

ЭКСТРАКЦИЯ ПЕРХЛОРАТОВ ЦИНКА И СВИНЦА ДИАНТИПИРИЛМЕТАНАМИ И АРИЛ-ДИ-(1-ГЕКСИЛ-5-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-4-ПИРАЗОЛИЛ)МЕТАНАМИ

А.Е. Леснов

Андрей Евгеньевич Леснов

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

Кафедра экологии, Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова, ул. Петропавловская, 23, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: lesnov_ae@mail.ru

Изучена экстракционная способность производных диантипирилметана и арил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метанов на примере экстракции перхлоратов цинка и свинца в хлороформ и дихлорэтан. Цинк и свинец извлекаются из растворов с рН 4,8 и 5,8, соответственно, в виде комплекса состава $[ML_2](ClO_4)_2$, где $M = Zn^{2+}, Pb^{2+}$, L – молекула реагента. Рассчитаны эффективные константы экстракции. Максимальной экстракционной способностью обладает диантипирилметан. Заместители у метиленового атома ухудшают экстракционные свойства. В случае производных фенилдиантипирилметана наблюдается корреляция между значениями констант экстракции и σ константами Гаммета заместителей в фенильном радикале. Уменьшение экстракционной способности производных диантипирилметана при введении заместителей к метиленовому атому углерода объясняется стерическими факторами. По данным квантовохимического расчета комплекс цинка с диантипирилметаном имеет тетраэдрическое строение, а в случае замещенных реагентов, менее характерное для атомов цинка – плоское. Производные диантипирилметана проявляют максимальную экстракционную способность в растворах дихлорэтана. Для реагентов второй группы наблюдается корреляция между значениями эффективных констант экстракции цинка и свинца со значениями σ констант Гаммета заместителей в фенильном радикале. Лучшим разбавителем является хлороформ. В отличие от производных диантипирилметана, которые лучше экстрагируют свинец, производные фенил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана показали большую экстракционную способность по отношению к ионам цинка. Замена в первом положении пиразольного кольца алифатического гексильного заместителя на более электроотрицательные заместители – фенил- или 2-пиридил-, привела к ухудшению экстракционной способности. Извлечение ионов цинка и свинца фенил-ди-(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-пиразолил)метаном и фенил-ди-(5-гидрокси-3-метил-1-(2-пиридил)-4-пиразолил)метаном практически отсутствует.

Ключевые слова: экстракционная способность, производные диантипирилметана, производные дипиразолонилметана

EXTRACTION OF LEAD AND ZINC PERCHLORATES BY DIANTIPYRYLMETHANES AND ARYL-DI-(1-HEXYL-5-HYDROXY-3-METHYL-4-PYRAZOLYL)METHANES

A.E. Lesnov

Andrey E. Lesnov

Laboratory of Organic Complexing Reagents, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Akademika Koroleva st., 3, Perm, 614013, Russia

Department of Ecology, Perm State Agro-Technological University, Petropavlovskaya st., 23, Perm, 614990, Russia

E-mail: lesnov_ae@mail.ru

The extraction ability of the diantipyrylmethane and aryl-di-(1-hexyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyrazolyl)methane derivatives has been studied by the example of zinc and lead perchlorates extracted into chloroform and dichloroethane. Zinc and lead are extracted from solutions with pH 4.8 and 5.8, respectively, as a $[ML_2(ClO_4)_2]$ complex wherein $M = Zn^{2+}; Pb^{2+}$, L is the molecule of the reagent. The effective extraction constants were calculated. Diantipyrylmethane exhibits maximal extraction ability. The extraction properties are worsened by the substituents at the methylene atom. In the case of phenyldiantipyrylmethane derivatives, a correlation between the values of the extraction constants and the Hammett σ constants of the substituents in the phenyl radical is observed. A decrease in the extraction ability of diantipyrylmethane derivatives with introducing of the substituents to the methylene carbon atom is explained by steric factors. In accordance with quantum-chemical calculation, the zinc complex with diantipyrylmethane has a tetrahedral structure but in the case of substituted reagents this structure is flat and less characteristic for zinc atoms. The diantipyrylmethane derivatives exhibit maximal extraction ability in dichloroethane solutions. For reagents of the second group, a correlation between the values of the effective extraction constants of zinc and lead with the values of the Hammett σ constants of substituents in the phenyl radical is observed. Chloroform appears to be the best diluent. Unlike diantipyrylmethane derivatives which extract lead better, phenyl-di-(1-hexyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyrazolyl)methane derivatives show better extraction ability to zinc ions. Replacement of the aliphatic hexyl substituent in the first position of the pyrazole ring with more electronegative substituents, phenyl or 2-pyridyl-, leads to the worsening of extraction ability. Extraction of zinc and lead ions by phenyl-di-(5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl-4-pyrazolyl)methane and phenyl-di-(5-hydroxy-3-methyl-1-(2-pyridyl)-4-pyrazolyl)methane is practically absent.

