

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61:546.98:547.772:547.279.1

ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
4-[(ГЕКСИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]-3,5-ДИМЕТИЛ-
1-ФЕНИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛОМ

© 2019 г. Г. Р. Анпилогова^а, *, Л. А. Баева^а, Р. М. Нугуманов^а, А. А. Фатыхов^а, Ю. И. Муринов^а

^аУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
пр-т Октября, 69, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: sulfur@anrb.ru

Поступила в редакцию 22.05.2019 г.

После доработки 18.06.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Изучена экстракция палладия(II) из солянокислых растворов новым комплексобразующим реагентом — 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразолом (разбавители — толуол, хлороформ). Показано, что реагент с высокой эффективностью извлекает палладий(II) из 0.1–(5–6) М растворов HCl. Установлено, что палладий(II) извлекается из растворов 1 М HCl непротонированной формой реагента по координационному механизму с образованием экстрагируемого соединения $[PdCl_2 \cdot L]_n$ ($n > 2$). Методом спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C определен способ координации реагента к ионам металла через атомы азота N(2) и тиоэфирной серы. В области температур 10–40°C экстракция палладия(II) из 1 М раствора HCl является эндотермическим процессом. Количественная рекстракция палладия(II) осуществляется солянокислым раствором тиомочевины. Реагент (разбавитель — толуол) может быть предложен для концентрирования палладия(II) из солянокислых растворов и селективного отделения его от платины(IV), меди(II), никеля(II), железа(III) и алюминия(III).

Ключевые слова: 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол, экстракция, палладий(II), хлористоводородная кислота

DOI: 10.31857/S0044457X2001002X

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные экстрагенты диалкилсульфиды нашли применение в аффинажном производстве металлов платиновой группы (МПП) для селективного отделения палладия(II) от других платиновых и сопутствующих благородных металлов экстракцией из солянокислых растворов переработки концентратов МПП [1]. Основным недостатком диалкилсульфидов является низкая скорость экстракции палладия(II) [2, 3].

В работе [4] представлен критический обзор промышленных и синтезированных в последнее десятилетие экстрагентов, предложенных для селективного извлечения палладия(II) из солянокислых растворов выщелачивания вторичного сырья (отработанные промышленные и автомобильные катализаторы). Автор отмечает актуальность целенаправленного синтеза новых высокоэффективных и селективных экстрагентов для извлечения палладия(II) из подобных растворов, существенно отличающихся от растворов переработки концентратов МПП составом и более низким содержанием МПП. Для селективного извле-

чения малых концентраций палладия(II) весьма перспективен ряд новых экстрагентов с тиоэфирными группами: пинцерные лиганды SCS-типа 1,3-бис[2-(октилтио)пропан-2-ил]бензол и 1,3-бис[(октилтио)метил]бензол [5]; функционализированные по верхнему ободу алкилтиометильными группами каликс[*n*]арены ($n = 4, 6$) [3]; некоторые из функционализированных алифатическими тиоэфирными группами N,N-диалкилзамещенные моноамиды и N,N,N',N'-тетраалкилзамещенные диамины [4, 6, 7]. Полидентатные каликс[*n*]арентииоэфиры и экстрагенты пинцерного типа значительно эффективнее и быстрее извлекают палладий(II), чем диалкилсульфиды [3, 5].

По сравнению с диалкилсульфидами экстрагенты класса аминотульфидов характеризуются более высокой эффективностью извлечения палладия(II) из солянокислых растворов вследствие различия в стехиометрии экстракции. Достаточно высокая скорость экстракции ионов данного металла аминотульфидами обусловлена быстрым межфазным переносом анионных хлорокомплексов палладия(II) в органическую фазу протони-

рованной формой экстрагента [2, 8–10]. Селективность по палладии(II) относительно платины(IV), иридия(IV) и родия(III) аминотульфидов с алифатическими или алициклическими (пиперидиновыми) аминотульфидными группами невысока [2, 11]. Значительно селективнее извлекают палладий(II) аминотульфиды со слабоосновными N-содержащими ароматическими гетероциклами, такие как 2-додецилтиометилпиридин [8], 1,2-бис[(5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио]этан [9] и 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиразол [10].

