

УДК 542.61 : 547.776

А.Е. Леснов, Е.А. Сазонова, Т.П. Яковлева, Б.И. Петров

**Экстракция ионов металлов
из трихлорацетатных растворов
1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онами**

1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он (ФМП) используется при получении распространенных реагентов из класса пиразолонов – 4-ацилпиразолонов [1], а также в качестве синергетической добавки при экстракции, например, при извлечении ряда жестких ионов металлов α -броммасляной кислотой [2, 3]. Хлороформный раствор ФМП предложен для извлечения иония из иодидных растворов [4].

1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-оны (АМП) с достаточно длинным алкильным заместителем, имея аналогичную структуру, должны обеспечить более эффективную экстракцию за счет большей гидрофобности и, как следствие, лучшей растворимости в малополярных органических растворителях. Кроме этого, положительный индукционный эффект алифатического радикала должен увеличить электронную плотность на атоме кислорода – координационном центре реагента, что приведет к образованию более устойчивых комплексов с ионами металлов.

Ранее 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-он (ГМП) был использован для экстракционного выделения таллия(III) и галлия из хлоридных растворов [5], а также некоторых ионов металлов из трихлорацетатных растворов [6], однако исследования по влиянию длины углеводородного радикала на экстракционные свойства АМП не проводились.

Известна способность ГМП расслаивать водные растворы хлорной или азотной кислот на две жидкие фазы [7]. Другие производные пиразолона (антипирин, тиопирин [8], диантипирилметан [9]) с трихлоруксусной кислотой (ТХУК) также образуют водные расслаивающиеся системы без органического растворителя, в которых ряд ионов металлов концентрируется в нижней, имеющей малый объем, фазе. Представляет интерес с целью расширения ассортимента подобных систем изучить жидкофазные равновесия и распределение ионов металлов в системе вода – ГМП – ТХУК.

Экспериментальная часть. 1-бутил- (БМП), 1-пентил- (ПМП), 1-гексил- (ГМП) и 1-гептил-3-метил-2-пиразолин-5-он (ГепМП) синтезировали по методике [10], очищали перегонкой в вакууме. Использовали фармакопейный хлороформ без дополнительной очистки. Водные

растворы солей металлов готовили растворением точной навески соответствующих сульфатов квалификации «хч» или «чда» в дистиллированной воде.

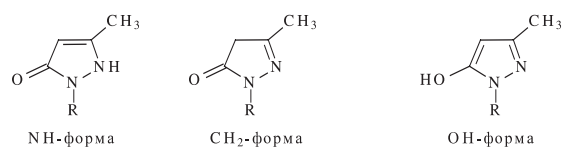
ИК-спектр и ЯМР ^1H -спектр раствора ГМП в хлороформе или дейтерохлороформе записывали на приборах UR-20 и Bruker WP80SY (80 МГц) соответственно. Квантово-химические расчеты электронного строения реагентов проводили полуэмпирическим методом PM3.

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. Распределение ионов металлов изучали комплекснометрически [11].

Распределение реагентов между хлороформом и водной фазой в зависимости от концентрации ТХУК изучали гравиметрически. Для этого 20 мл 0,1 моль/л раствора реагента в хлороформе встряхивали в делительной воронке с 20 мл водного раствора ТХУК соответствующей концентрации в течение 5 мин. Аликвотную часть рафината (10 мл) помещали во вторую делительную воронку, добавляли аммиак до pH 5–7 и дважды экстрагировали выделившееся свободное основание хлороформом в течение 5 мин, порциями по 10 мл. Экстракты объединяли, выпаривали и доводили до постоянной массы при 100–105°C.

Изотерму растворимости тройной системы вода – ГМП – ТХУК строили при 293К. Границы областей расслаивания определяли методом изотермического титрования [12], фазовые переходы регистрировали визуально. Предельную ноду, бинадальную кривую и ноды области расслаивания определяли методом сечений [13] в сочетании с рефрактометрией. Показатель преломления жидкостей измеряли на рефрактометре УРЛ-1.

Результаты и их обсуждение. Для 1,3-замещенных пиразолин-5-онов возможны три таутомерные формы:



По данным ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии ГМП в растворе хлороформа существует в CH_2 - и OH -формах. Об этом свидетельствуют полосы поглощения при 3280 и 1660 см^{-1} в ИК-спектре, соответствующие гидроксильной и карбонильной группам. В ЯМР ^1H -спектре наблюдаются сигналы протонов OH -группы с химическим сдвигом $12,12$ м.д и протонов CH_2 -группы 2-пиразолинового цикла с химическим сдвигом $3,15$ м.д.