Key words: extraction ability, diantipyrylmethane derivatives, dipyrazolonylmethane derivatives

Для цитирования:

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

For citation:

Lesnov A.E. Extraction of lead and zinc 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

ВВЕДЕНИЕ

Диантипирилметан (ДАМ) и его гомологи образуют в слабокислой среде, в основном, с жесткими по классификации Пирсона, многозарядными катионами металлов комплексы типа катионных хелатов $[M^{n+}L_m]X_n$, где L – молекула ДАМ, а X – однозарядный анион. Реагенты в этом случае выступают в роли нейтральных бидентатных лигандов, образующих восьмичленный цикл с катионом

металла. С уменьшением энергии гидратации аниона число извлекаемых в виде комплексов внедрения ионов металлов увеличивается с трех (Th, Zr, Hf) из хлоридных растворов до тридцати из перхлоратных растворов. При этом выделяются комплексы внедрения не только 3-х и 4-х зарядных катионов, таких, как Sc^{3+} , Ln^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} и др., но и 2-х зарядных – Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} и др., для которых до использования перхлоратных растворов была известна только экстракция ацидоком-

плексов [1]. Перхлорат-ион практически не образует комплексов с катионами металлов, поэтому из перхлоратных растворов экстрагируются только катионные хелаты, в которых производные ДАМ выступают в качестве нейтрального лиганда. Поскольку координация катионов металлов происходит по атомам кислорода, то прочность комплексов и экстракционная способность реагентов должна зависеть от величины электронной плотности на координационных центрах.

Создание экстракционных реагентов требует понимания зависимости экстракционной способности органических соединений от их природы и электронного строения. Количественной характеристикой экстракционной способности является константа экстракции [2]. Расчет термодинамических констант экстракции требует учета активности всех компонентов системы, что часто бывает невыполнимо, а концентрационные константы не всегда адекватно описывают процесс. Поэтому целесообразно использовать эффективные константы экстракции, определяемые по закону действующих масс с учетом коэффициентов активности в водной фазе.

Для прогнозирования экстракционной способности используются корреляции константы экстракции с различными характеристиками строения реагентов, например, электроотрицательности групп заместителей, реакционные константы этих групп – σ^* Тафта, σ^p Кабачника и т.п. [3, 4], заряды на координационных центрах [5]. Однако этот подход не всегда приводит к положительному результату, поскольку на экстракцию, помимо комплексообразования, влияют стерические факторы [6] и процессы межфазного переноса.

На примере экстракции урана (VI) из перхлоратных [7], циркония [8] и скандия [9] из нафталин-2-сульфонатных растворов показано, что значения констант экстракции катионных комплексов с производными ДАМ резко уменьшаются при замене атома водорода у центрального углеродного атома метильным радикалом. Дальнейшее увеличение длины алкильного радикала оказывает гораздо меньшее влияние на экстракцию. Эта закономерность наблюдается и в экстракционных системах без органического растворителя, расслаивающихся на две жидкие фазы в результате химического взаимодействия между компонентами водного раствора [10, 11] или высаливания [12, 13].