Ранее нами было показано, что 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиразол (хлороформ) быстро (5–20 мин) и с высокой эффективностью экстрагирует палладий(II) из 0.1–4 М растворов HCl и характеризуется хорошей селективностью по палладии(II) относительно платины(IV) [10]. Однако при применении алифатического и ароматического разбавителей, обычно используемых в экстракционной технологии [12], экстракция палладия(II) данным реагентом сопровождается образованием третьей фазы, что может ограничить область применения реагента. В связи с этим представляет интерес изучение экстракционных свойств синтезированного нами нового соединения 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразола, содержащего ароматический заместитель в пиразольном кольце и позволяющего использовать в качестве разбавителя толуол при экстракции палладия(II).

Настоящая работа посвящена изучению экстракции палладия(II) из солянокислых растворов 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразолом (толуол, хлороформ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие растворители: толуол “ч. д. а.”, хлороформ и гексан “х. ч.”. Для приготовления водных растворов солей металлов использовали K_2PdCl_4 , полученный согласно [13] из $PdCl_2$ “ч.”; $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ “ч.”; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ “ч. д. а.”; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и HCl “х. ч.”; для растворов реэкстрагента — тиомочевину “ч. д. а.”.

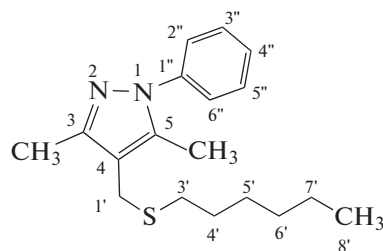
Концентрацию палладия(II) и платины(IV) в солянокислых растворах определяли спектрофотометрическими методами с хлоридом олова(II) [14]. Концентрацию палладия(II) в тиомочевинных реэкстрактах и экстрагируемых соединениях определяли аналогично после перевода аликвот реэкстрактов и навесок соединений в хлоридные растворы известным способом [14]. Концентрацию ионов других металлов в водных растворах определяли комплексонометрически: Cu(II), Ni(II) и Fe(III) — по методикам, указанным в работе [10], Al(III) — методом обратного титрования

раствором $ZnSO_4$ с индикатором ксиленоловым оранжевым [15].

Концентрацию ионов металлов в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в водной фазе до и после экстракции. Концентрацию хлористоводородной кислоты в органической фазе при изучении ее экстракции определяли методом двухфазного титрования экстракта [10].

Экстракцию ионов металлов и хлористоводородной кислоты и реэкстракцию палладия(II) проводили в делительных воронках при температуре $21 \pm 1^\circ C$, объемном соотношении водной и органической фаз В : О = 1 : 1 и интенсивном перемешивании, разбавитель — толуол или хлороформ. При изучении зависимости экстракции палладия(II) от температуры использовали термостатируемую делительную воронку, температуру поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ C$. Экстракцию хлористоводородной кислоты изучали при времени контакта фаз 10 мин, достаточном для установления экстракционного равновесия. Время расслоения фаз при экстракции ионов металлов и хлористоводородной кислоты и при реэкстракции палладия(II) составляло 30–60 с.

4-[(Гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (L)



получали методом гетероциклизации 3-[(гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-диона с помощью фенилгидразина в среде этанола при нагревании и очищали хроматографически на колонке с силикагелем MN Kieselgel 60 (0.063–0.2 мкм), элюент EtOAc–гексан (1 : 2) [16]. Соединение представляет собой масло светло-желтого цвета. Его индивидуальность подтверждена методами элементного анализа, ИК- и ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии. Спектральные характеристики реагента соответствуют данным [16]; его чистота, по данным газожидкостной хроматографии и спектроскопии ЯМР, не менее 95%. Реагент хорошо растворим в ацетоне, этаноле, хлороформе, толуоле и гексане. Растворимость реагента в воде определяли по методике, изложенной в [10]. Концентрацию реагента в насыщенном водном растворе определяли методом электронной спектроскопии в среде вода–этанол (1 : 1) при длине волны 254 нм ($\epsilon = 13750$), соответствующей максимуму широкой K -полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов 1-фенилзамещенного пиразольного кольца [17, 18].

