

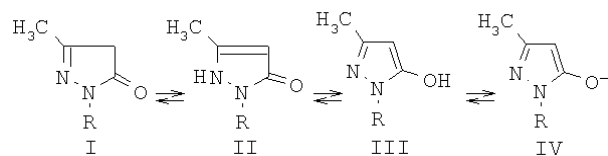
А.Е. Леснов, Е.А. Сазонова,
Б.И. Петров, Т.Б. Москвитина

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

На основе 1-фенил- и 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-она (ФМП и ГМП соответственно) получены разнообразные экстракционные реагенты: ацилпиразолоны [1, 2], дипиразолонилметаны [3, 4] и ряд других.

Важной структурной особенностью пиразолонов является их склонность к таутомерии [5]. Наряду с экспериментальными исследованиями выполнены квантово-химические расчеты их электронного строения, таутомерии, кислотно-основных свойств [6, 7]. В последнее время появились новые расчетные полуэмпирические методы, позволяющие прогнозировать свойства соединений с большим числом электронных орбиталей, что делает актуальным продолжение исследований влияния природы заместителей на строение и свойства реагентов в ряду пиразолонов.

Благодаря возможности таутомерии 1,3-замещенные пиразол-5-она обладают амфотерными свойствами:



R = C₄H₉ - (БМП); C₃H₁₁ - (ПМП); C₆H₁₃ - (ГМП); C₇H₁₅ - (ГепМП); C₆H₅ - (ФМП).

Гидрокси-формы пиразол-5-онов (таутомер (III)) способны экстрагировать элементы по катионообменному механизму, замещая протон гидрокси-группы на катион металла. С учетом слабокислого характера реагентов, ионы металлов извлекаются по этому механизму только из щелочных водных растворов. В этих условиях гидролиз ионов металлов предотвращает перевод последних в комплексные соединения, что обеспечивает, например, использование аммиачных растворов.

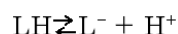
Представляло интерес изучить экстракцию ионов металлов по катионообменному механизму из аммиачных растворов и оценить влияние замены фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца алифатическим радикалом на экстракционные свойства соединений.

Квантово-химический расчет электронного строения производных пиразол-5-она проводили полуэмпирическим методом MNDO-PM3 по программе МОРАС пакета ChemOffice 2000 Pro.

В предыдущей работе [8], исходя из значений энтальпий образования таутомеров, показано, что наиболее устойчивыми являются таутомеры (I) и (III), которые реально существуют в растворе хлороформа. Наличие таутомерного равновесия между ними подтверждено методами ИК и ПМР-спектроскопии.

Из структурных характеристик изученных молекул следует отметить следующее. Атомы гетероциклического кольца, а также атомы углерода СН₂-групп заместителей и первый атом углерода фенила ФМП лежат практически в одной плоскости. Группа ОН в таутомере (III) отклонена от плоскости кольца примерно на 16° и ориентирована в сторону протона при атоме С⁴. Плоскость фенильного радикала в ФМП развернута под углом 39,2° по отношению к плоскости гетероцикла.

Депротонирование пиразолонов приводит к аниону (IV). При этом первый атом углерода алкильного заместителя в первом положении пиразольного кольца выходит из плоскости гетероцикла на 36°. В случае фенильного радикала - на 22,2°. Угол между плоскостями гетероцикла и бензольного кольца уменьшается до 15,8°. Энергии депротонизации, вычисленные для реакции:



по уравнению [9]:

$$E_{\text{депрот}} = \Delta H_f(\text{L}^-) + \Delta H_f(\text{H}^+) - \Delta H_f(\text{LH}),$$

где $\Delta H_f(\text{L}^-)$ - энтальпия образования аниона (табл.);

$\Delta H_f(\text{H}^+)$ - энергия ионизации атома водорода (1480 кДж/моль);

$\Delta H_f(\text{LH})$ - энтальпия образования нейтральной молекулы (табл.). Максимальной кислотностью обладает ФМП. Длина углеводородного радикала алкилпиразолонов практически не влияет на кислотные свойства соединений.