Близкое производным ДАМ строение имеют производные ди-(1-фенил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана ДФПМ [14, 15]. Однако они

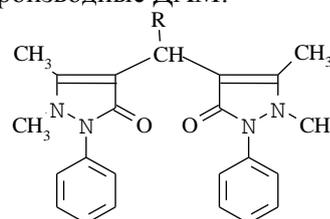
имеют существенные недостатки: низкую растворимость в малополярных растворителях, высокую растворимость в кислых и щелочных водных растворах. Представляло интерес изучить экстракционные свойства аналогичной группы реагентов, отличающихся тем, что в первом положении пиразольного кольца фенильный радикал заменен алифатическим гексильным. Интерес обусловлен тем, что наличие алкильного радикала в молекуле, как было показано на примере 1-фенил- и 1-алкил-3-метилпиразол-5-онов [16-18], приводит к улучшению экстракционных свойств за счет увеличения гидрофобности и, как следствие, к увеличению растворимости реагента и его комплексов с металлами в малополярных органических растворителях.

Представляло интерес изучить влияние строения реагентов на их экстракционную способность на примере извлечения перхлоратов цинка и свинца. Выбор указанных солей обусловлен тем, что для их водных растворов табулированы значения среднеионных коэффициентов активности (γ_{\pm}) [19], и в этом случае возможен расчет эффективных констант экстракции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

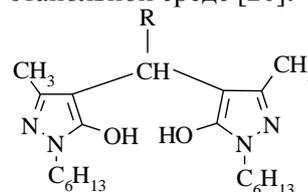
В работе представлены данные по экстракции перхлоратов цинка и свинца следующими реагентами:

а) производные ДАМ:



R = H (ДАМ), CH₃ (МДАМ), n-C₃H₇ (ПДАМ), n-C₆H₁₃ (ГДАМ), C₆H₅ (ФДАМ), 4-CH₃O-C₆H₄ (4-CH₃O-ФДАМ), 4-Br-C₆H₄ (4-Br-ФДАМ).

б) производные фенил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана (ФДГПМ), полученные конденсацией 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-она с соответствующим замещенным бензальдегида в этанольной среде [20]:



R = C₆H₅ (ФДГПМ), 4-(CH₃)₂N-C₆H₄ (4-(CH₃)₂N-ФДГПМ), 3-NO₂-C₆H₄ (3-NO₂-ФДГПМ), 4-CH₃O-C₆H₄ (4-CH₃O-ФДГПМ), 4-Br-C₆H₄ (4-Br-ФДГПМ).

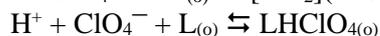
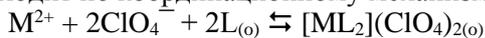
В работе использовали свежеперегнанные дихлорэтан и хлороформ. Растворы перхлоратов цинка и свинца готовили нейтрализацией хлорной кислоты избытками соответствующих карбонатов металлов и выдерживанием раствора над осадком в течение 3-5 дней. Значение рН растворов перхлоратов цинка и свинца составило 4,8 и 5,6 соответственно. Титр растворов устанавливали комплексометрически.

Экстракцию перхлоратов цинка и свинца проводили в делительных воронках 0,05 моль/л растворами реагентов в хлороформе или дихлорэтано в течение 5 мин при объемах фаз по 20 мл. Определение констант экстракции проводили при исходной концентрации перхлоратов цинка и свинца от 0,1 до 0,4 моль/л. Равновесную концентрацию металла в экстракте определяли двухфазным комплексометрическим титрованием. Для чего после разделения фаз аликвоту экстракта переносили в колбу для титрования. При определении цинка приливали ~50 мл дистиллированной воды, 3-5 мл аммиачного буферного раствора и титровали при энергичном перемешивании 0,01 моль/л раствором ЭДТА с индикатором эриохром черный до голубой окраски водного слоя. Свинец определяли методом обратного титрования. К экстракту добавляли избыток ЭДТА, ~50 мл дистиллированной воды, 3-5 мл аммиачного буферного раствора и, после тщательного перемешивания в течение 1-2 мин, титровали 0,01 моль/л раствором сульфата цинка в присутствии эриохрома черного до винно-красной окраски раствора.