Растворы реагента в толуоле или хлороформе готовили по точным навескам.

Экстрагируемые соединения палладия(II) $[\text{PdCl}_2\mu\text{-L}]_n$ ($n > 2$) получали в условиях насыщения органической фазы. Раствор, содержащий 0.060 моль/л реагента L в разбавителе, контактировал с 0.011 М раствором палладия(II) в 1 М HCl при B : O = 7.5 : 1 в течение 1 ч (толуол) или при B : O = 10 : 1 в течение 1.5 ч (хлороформ). Из насыщенных экстрактов соединения высаживали и промывали гексаном, затем высушивали на воздухе. Порошки светло-желтого цвета, $t_{\text{пл}} = 207\text{--}208^\circ\text{C}$ (толуол), $t_{\text{пл}} = 235\text{--}239^\circ\text{C}$ (хлороформ). ИК- и ЯМР-спектры соединений, выделенных из толуола и хлороформа, идентичны. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 0.89 (3H, т, $^3J = 6.9$, 8'-CH₃); 1.16–1.48 (6H, м, 5', 6', 7'-CH₂); 1.48–1.60 (2H, м, 4'-CH₂); 2.14 (3H, с, CH₃C-5); 2.70 (3H, с, CH₃C-3); 2.73–2.80 (2H, м, 3'-CH₂); 3.78–3.88 (2H, м, 1'-CH₂); 7.50–7.80 (5H, м, 2'', 3'', 4'', 5'', 6''-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.3 ($\text{CH}_3\text{C-5}$); 13.4 ($\text{CH}_3\text{C-3}$); 14.0 (C-8'); 22.5 (C-7'); 27.7 (C-4'); 28.5 (C-5'); 30.7 (C-1'); 31.2 (C-6'); 34.9 (C-3'); 111.6 (C-4); 129.0 (C-2'', 6''); 130.1 (C-4''); 129.2 (C-3'', 5''); 137.4 (C-1''); 143.4 (C-5); 150.0 (C-3).

	Cl	Pd	S
Найдено, % (толуол):	13.44;	22.14;	6.92.
Найдено, % (хлороформ):	14.59;	22.61;	7.14.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{PdS}$			
вычислено, %:	14.78;	22.17;	6.68.

Спектрофотометрическое определение концентрации реагента L и платиновых металлов и запись электронных спектров поглощения (ЭСП) растворов соединений проводили на спектрофотометре Specord M40. ИК-спектры соединений регистрировали на спектрофотометре IR Prestige-21 (Shimadzu) в области 4000–400 см⁻¹ (тонкая пленка или вазелиновое масло), спектры ЯМР – на спектрометре Bruker Avance III (рабочая частота 500.13 МГц по ^1H и 125.76 МГц по ^{13}C), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – тетраметилсилан. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C выполнено с использованием двумерных гетероядерных методик ^1H – ^{13}C HSQC и HMBSC. Температуру плавления соединений определяли на нагревательном столике Voetius. Запись ИК- и ЯМР-спектров и элементный анализ соединений проводили на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошая растворимость 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразола в

малополярных разбавителях и низкая – в воде (0.071 г/л при 26°C) позволяет использовать его в качестве экстрагента.