Согласно квантово-химическому расчету молекул ГМП и ФМП, теплоты образования (ΔH_f) таутомеров уменьшаются в ряду NH -форма $>$ OH -форма $>>$ CH_2 -форма (табл.), т.е. более устойчивой формой должен быть таутомер CH_2 . Однако в хлороформном растворе существует два таутомера: OH и CH_2 . По-видимому, следует предположить наличие межмолекулярной водородной связи между этими формами. Увеличение длины алкильного радикала в первом положении пиразолинового кольца практически не сказывается на значении электронной плотности (q) на атоме кислорода. Таким образом, учитывая близкое электронное строение ФМП и АМП, следует предположить и большое сходство во взаимодействии с ионами металлов. Координация ионов металлов должна происходить по атому с максимальным отрицательным зарядом, каким является карбонильный атом кислорода CH_2 -формы. Наличие фенильного радикала вызывает уменьшение электронной плотности на координационном центре с $-0,316$ у АМП до $-0,310$ у ФМП, что должно привести к уменьшению устойчивости образующихся комплексов.

Результаты расчетов электронного строения и гидрофобности различных таутомерных форм реагентов.

Реагент (таутомер)	ΔH_f , кДж/моль	q		LgP
		O	N ²	
БМП (CH_2)	-122,94	-0,316	-0,086	0,74
АМП (CH_2)	-145,63	-0,316	-0,086	1,15
ГМП (CH_2)	-168,35	-0,316	-0,086	1,57
ГМП (OH)	-138,76	-0,205	-0,245	2,95
ГМП (NH)	-132,40	-0,329	0,049	-
ГепМП (CH_2)	-191,07	-0,316	-0,086	1,99
ФМП (CH_2)	84,50	-0,310	-0,094	1,16
ФМП (OH)	109,60	-0,202	-0,252	2,54
ФМП (NH)	114,89	-0,323	0,041	0,71

Различия в экстракционном поведении АМП будут вызываться гидрофобностью их самих и образующихся комплексов с ионами металлов. Для оценки гидрофобности можно использовать коэффициенты распределения молекул между органической и водной фазами. Наибольшее число значений логарифма коэффициента распределения (lgP) в литературе приведено для системы октанол-вода. К настоящему времени предложено несколько вариантов приближенных методов расчета значений lgP по структурным фрагментам органических молекул, например, [14]. Нами использована программа, входящая в пакет «Chemkffice 2000». Результаты представлены в таблице. Увеличение длины алкильного заместителя увеличивает гидрофобность молекулы, что должно улучшить экстракционные свойства. По своей гидрофобности ФМП примерно соответствует АМП.

Изучено распределение АМП между водой и хлороформом при различных концентрациях ТХУК в водной фазе. На рисунке 1 представлена зависимость коэффициента распределения (K) от концентрации ТХУК. Как видно из рисунка, значение K резко падает с увеличением кислотности.

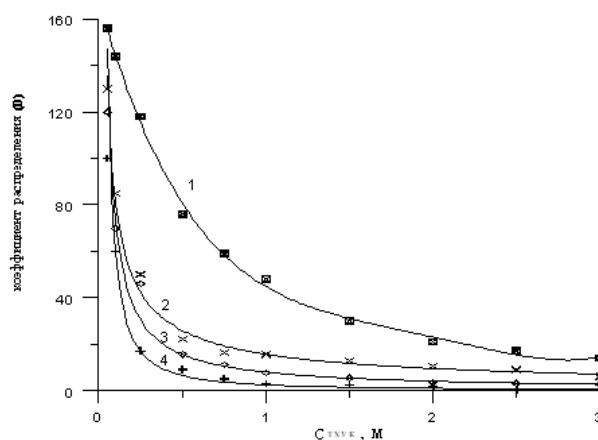


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (K) ГепМП (1), ГМП (2), ПМП (3) и БМП (4) от кислотности водной фазы

Как показали исследования по экстракции ТХУК растворами АМП в хлороформе, начиная с $0,5$ моль/л концентрации кислоты в водной фазе, в органической фазе реагенты практически полностью протонированы. При более высокой концентрации кислоты наблюдается ее сверхстехиометрическая экстракция.