Значения среднеионных коэффициентов активности перхлоратов цинка и свинца находили графической интерполяцией табличных данных [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция цинка и свинца ДАМ из перхлоратных растворов известна. Определен состав извлекаемого комплекса – $[ML_2](ClO_4)_2$, где $M = Zn^{2+}; Pb^{2+}$, L – молекула ДАМ [21]. Аналогичный состав имеют комплексы цинка и свинца, извлекаемые из перхлоратных растворов производными ФДГПМ. Однако подробно экстракция гомологами ДАМ и ФДГПМ не изучалась. Экстракция перхлоратов цинка и свинца растворами производных ДАМ и ФДГПМ в дихлорэтано или хлороформе происходит по координационному механизму:



Когда $C_{H^+} \ll C_L$ и $C_{H^+} \ll C_{M^{2+}}$, извлечением хлорной кислоты можно пренебречь и рассчитать концентрационные константы экстракции (\bar{K}_{ex}) по формуле:

$$\tilde{K}_{ex} = \frac{D}{4(C_L - 2C_K)^2 (C_M - C_K)^2},$$

где C_L – исходная концентрация реагента в экстрагенте, моль/л; C_M – исходная концентрация металла в экстракционной системе, моль/л; C_K – равновесная концентрация комплекса в экстракте, моль/л; D – коэффициент распределения элемента.

Значения эффективных констант экстракции ($\lg \bar{K}_{ex}$) можно рассчитать по формуле:

$$\bar{K}_{ex} = \frac{\tilde{K}_{ex}}{\gamma_{\pm}^3},$$

где γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности соответствующего перхлората металла.

В табл. 1-3 представлены результаты расчета эффективных констант экстракции различными реагентами.

Таблица 1

Значения $\lg \bar{K}_{ex}$ перхлоратов цинка и свинца растворами диантипирилалканов в дихлорэтано (P = 0,95)
Table 1. Values of $\lg \bar{K}_{ex}$ of zinc and lead perchlorates by solutions of diantipyrylalkanes in dichloroethane (P = 0.95)

M ²⁺	ДАМ	МДАМ	ПДАМ	ГДАМ
Zn ²⁺	4,5 ± 0,1 (n = 8)	3,1 ± 0,1 (n = 4)	2,9 ± 0,1 (n = 4)	2,99 ± 0,09 (n = 8)
Pb ²⁺	4,74 ± 0,07 (n = 8)	3,3 ± 0,3 (n = 4)	3,4 ± 0,3 (n = 4)	3,3 ± 0,3 (n = 4)

Для диантипирилалканов отсутствует корреляция между длиной алкильного радикала и экстракционной способностью. Максимальную экстракцию цинка и свинца обеспечивает ДАМ. Введение в молекулу метильного радикала резко ухудшает экстракционные свойства. Дальнейшее увеличение длины заместителя практически не влияет на экстракционную способность реагентов.

Таблица 2

Значения $\lg \bar{K}_{ex}$ перхлоратов свинца и цинка растворами производных фенилдиантипирилметана в дихлорэтано (P = 0,95; n = 4)

Table 2. The values of the $\lg \bar{K}_{ex}$ of lead and zinc perchlorates by solutions of phenyldiantipyrylmethane derivatives in dichloroethane (P = 0.95; n = 4)

M ²⁺	ФДАМ	n-Br-ФДАМ	n-CH ₃ O-ФДАМ
Zn ²⁺	2,1 ± 0,1	2,49±0,08	2,42±0,06
Pb ²⁺	4,6 ± 0,2	4,4±0,1	5,10±0,04

В случае производных ФДАМ наблюдается корреляция между значениями констант экстракции и σ константами Гаммета заместителей в фенильном радикале.

Для цинка:

$$\lg \bar{K}_{ex} = -0,947 \cdot \sigma + 2,14 \quad (r = -0,9873).$$

Для свинца:

$$\lg \bar{K}_{ex} = -1,475 \cdot \sigma + 4,69 \quad (r = -0,9782).$$

Производные ДАМ проявляют максимальную экстракционную способность в растворах дихлорэтана. При переходе к хлороформу экстракция элементов падает. Для цинка значение $\lg \bar{K}_{ex}$ при использовании раствора ДАМ в хлороформе равно $0,9 \pm 0,3$ ($P = 0,95$; $n = 3$), для свинца – $1,9 \pm 0,4$ ($P = 0,95$; $n = 3$). В случае ДАГ значение $\lg \bar{K}_{ex}$ уменьшается до $0,5 \pm 0,2$ ($P = 0,95$; $n = 3$) и $0,7 \pm 0,2$ ($P = 0,95$; $n = 3$) для цинка и свинца соответственно.