Изучение экстракции хлористоводородной кислоты 0.030 М раствором реагента L в хлороформе показало, что данный реагент начинает извлекать кислоту в более кислой области (2 моль/л HCl), чем 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиразол (концентрация экстрагента 0.030 моль/л, хлороформ), степень протонирования которого составляет 28 и 91% при исходной концентрации кислоты 0.1 и 1 моль/л соответственно [10]. Степень протонирования реагента L при кислотности водной фазы 2, 4 и 6 моль/л HCl составляет соответственно 4, 35 и 65%. Это указывает на значительно меньшую основность реагента с фенильным заместителем у атома N(1). Известно, что введение фенильного заместителя в положение 1 приводит к существенному понижению основности пиразольных соединений [18, 19]. В пределах ошибки определения экстракция кислоты 0.030 М раствором реагента L в толуоле из 0.1–3 М растворов HCl не обнаружена.

Как следует из рис. 1, время установления равновесия экстракции палладия(II) реагентом L (толуол) из 0.1 М раствора HCl составляет 40 мин, из 1 и 4 М растворов HCl – 60 мин. В аналогичных условиях при использовании в качестве разбавителя хлороформа равновесие экстракции палладия(II) из 0.1, 1 и 4 М растворов HCl устанавливается за 75, 90 и 60 мин соответственно. В изученном диапазоне концентраций HCl палладий(II) извлекается реагентом L (хлороформ) значительно медленнее, чем 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиразолом (хлороформ) [10], что позволяет предположить координационный механизм экстракции палладия(II) непротонированной формой реагента L. Палладий(II) экстрагируется из 1 и 4 М растворов HCl реагентом L (хлороформ) в 1.5–2 раза быстрее, чем комплексобразующими экстрагентами *N*-децилпиразолом и *N*-бензилпиразолом (хлороформ) из 3.5 М раствора HCl [20].

В 0.1 М растворе HCl доминирующими формами палладия(II) являются ионы $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, при кислотности водной фазы 1 моль/л HCl и выше палладий(II) находится в форме $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [14]. В комплексных соединениях палладия(II) внутрисферные молекулы воды замещаются нейтральными лигандами, в частности пиразолом, быстрее, чем ионы хлора [21]. Этим может быть обусловлено более быстрое установление равновесия экстракции палладия(II) реагентом L из 0.1 М раствора HCl (рис. 1), так же как и при экстракции тебуконазолом (хлороформ) [22], *p*-толил(тиометил)каликс[4]ареном (толуол) [3] и 2-додецилтиометилпиридином (хлороформ) [8]. Ускорение экстракции палладия(II) реагентом L (хлороформ) при переходе к 4 М раствору HCl обусловлено, вероятно, катализом межфазного переноса ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в органическую

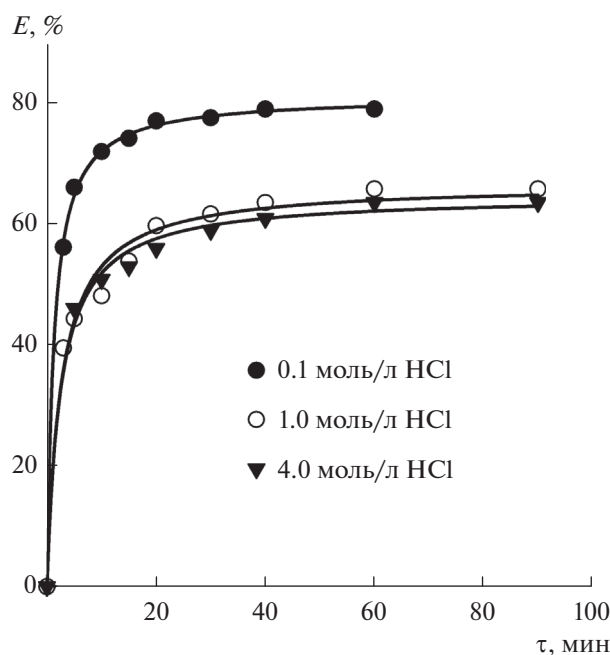


Рис. 1. Кинетические кривые экстракции палладия(II) из солянокислых растворов ($C_{\text{HCl}} = 0.1$ моль/л, $C_{\text{Pd}} = 0.0056$ моль/л; $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л, $C_{\text{Pd}} = 0.0058$ моль/л; $C_{\text{HCl}} = 4.0$ моль/л, $C_{\text{Pd}} = 0.0057$ моль/л) раствором реагента L в толуоле ($C_L = 0.0040$ моль/л).