Изучено распределение алкилпиразолонов между водой и хлороформом при различных концентрациях аммиака в экстракционной системе. На рисунке 1 представлена зависимость коэффициента распределения от кон-

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

Соединение	$\Delta H_f(LH)$, кДж/моль	$\Delta H_f(L^-)$, кДж/моль	$E_{депрот.}$, кДж/моль
БМП	-93,34	-236,98	1336,36
ПМП	-116,06	-260,16	1335,9
ГМП	-138,74	-283,13	1335,61
ГепМП	-161,50	-306,06	1335,44
ФМП	109,62	-60,50	1309,88

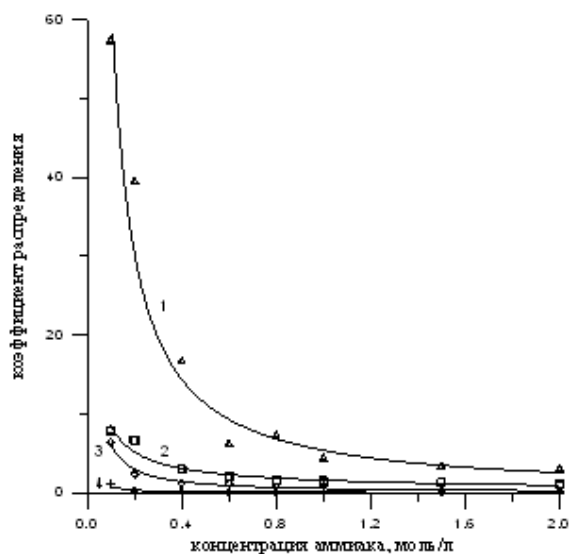


Рис. 1. Распределение ГепМП (1), ГМП (2), ПМП (3) и БМП (4) между водой и хлороформом в зависимости от концентрации аммиака в воде

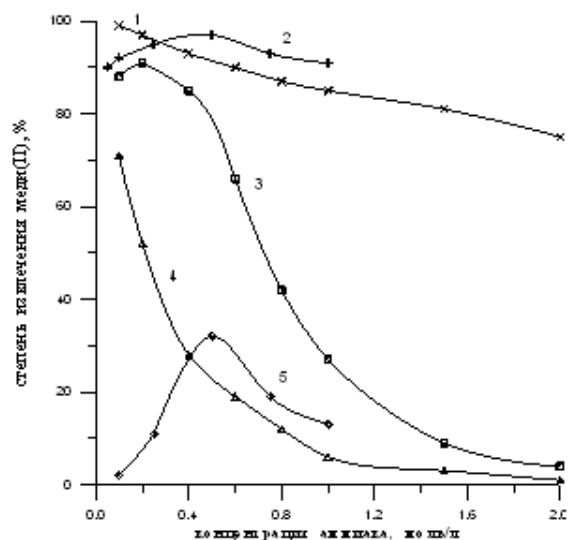


Рис. 2. Экстракция 0,01 моль/л меди(II) из растворов аммиака 0,1 моль/л растворами ГепМП (1), ГМП (2), ПМП (3), БМП (4) и ФМП (5) в хлороформе

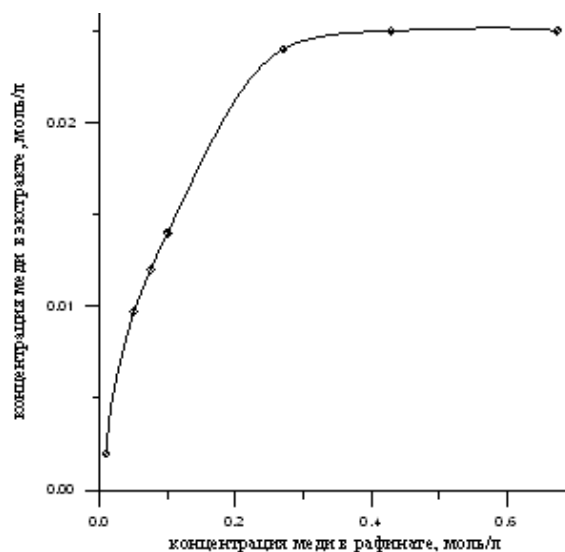
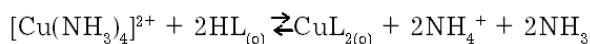


Рис. 3. Изотерма экстракции Cu(II) 0,05 моль/л раствором ГепМП в $CHCl_3$

центрации аммиака. Как видно из рисунка, значение коэффициента распределения (D) резко падает с увеличением щелочности водной фазы. Обращают на себя внимание значительно более высокие значения D в случае ГепМП.