Влияние заместителей в метиленовой группе производных ДАМ может быть объяснено по результатам полуэмпирического расчета строения реагентов методом РМЗ. В случае незамещенного ДАМ комплекс с цинком имеет тетраэдрическое строение (рис. 1). Донорные атомы кислорода расположены в вершинах тетраэдра, внутри которого располагается атом цинка.

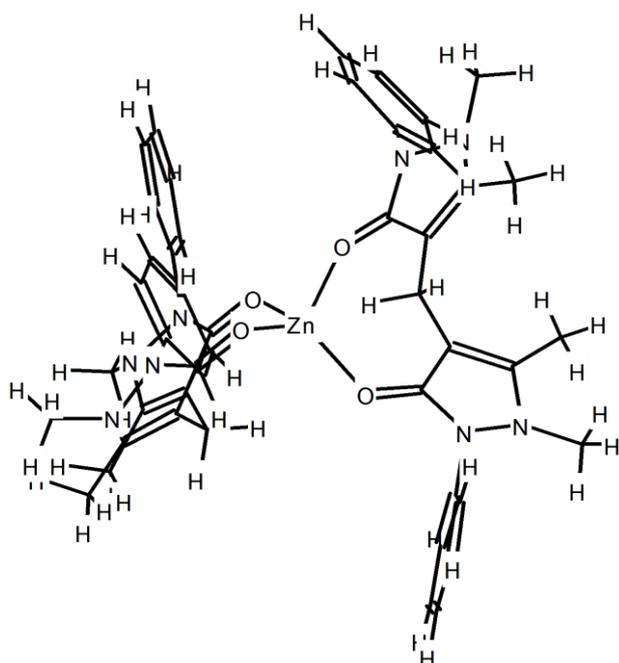


Рис. 1. Строение комплекса цинка с диантипирилметаном
Fig. 1. The structure of the complex of zinc with diantipyryl methane

Введение в молекулу ДАМ метильного радикала приводит к изменению пространственного строения образующегося комплекса (рис. 2). Комплекс из тетраэдрического превращается в плоский, менее характерный для атомов цинка. В этом случае атом комплексообразователь – цинк и атомы

кислорода – координационные центры лигандов лежат практически в одной плоскости:

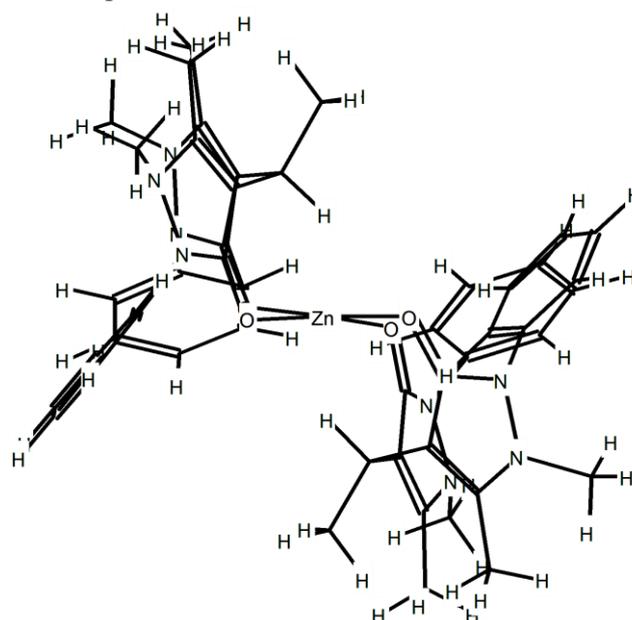


Рис. 2. Строение комплекса цинка с диантипирилэтаном
Fig. 2. The structure of the complex of zinc with diantipyryl ethane

Аналогичное, плоское строение имеет комплекс цинка с ФДАМ.