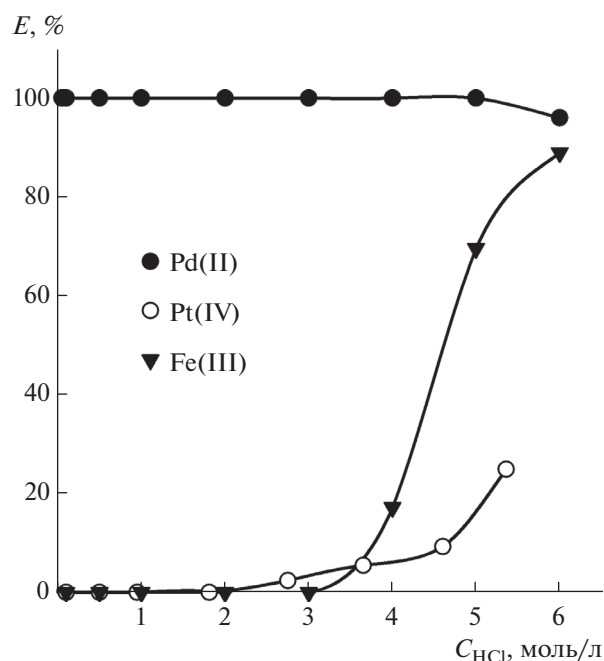


Рис. 2. Зависимость степени извлечения палладия(II), платины(IV) и железа(III) реагентом L (толуол) от концентрации HCl в водной фазе ($C_{\text{Pd}} = 0.0056$ моль/л, $C_{\text{Pt}} = 0.0054$ моль/л, $C_L = 0.010$ моль/л; $C_{\text{Fe}} = 0.0090$ моль/л, $C_L = 0.030$ моль/л; время контакта фаз 1 ч).

фазу протонированной формой реагента, характерным для экстракции протонирующимися аминосульфидами [2, 10].

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения палладия(II), платины(IV) и железа(III) из индивидуальных растворов реагентом L (толуол) от исходной концентрации соляной кислоты в водной фазе. Палладий(II) с высокой эффективностью (>99.9%) извлекается из 0.1–5 М растворов HCl. В аналогичных концентрационных условиях при времени контакта фаз 1.5 ч раствор реагента L в хлороформе эффективно (>99.9%) извлекает палладий(II) в диапазоне концентраций 0.1–6 моль/л HCl. В области 0.1–2.5 моль/л HCl палладий(II) может быть полностью отделен от платины(IV), в области 0.1–3 моль/л HCl — от железа(III) (рис. 2), а в области 0.1–6 моль/л HCl — от меди(II), никеля(II) и алюминия(III) ($C_{\text{Cu, Ni, Al}} = 0.010$ моль/л, $C_L = 0.030$ моль/л (толуол), время контакта фаз 1 ч), не экстрагирующихся в данных условиях. Установленная высокая селективность реагента L (толуол) по отношению к палладию(II) по сравнению с сопутствующими элементами Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Fe(III) и Al(III) в указанных интервалах концентраций кислоты сопоставима с селективностью диалкилсульфидов [23]. При кислотности водной фазы 2.7–5.0 моль/л HCl коэффициенты распределения палладия(II) ($D_{\text{Pd}} \sim 10^3$) значительно выше коэффициентов распределения платины(IV) ($D_{\text{Pt}} = 0.03–0.30$), что позволяет с хорошей селективностью разделять данные ме-

таллы. Железо(III) извлекается реагентом L в форме ионных ассоциатов $L \cdot \text{HFeCl}_4$, о чем свидетельствует присутствие в ЭСП экстрактов железа(III), полученных при кислотности 5–6 моль/л HCl, интенсивных полос поглощения (ПП) с максимумами при 316 и 367 нм, относящихся к переносу заряда с лиганда на металл в тетраэдрическом ионе FeCl_4^- (T_d) [22].

