

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Au^{3+} ОТ ИОНОВ Pd^{2+} И Pt^{2+}
ИЗ КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ α,α' -ДИ-(1,3,5-ТРИМЕТИЛПИРАЗОЛ-4-
ИЛ)ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 IX 2006

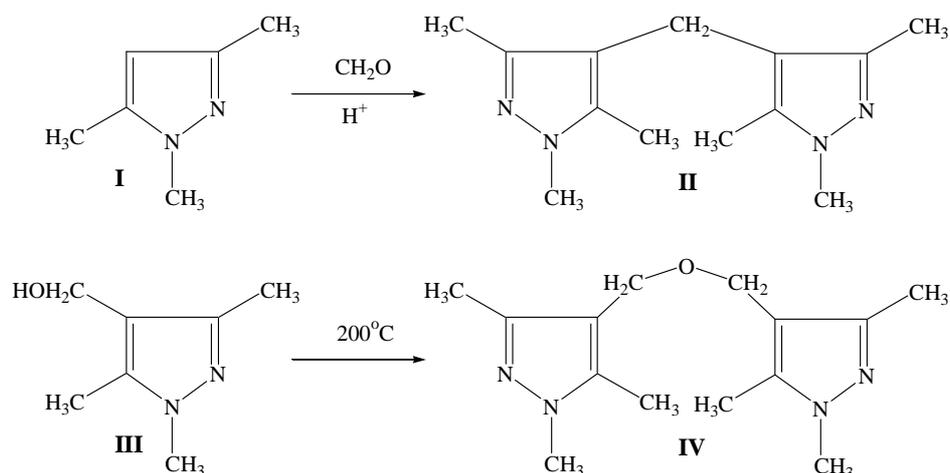
Показана возможность селективного разделения ионов Au^{3+} от ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} из кислотных растворов α,α' -ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)диметилловым эфиром.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Как известно, пиразольное кольцо является хорошим лигандом для образования координационных соединений с солями Ag^{1+} , Au^{3+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} [1,2]. Комплексообразование происходит за счет азота пиразольного кольца, на котором сосредоточен отрицательный π -электронный заряд. Характер образующихся соединений наряду с природой катиона зависит от наличия и характера заместителей в пиразольном кольце. Это дало нам возможность селективного извлечения золота и металлов платиновой группы из солянокислых растворов, содержащих одновременно Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} [3].

Дальнейшее модифицирование молекулы пиразола позволило нам осуществить селективное разделение ионов Au^{3+} от ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} из кислых растворов.

Взаимодействием 1,3,5-триметилпиразола (I) с формальдегидом был получен лиганд II, нагреванием 4-оксиметил-1,3,5-триметилпиразола (III) при $200^{\circ}C$ – лиганд IV.



Установлено, что лиганд II не пригоден для желаемой цели, т.к. образует комплекс как с Au^{3+} , так и с Pd^{2+} и Pt^{2+} . В отличие от этого лиганд IV координируется только с Au^{3+} . Концентрация ионов Au^{3+} в водной среде через 10 мин снижается, а концентрация ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} остается без изменений.

Таким образом, варьированием заместителей в молекуле пиразола нами получен лиганд IV для селективного разделения ионов Au^{3+} от ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} в кислых растворах.

Комплексные соединения состава $\text{L}[\text{AuCl}_3]$ представляют собой порошки бурого цвета, стабильные на воздухе.

Данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы комплексов приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические свойства, элементный анализ и колебательные частоты в ИК спектрах комплексных соединений II и IV состава $\text{L}[\text{AuCl}_3]$

L лиганд	Цвет комп- лекса	Т. плав., °C	Содержание N, %		ν, cm^{-1} (кольцо)	
			найдено	вычислено	в лиг.	в комп.
соединение II	бурый	180-185	10,13	10,45	1530	1550
соединение IV	бурый	160-165	9,73	9,90	1530	1555

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "Specord 75-IR" в тонком слое и в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе "Varian Mercury-300" в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. В работе использован 1,3,5-диметил-4-оксиметилпиразол (III), полученный по методике [4].

Растворы для опытов готовились упариванием исходных растворов соляной и азотной кислот, а затем многократным упариванием концентрированной соляной кислоты. Контроль металла в водной фазе после добавления лигандов I

и III проводился атомно-адсорбционным методом [5]. Измерения проводились на спектрометре “Спектр-1” (ААС-1, РДР “Карл Уейсе”). Исходная концентрация Au^{3+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} составляла 50 мг/мл.

Ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)метан (II). В смесь 11 г (0,1 моля) 1,3,5-триметилпиразола (I), 3,5 г параформа и 25 мл дихлорэтана при 50-60 °С пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 2 ч и кипятили реакционную массу 5 ч. Затем добавляли 25 мл разбавленной соляной кислоты, смесь охлаждали и отделяли водный слой. Водный слой нейтрализовывали поташом, экстрагировали хлороформом и разгоняли. Получили 9,8 г (84,4%) ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)-метана, т. кип. 197-199°C (1 мм рт ст), т.пл. 66-67°C (из петролейного эфира). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1530 (кольцо). Найдено, %: N 24,28. $C_{13}H_{20}N_4$. Вычислено, %: N 24,15. Спектр ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 2,08 с (6H, 3- CH_3), 2,17 с (6H, 5- CH_3), 3,64 с (6H, NCH_3), 3,25 с (2H, CH_2).

α,α' -Ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)диметиловый эфир (IV). Из 14 г (0,1 моля) пиразолилкарбинола (III) перегонкой в вакууме при 200°C получено соединение IV. Выход 10,6 г (82%), т.кип. 165-166°C/1 мм рт ст, т.пл. 60-62°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1530 (кольцо). Найдено, %: N 21,30. $C_{14}H_{22}N_4O$. Вычислено, %: N 21,37. Спектр ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 2,06 с (6H, 3- CH_3), 2,15 с (6H, 5- CH_3), 3,64 с (6H, NCH_3), 4,14 с (4H, OCH_2).

**ԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻՑ Au^{3+} -ԻՈՆՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ
 Pd^{2+} - ԵՎ Pt^{2+} -ԻՈՆՆԵՐԻՑ α,α' -ՂԻ-(1,3,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ ՊԻՐԱՉՈՒԼ-4-ԻԼ)
ԴԻՄԵԹԻԼ ԵԹԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ**

Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պիրազոլային օղակի մոդիֆիկացիան հնարավորություն է տալիս թթվային միջավայրից Au^{3+} -իոնները ընտրողաբար անջատել Pd^{2+} - և Pt^{2+} -իոններից: Այդ նպատակով սինթեզվել են α,α' -ղի-(1,3,5-տրիմեթիլպիրազոլ-4-իլ)մեթանը և ղի-(1,3,5-տրիմեթիլպիրազոլ-4-իլ) դիմեթիլ եթերը: Ի տարբերություն առաջին միացության՝ երկրորդ միացությունը ցուցաբերել է ընտրողականություն Au^{3+} -իոնների նկատմամբ:

**THE SELECTIVE SEPARATION OF Au^{3+} - IONS FROM Pd^{2+} - AND Pt^{2+} -IONS
FROM ACIDIC SOLUTIONS WITH THE HELP OF
 α,α' -DI-(1,3,5-TRIMETHYLPYRAZOLE-4-YL) DIMETHYLETHER**

G. V. HASRATYAN

It is shown that the modification of pyrazole ring allows selectively to separate Au^{3+} -ions of acidic medium from Pd^{2+} - and Pt^{2+} -ions. Therefore di(1,3,5-trimethylpyrazole-4-yl)methane and α,α' -di(1,3,5-trimethylpyrazole-4-yl)dimethylether were synthesized. Unlike the first compound the second one displays selectivity in reference to Au^{3+} -ions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Пронин В.А., Угольцева М.В., Шастина З.Н., Волков А.Н., Серая В.И.* // ЖНХ, 1974, т. 19, вып 3, с. 800.
- [2] *Пронин В.А., Угольцева М.В., Шастина З.Н., Волков А.Н., Соколянская Л.В.* // ЖНХ, 1976, т. 31, вып 9, с. 1767.
- [3] *Асратян Г.В.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 62.
- [4] *Аттарян О.С., Геворкян А.А., Антаносян С.К., Мартиросян С.С., Паносян Г.А., Мацюян С.Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 9, с. 1575.
- [5] *Аполицкий В.И., Галинова А.П., Кудрявина А.К., Латышева Ю.П., Пронин В.А.* // Журнал прикладной спектроскопии, 1972, т. 17, с. 759.