Противоположное действие растворители оказывают на экстракционные свойства производных ФДГПМ, для которых оптимальным разбавителем является хлороформ. Однако разница в экстракционной способности реагентов в растворах хлороформа и дихлорэтана незначительна. В случае экстракции перхлората цинка *p*-CH₃O-ФДГПМ значения $\lg \bar{K}_{ex}$ составили $2,5 \pm 0,2$ и $2,4 \pm 0,1$ для растворов реагента в CHCl₃ и C₂H₄Cl соответственно.

За исключением экстракции цинка *p*-(CH₃)₂N-ФДГПМ, наблюдается удовлетворительная корреляция между экстракционной способностью и значениями σ констант Гаммета заместителей в фенильном радикале (рис. 3).

Таблица 3

Значения $\lg \bar{K}_{ex}$ перхлоратов цинка и свинца растворами производных фенил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана в хлороформе ($n=5$; $P=0,95$)
Table 3. Values of $\lg \bar{K}_{ex}$ of zinc and lead perchlorates by solutions of phenyl-di-(1-hexyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyrazolyl)methane derivatives in chloroform ($n=5$; $P=0,95$)

M ²⁺	<i>m</i> -NO ₂ -ФДГПМ	<i>n</i> -CH ₃ O-ФДГПМ	<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N-ФДГПМ	<i>n</i> -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	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,1 ± 0,2

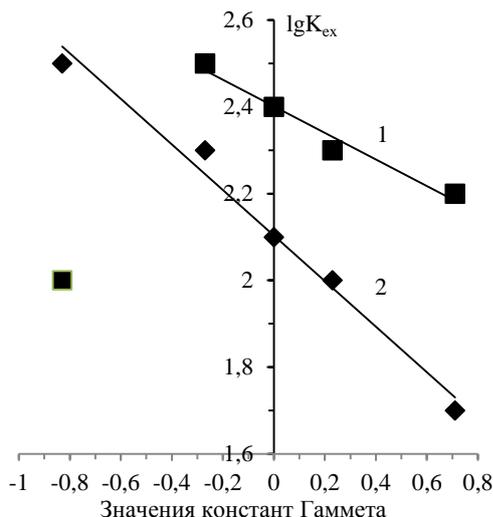


Рис. 3. Влияние заместителей на экстракционную способность производных ФДГПМ по отношению к перхлоратам цинка (1) и свинца (2)

Fig. 3. Effect of substituents on the extraction ability of FDHPM derivatives with respect to zinc (1) and lead (2) perchlorates

Для цинка (без n -(CH_3)₂N-ФДГПМ):

$$\lg \bar{K}_{ex} = -0,306 \cdot \sigma + 2,4 \quad (r = -0,9852).$$

Для свинца:

$$\lg \bar{K}_{ex} = -0,525 \cdot \sigma + 2,1 \quad (r = -0,9921).$$

Исключение из этого ряда n -(CH_3)₂N-ФДГПМ при экстракции цинка, по-видимому, связано с его легкой протонируемостью по диметиламиногруппе при значениях pH экстракции 4,8 из-за частичного перехода в протонированную форму. Протонированная диметиламино-группа обладает сильным отрицательным индукционным эффектом. По-

скольку протонирование не полное, то значение $\lg \bar{K}_{ex}$ выпадает из корреляционного ряда. Экстракция свинца осуществлялась при более высоких значениях pH (5,6) и протонирования реагента не наблюдалось.

Изучение экстракции перхлоратов цинка и свинца аналогичными реагентами, имеющими в первом положении пиразольного кольца вместо гексильного заместителя более электроотрицательные заместители – фенил- или 2-пиридил-, показало, что извлечение ионов цинка и свинца фенилди-(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-пиразолил)метаном и фенилди-(5-гидрокси-3-метил-1-(2-пиридил)-4-пиразолил)метаном практически отсутствует.

В отличие от производных ДАМ, которые лучше экстрагируют свинец, производные ФДГПМ показали большую экстракционную способность по отношению к ионам цинка.