В равновесных условиях изучено влияние ряда факторов на экстракцию палладия(II) из солянокислых растворов растворами реагента L в толуоле или хлороформе ($C_L = 0.0050$ моль/л). Установлено, что при постоянной ионной силе водных растворов $I = 2$ моль/л ($\text{HCl} + \text{NaCl}$; $C_{\text{Pd}} = 0.0055$ моль/л) коэффициент распределения палладия(II) мало зависит от концентрации ионов водорода в области 0.1–2 г-ион/л: тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\lg D_{\text{Pd}} - \lg [\text{H}^+]$ (разбавитель — толуол) равен 0.30. Это может указывать на участие непротонированной формы реагента L в реакции внутрисферного замещения лигандов в ионе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Увеличение концентрации хлорида натрия от 0 до 3 моль/л при кислотности водной фазы 1 моль/л HCl сопровождается уменьшением коэффициента распределения палладия(II) от 7.2 до 3.9 ($C_{\text{Pd}} = 0.0055$ моль/л; разбавитель — толуол), что характерно для экстракции палладия(II) нейтральными экстрагентами по координационному механизму [23].

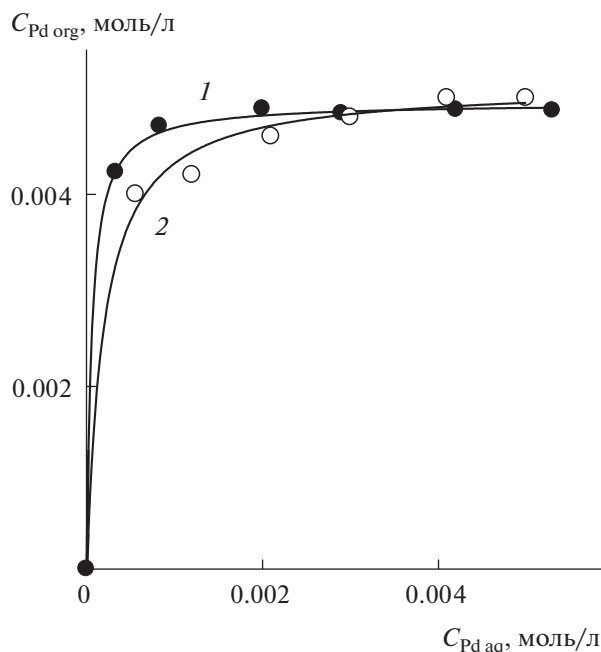


Рис. 3. Изотермы экстракции палладия(II) из 1 М растворов HCl реагентом L ($C_L = 0.0050$ моль/л). 1 – разбавитель толуол, время контакта фаз 1 ч; 2 – разбавитель хлороформ, время контакта фаз 1.5 ч.