На рисунке 2 представлены данные по экстракции ряда элементов из растворов трихлорацетата натрия раствором ГМП в хлоро-

форме в зависимости от кислотности водной фазы. Следует отметить высокую степень извлечения ртути (II). При низкой кислотности водной фазы извлечение циркония и гафния осложняется образованием осадков и расслоением экстракта. Уменьшение степени извлечения элементов с увеличением кислотности обусловлено конкуренцией протона за реагент, в результате которой преимущественно извлекается трихлоруксусная кислота. На наличие конкурирующей реакции извлечения кислоты указывает и увеличение равновесного pH по сравнению с исходным.

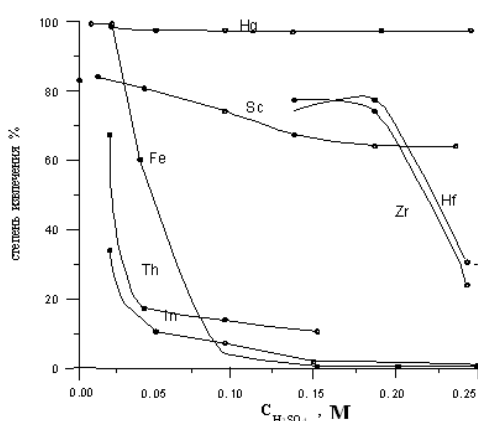


Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения (%) 0,01 моль/л Me^{n+} 0,1 моль/л ГМП в хлороформе из 0,5 моль/л раствора CCl_3COONa

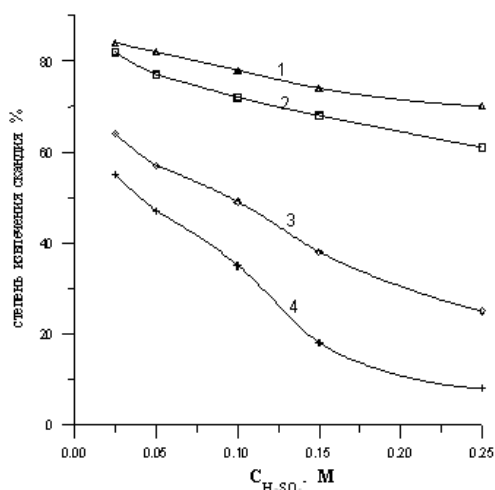


Рис. 3. Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения (%) 0,01 моль/л скандия 0,1 моль/л АМП в хлороформе из 0,5 моль/л раствора CCl_3COONa (1 - ГепМП; 2 - ГМП; 3 - ПМП; 4 - БМП)

На примере экстракции скандия изучено влияние длины алифатического заместителя на экстракционные свойства реагентов. Полученные результаты представлены на рисунке 3. Максимальной эффективностью обладает ГепМП.

На рисунке 4 представлена изотерма растворимости тройной системы: вода-ГМП-ТХУК. На концентрационном треугольнике расположены следующие поля: I - гомогенных растворов; II - область жидкого двухфазного равновесия; III - трехфазного монотектического равновесия кристаллов ГМП с двумя жидкими фазами; IV - кристаллизации ГМП; V - кристаллизации ТХУК. Ноды расходятся в сторону двойной системы ГМП-ТХУК, что свидетельствует о химическом взаимодействии между этими компонентами.

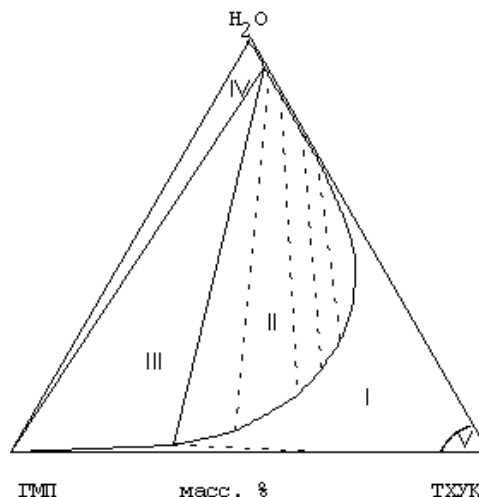


Рис. 4. Изотерма растворимости системы вода-ТХУК-ГМП (I-V см. текст)

Оптимальными количествами компонентов (n), обеспечивающими расслоение и объем нижней фазы (Г1 мл), достаточный для практических целей, являются 0,002 моль ГМП и 0,002-0,006 моль ТХУК в общем объеме системы 10 мл. Область расслаивания сохраняется при введении неорганических кислот, например, до 5 моль/л по HCl. С увеличением кислотности вязкость экстракта уменьшается, объем увеличивается незначительно.