ВЫВОДЫ

Экстракционная способность производных диантипирилметана при экстракции ионов металлов по координационному механизму в значительной степени зависит от стерических факторов. Максимальной экстракционной способностью обладает диантипирилметан. Заместители у метиленового атома ухудшают экстракционные свойства. В случае арилдиантипирилметанов и арилди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метанов наблюдается корреляция между значениями констант экстракции и σ -константами Гаммета заместителей в фенильном радикале.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Петров Б.И.** Диантипирилметаны как экстракционные реагенты. *Журн. аналит. химии*. 1983. Т. 38. № 11. С. 2051-2076.
2. **Розен А.М., Крупнов Б.В.** Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения. *Усп. химии*. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052-1079.
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. неорг. химии*. 2010. Т. 55. № 3. С. 505-510.
4. **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.
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.

REFERENCES

1. **Petrov B.I.** Diantypyrimethanes as extraction reagents. *Zhurn. Anal. Khim.* 1983. V. 38. N 11. P. 2051-2076 (in Russian).
2. **Rozen A.M., Krupnov B.V.** Dependence of the extraction ability of organic compounds on their structure. *Usp. Khimii*. 1996. V. 65. N 11. P. 1052-1079 (in Russian).
3. **Stepanova M.A., Semenov S.A., Turanov A.N.** Quantum-chemical prediction of the scandium extraction power of phosphinic acids. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 3. P. 454-459.
4. **Lesnov A.E., Pavlov P.T., Pustovik L.V.** 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).
5. **Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Aristov I.V., Gryaznov P.I., Vafina S.D., Konstantinova A.V.** Petroleum sulfoxides. Communication 1. Determination of the correlation dependence of the charge on the oxygen atom of the extractant and its extraction capacity by quantum-chemical methods. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 3. P. 12-15 (in Russian).