Высокая крутизна изотерм экстракции палладия(II) из 1 М растворов HCl (рис. 3) свидетельствует о высокой эффективности экстрагента. Сольватные числа палладия(II), определенные методом насыщения, равны единице, что указывает на образование экстрагируемых соединений состава $Pd : L = 1 : 1$ независимо от применяемых разбавителей. Менее эффективная экстракция палладия(II) раствором реагента L в хлороформе обусловлена, вероятно, блокированием электронодонорного атома N(2) путем образования водородной связи с протонодонорным разбавителем [24], что приводит к дополнительным энергетическим затратам при комплексообразовании. В одинаковых концентрационных условиях ($C_{Pd} = 0.0055$ моль/л, концентрация экстракционного агента 0.0050 моль/л, $B : O = 1 : 1$) эффективность равновесной экстракции палладия(II) из 1 М раствора HCl уменьшается в следующем ряду: 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1Н-пирозол в хлороформе (время контакта фаз 5 мин, $D_{Pd} = 9.1$) [10] > реагент L в толуоле (1 ч, $D_{Pd} = 5.6$) > реагент L в хлороформе (1.5 ч, $D_{Pd} = 3.4$). Меньшая эффективность реагента L по сравнению с 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1Н-пиразолом в одинаковом разбавителе обусловлена, вероятно, отсутствием катализа межфазного переноса ионов $[PdCl_4]^{2-}$ протонированной формой реагента, сольватацией реагента протонодонорным разбавителем с образованием водородной связи и стерическими затруднениями, создаваемыми фенильным заместителем.

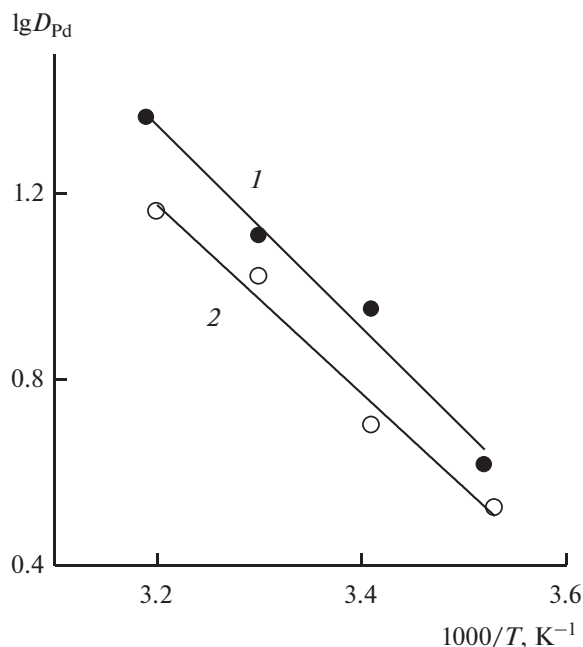


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения палладия(II) от температуры при кислотности водной фазы 1 моль/л HCl ($C_L = 0.0050$ моль/л). 1 – разбавитель толуол, $C_{Pd} = 0.0046$ моль/л, время контакта фаз 1 ч; 2 – разбавитель хлороформ, $C_{Pd} = 0.0043$ моль/л, время контакта фаз 1.5 ч.

На рис. 4 показано, что коэффициент распределения палладия(II) возрастает с увеличением температуры в интервале 10–40°C. Следовательно, экстракция палладия(II) из 1 М раствора HCl является эндотермическим процессом (как и его экстракция из солянокислых растворов диалкилсульфидами [23]). Независимо от применяемого разбавителя температурные зависимости коэффициента распределения характеризуются одинаковым наклоном, а экстракция палладия(II) – одинаковым изменением энтальпии ΔH . Это позволяет предположить, что различия в эффективности экстракции палладия(II) для применяемых разбавителей (рис. 3, 4) обусловлены энтропийным фактором.

Для подтверждения предполагаемого координационного механизма экстракции палладия(II) методами элементного анализа, ЭСП, ИК- и ЯМР-спектроскопии изучены экстрагируемые соединения палладия(II), выделенные из насыщенных при кислотности водной фазы 1 моль/л HCl экстрактов (разбавитель – толуол, хлороформ). Соединения, полученные из различных разбавителей, имеют одинаковый элементный состав и идентичные спектральные характеристики. Они хорошо растворяются в толуоле, хлороформе, ацетоне, мало – в этаноле и ацетонитриле, нерастворимы в гексане и воде. Содержание элементов Pd, Cl и S в экстрагируемых соединениях соответствует составу $PdCl_2L$ и соотношению $Pd : L$