На рисунке 5 представлены результаты изучения экстракции элементов в расслаивающейся системе вода-ГМП-ТХУК в зависимости от концентрации серной кислоты. В отличие от традиционной системы с хлороформом степень извлечения элементов в системе с единствен-

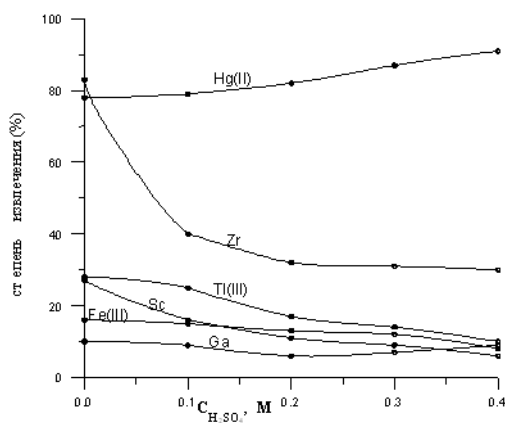


Рис. 5. Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения (%) 0,01 моль/л Me^{n+} в системе вода-ГМП-ТХУК ($n_{ГМП} = 0,002$ моль; $n_{ТХУК} = 0,006$ моль; $V_{общий} = 10$ мл)

ным жидким компонентом – водой – несколько ниже. Однако можно добиться количественного извлечения ртути (II) повторной экстракцией. Характер кривых извлечения элементов свидетельствует о подобии химии процесса экстракции как в традиционных, так и новых экстракционных системах без органического растворителя.

Повышения степени извлечения элементов в системе вода-ГМП-ТХУК можно добиться за счет увеличения pH до 1,5–2,5. Это требование можно выполнить, изменив соотношение компонентов [ГМП] : [ТХУК] с 1:3, как представлено на рисунке 5, до 1:1 – 1:1,5. Расширить перечень извлекаемых элементов можно за счет введения в систему дополнительных анионных лигандов, например, иодид-, тиоцианат ионов.

Следует отметить, что ФМП не расслаивает водные растворы ТХУК на две жидкие фазы.

Литература

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракция металлов ацилпиразолонами. М., 1977.
2. Пятницкий И.В., Симоненко В.И. Влияние некоторых производных пиразолона на экстракцию циркония и гафния λ -броммасляной кислотой // Украинский химический журнал. 1976. Т. 42. №11.
3. Пятницкий И.В., Симоненко В.И. Влияние некоторых органических оснований на экстракцию титана и циркония λ -броммасляной кислотой // Украинский химический журнал. 1977. Т. 43. №2.
4. А.с. 1428701 СССР. Способ выделения индия из кислых иодидных растворов / Б.И. Петров, Т.Б. Москвитина, А.Е. Леснов, П.Т. Павлов // Б.И. 1988. №37.
5. А.с. 1435540 СССР. Способ отделения таллия и галлия от индия / Б.И. Петров, Т.Б. Москвитина, П.Т. Павлов, А.Е. Леснов // Б.И. 1988. №41.
6. Москвитина Т.Б., Петров Б.И., Леснов А.Е., Павлов П.Т., Пурецкая Е.Р. Экстракция ионов металлов из трихлорацетатных растворов 1-гексил-3-метилпиразол-5-оном и его конденсированным производным // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. №11.
7. Москвитина Т.Б., Леснов А.Е., Яковлева Т.П., Петров Б.И. Межфазное распределение ионов циркония и гафния в системе вода-минеральная кислота-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-он // Журнал общей химии. 1997. Т. 42. №7.
8. Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. Фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах с антипирином (тиопирином) и трихлоруксусной кислотой // Журнал общей химии. 1991. Т. 61. №5.
9. Яковлева Т.П., Петров Б.И., Гордеева Н.П. Взаимодействие диантипирилметанов с хлоруксусной кислотой в водных средах // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь, 1988.
10. Мамаев В.П. Об 1-алкил-3-метил-5-пиразолонах // Журнал общей химии. 1959. Т. 35. №8.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970.
12. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М., 1976.
13. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.П. Метод сечений. Применение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов, 1969.
14. Голованов И.Б., Цыганкова И.Г. Корреляционное соотношение структура-свойство. III. Коэффициент распределения молекул органических соединений различных классов в системе октанол-вода // Журнал общей химии. 2000. Т. 70. №2.