Изучение экстракции ионов металлов, образующих аммиакаты, 0,1 моль/л растворами ГМП и ФМП в $CHCl_3$ показало, что в заметной степени извлекаются только медь(II) (рис. 2) и серебро (на 45% в случае ГМП и 8% в случае ФМП при концентрации аммиака 0,1 моль/л). Никель не экстрагируется обоими реагентами. Экстракция цинка, кадмия и палладия(II) наблюдается только в случае использования ГМП, но она не превышает 5%. С катионообменным механизмом экстракции согласуется состав экстрагируемого комплекса меди(II), определенный методом изолярических серий и сдвига равновесия. Соотношение $[Cu(II)] : [ГМП] = 1:2$. Соответствующее уравнение реакции экстракции имеет вид:



На рисунке 2 представлены результаты изучения экстракции меди(II) из аммиачных ра-

створов различными пиразолонами. ГепМП и ГМП обладают близкими экстракционными свойствами. Их эффективность существенно превосходит ФМП.

Состав комплекса меди(II) с ГепМП определен методами сдвига равновесия, насыщения и химическим анализом препаративно выделенного комплекса. Все методы подтвердили соотношение $[Cu(II)] : [L] = 1:2$. Аммиак, по данным химического анализа, в состав комплекса не входит.

Изотерма экстракции меди(II) 0,05 моль/л раствором ГепМП в хлороформе представле-

на на рисунке 3. При больших концентрациях меди(II) в водной фазе происходит насыщение экстракта металлом, которое подтверждает стехиометрию комплекса.

Несмотря на то, что в случае кислых экстракционных реагентов введение более электроотрицательных заместителей приводит к увеличению силы кислоты, повышая экстракционную способность, в данном случае наблюдается обратная зависимость. Это свидетельствует о решающем влиянии геометрической характеристики введенного радикала на экстракционную способность [10].

Литература

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракция металлов ацилпиразолонами. М., 1977.
2. Леснов А.Е. Павлов П.Т. Пустовик Л.В. 4-Арил-1-гексил-3-метил-2- пиразолин-5-оны как экстракционные реагенты цинка // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. №4.
3. А.с. 805611 СССР. R-бис-(1-фенил-3-метилпиразолон-5-ил)метаны как экстракционные реагенты / В.П. Живописцев, М.И. Дегтев, В.С. Саврасова, М.А. Хорькова, Л.И. Ускова // Б.И. 1982. №3.
4. А.с. 1781219 СССР. Арил-ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил) метаны как экстракционные реагенты на таллий(I) / А.Е. Леснов, П.Т. Павлов, Б. И. Петров, Г.А. Гартман // Б.И. 1992. №46.
5. Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфилда. М., 1961. Т. 5.
6. Чмутова Г.А., Аминова Р.М., Леушева С.В. Квантово-химическое исследование структуры и реакционной способности пиразол-5-онов и их тио- и селеноаналогов. I. Неэмпирические и полуэмпирические расчеты структуры некоторых 1,3- и 1,4-замещенных 2-пиразолин-5-онов // Журн. общей химии. 1996. Т. 66. №8.
7. Дегтев М.И., Морозова Т.Л., Смирнов Ю.И. Экстракционная способность 3-метил-1-фенилпиразол-5-она и его производных - ди-(5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-ил)алканов // Журн. общей химии. 1998. Т. 68. №5.
8. Леснов А.Е., Сазонова Е.А., Яковлева Т.П., Петров Б.И. Экстракция ионов металлов из трихлорацетатных растворов 1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онами // Известия АлтГУ. 2002. Т. 3.
9. Чмутова Г.А., Курбангалиева А.Р., Кузнецова Л.С., Мовчан А.И. Квантово-химическое исследование структуры и реакционной способности пиразол-5-онов и их тио- и селеноаналогов. III. Полуэмпирические расчеты строения и кислотно-основных свойств 1-метил-2-пиразолин-5-она, -тиона и -селенона // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. №8.
10. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М., 1984.