or 4-(3-nytrobenzoyl)-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazoline-5-ones. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 9. P. 63-69 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6216.
18. **Lesnov A.E., Pavlov P.T., Bryzgalova N.V.** Extraction of thallium (I) aryl-di-(1-hexyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyrazolyl)methanes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2001. V. 44. N 3. P. 83-86 (in Russian).
19. **Lesnov A.E., Moskvitinova T.B., Sazonova E.A.** Extraction of thallium (III) 1-alkyl- and 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-ones from chloride and bromide solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2007. V. 50. N 2. P. 96-100 (in Russian).
20. **Mamaev V.P.** On 1-alkyl-3-methyl-5-pyrazolones. *Zhurn. Obshch. Khim.* 1959. V. 35. N 8, P. 2747-2750 (in Russian).
21. **Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Aristov I.V., Gryaznov P.I., Vafina S.D., Konstantinova A.V.** Petroleum sulfoxides. Report 1. determination by quantum chemical methods of the correlation dependence of the charge on the oxygen atom of the extractant and its extraction ability. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 3. P. 12-15 (in Russian).
22. **Rozen A.M., Krupnov B.V.** Prediction of the extractive power of organic compounds by quantum-chemical calculation of the energies of test reactions: a choice of the acceptor. *Dokl. Chem.* 1998. V. 358. N 4-6. P. 36-39.

Поступила в редакцию (Received) 02.04.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 26.04.2022