6. **Борисова Н.Е., Решетова М.Д.** Квантово-химическое моделирование строения диамидов 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновых кислот: корреляция экстракционной способности конформационного поведения лигандов. *Изв. акад. наук. Сер. хим.* 2015. Т. 64. № 8. С. 1882-1890.
7. **Леснов А.Е., Шестакова Г.Е., Петров Б.И., Брызгалова Н.В.** Экстракция U(VI) производными диантипирилметана из перхлоратных растворов. *Радиохимия.* 2004. Т. 46. № 1. С. 34-37.
8. **Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И.** Экстракция циркония диантипирилметаном и диантипирилгептаном в экстракционных системах различного типа. *Изв. Алтай. гос. ун-та.* 2014. № 3-1 (83). С. 177-181.
9. **Денисова С.А., Головкина А.В., Леснов А.Е.** Извлечение скандия диантипирилалканами из нафталин-2-сульфонатных растворов в экстракционных системах различного типа. *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 2. С. 115-120.
10. **Чегодаева С.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н.** Теория и практика водных расслаивающихся систем, содержащих диантипирилалканы. *Вестн. Перм. ун-та. Сер.: Химия.* 2016. № 2 (22). С. 63-78.
11. **Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А.** Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием. *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 6. С. 563-576.
12. **Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.** Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – сульфоновол – неорганическая кислота и вода – додецилсульфат натрия – неорганическая кислота. *Журн. физич. химии.* 2016. Т. 90. № 10. С. 1458-1464. DOI: 10.7868/S0044453716100319.
13. **Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.** Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты. *Вода. Химия и экология.* 2017. № 1. С. 73-79.
14. **Дегтев М.И.** Закономерности распределения хлоридных комплексов металлов с дипиразолонилалканами и их применение в аналитической химии. *Вестн. Перм. ун-та. Сер.: Химия.* 2011. № 1 (1). С. 15-29.
15. **Дегтев М.И.** Производные 1-фенил-3-метилпиразолона-5 как экстракционные реагенты ионов металлов из аммиачных, щелочных и кислых растворов. *Вестн. Перм. ун-та. Сер.: Химия.* 2012. № 1. С. 27-39.
16. **Леснов А.Е., Москвитникова Т.Б., Сазонова Е.А.** Экстракция галогенидных комплексов металлов 1-фенил- и 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-оном. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 31-35.
17. **Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Павлов П.Т.** Строение и экстракционная способность 1-алкил- и 1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-онон. *Журн. общей химии.* 2005. Т. 75. № 2. С. 326-330.
18. **Леснов А.Е., Москвитникова 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.
19. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина. М.: Химия. 1981. 488 с.
20. **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.
21. **Петров Б.И., Москвитникова Т.Б.** Экстракция ионов цинка, кадмия, свинца и марганца из перхлоратных растворов диантипирилалканами. *Журн. неорганической химии.* 1981. Т. 26. N 10. С. 2802-2807.
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).
7. **Lesnov A.E., Shestakova G.E., Petrov B.I., Bryzgalova N.V.** Extraction of U(VI) with diantipyrylmethane derivatives from perchlorate solutions. *Radiokhim.* 2004. V. 46. N 1. P. 34-37 (in Russian).
8. **Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I.** Extraction of zirconium by diantipyrylmethane and diantipyrylheptane in various types of extraction systems. *Izv. Altay. Gos. Un-ta.* 2014. N 3-1 (83). P. 177-181 (in Russian).
9. **Denisova S.A., Golovkina A.V., Lesnov A.E.** Extraction of scandium by diantipyrylalkanes from naphthalene-2-sulfonate solutions in the extraction systems of different types. *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. N 2. P. 107-112.
10. **Chegodayeva S.V., Degtev M.I., Alikina E.N.** Theory and practice of water exfoliating systems containing diantipirilalkany. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2016. Is. 2 (22). P. 63-78. (in Russian).
11. **Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A.** Phase and extraction equilibria in aqueous segregable systems with protolytic interaction. *Zhurn. Analyt. Khim.* 2015. V. 70. N 6. P. 563-576 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061934815040140.
12. **Zabolotnykh S.A., Lesnov A.E., Denisova S.A.** Phase and extraction equilibria in H₂O – Sulfolon – HCl (H₂SO₄) and H₂O – sodium dodecyl sulfate – HCl (H₂SO₄) systems. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. N 10. P. 1942-1947. DOI: 10.1134/S0036024416100319.
13. **Zabolotnykh S.A., Lesnov A.E., Denisova S.A.** Gel extraction of metal ions with diantipirilalkanes in aqueous exfoliating systems based on alkyl benzene sulfonic acids. *Voda. Khimiya Ekologiya.* 2017. N 1. P. 73-79 (in Russian).
14. **Degtev M.I.** Regularities of distribution of chloride complexes of metals with dipyrazolonylalkanes and their use in analytical chemistry. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2011. N 1 (1). P. 15-29 (in Russian).
15. **Degtev M.I.** Derivatives of 1-phenyl-3-methyl-pyrazolone-5 as extraction reagents metal ions from ammonia, alkali and acid solutions. *Vestn. Perm. Un-ta. Khimiya.* 2012. N 1 (5). P. 27-39 (in Russian).
16. **Lesnov A.E., Moskvitina T.B., Sazonova E.A.** Extraction of halide metal complexes by 1-phenyl- and 1-hexyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-one. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2003. V. 46. N 5. P. 31-35 (in Russian).
17. **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. General Chem.* 2005. V. 75. N 2. P. 298-302.
18. **Lesnov A.E., Moskvitina T.B., Sazonova E.A.** Extraction of thallium (III) 1-alkyl- and 1-phenyl-3-methylpyrazole-5-on from chloride and bromide solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 2. P. 96-100 (in Russian).
19. Handbook on Electrochemistry. Ed. A.M. Sukhotin. M.: Khimiya. 1981. 488 p. (in Russian).
20. **Lesnov A.E., Pavlov P.T., Bryzgalova N.V.** Extraction of thallium (I) by 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).
21. **Petrov B.I., Moskvitina T.B.** Extraction of zinc, cadmium, lead and manganese ions from perchlorate solutions with diantipyrylalkanes. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1981. V. 26. N 10. P. 2802-2807 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 27.03.2018
Принята к опубликованию (Accepted) 22.01.2019