= 1 : 1, согласующемуся со значением сольватного числа. Отсутствие в ИК-спектрах соединений (вазелиновое масло) ПП валентных колебаний связи N—H⁺ (в области 2600–2500 см⁻¹ [10]), а в спектрах ЯМР ¹H — сигнала протона группы 2-NH свидетельствует об отсутствии протонирования реагента и, следовательно, ионных ассоциатов. В ЭСП растворов соединений в хлороформе, записанных относительно раствора реагента L, присутствуют интенсивная ПП с максимумом при 239 нм ($\epsilon = 13400$), относящаяся к переносу заряда Cl⁻ → Pd, две менее интенсивные ПП переноса заряда L → Pd при 289 нм ($\epsilon = 4700$) и 316 нм (плечо, $\epsilon \sim 3600$) и слабая ПП с максимумом при 426 нм ($\epsilon = 306$), соответствующая d—d-переходам в ионе палладия(II). Спектры соединений аналогичны спектрам плоскокватратных комплексов палладия(II) с диалкилсульфидами типа [PdCl₂L₂] [2, 25], близки к спектру экстрагируемого комплексного соединения типа [PdCl₂μ-L]_n ($n > 2$, L — 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1H-пиразол) [10]. Вероятно, в экстрагируемых соединениях реагент L, так же как и 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1H-пиразол, является мостиковым, а соединения представляют собой полимерные комплексы [PdCl₂μ-L]_n ($n > 2$) с координационными узлами типа PdCl₂N₂ и PdCl₂S₂ (N и S — донорные атомы реагента). В видимой области спектров экстрактов, полученных при извлечении палладия(II) из 0.1–4 М растворов HCl реагентом L (толуол, хлороформ), также присутствует ПП (плечо) d—d-переходов комплексного соединения с максимумом около 420 нм (спектры записаны относительно разбавителя).

Для установления способа координации реагента L к ионам палладия(II) рассмотрены спектры ЯМР ¹H и ¹³C экстрагируемых соединений в сравнении с соответствующими спектрами реагента L, приведенными в [16]. В спектре ЯМР ¹H реагента L синглетные сигналы протонов метильных групп 5-CH₃ и 3-CH₃ расположены при 2.27 и 2.31 м.д. соответственно. В спектрах экстрагируемых соединений синглетный сигнал протонов группы 5-CH₃ смещен на 0.13 м.д. в сильное поле, а группы 3-CH₃ — на 0.39 м.д. в слабое поле. Значительное дезэкранирование протонов группы 3-CH₃ обусловлено, вероятно, координацией реагента через атом азота N(2) пиразольного цикла. В спектрах ЯМР ¹³C экстрагируемых соединений сигнал углеродного атома метильной группы CH₃C-3 значительно сильнее смещен в слабое поле (изменение химсдвига сигнала относительно сигнала соответствующего атома в спектре реагента $\Delta\delta = 1.7$ м.д.), чем сигнал углеродного атома метильной группы CH₃C-5 ($\Delta\delta = 0.2$ м.д.), что подтверждает предположение о координации реагента через атом N(2). Химические сдвиги сигналов углеродных атомов C-4, C-5 и C-3 (111.6, 143.4 и 150.0 м.д. соответственно) и углеродных атомов метильных заместителей CH₃C-5 и CH₃C-3

(11.3 и 13.4 м.д. соответственно) близки к химическим сдвигам сигналов соответствующих атомов координированного к иону палладия(II) через атом азота N(2) 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1H-пиразола в спектре ЯМР ¹³C хлорокомплекса палладия(II) с данным лигандом [PdCl₂μ-L]_n ($n > 2$) [10].

В спектре ЯМР ¹H реагента L сигналы протонов метиленовых групп 3'-CH₂ и 1'-CH₂ гексилсульфанилметильного заместителя наблюдаются при 2.49 (т) и 3.58 (с) м.д. соответственно. В спектрах экстрагируемых соединений неэквивалентным протонам групп 3'-CH₂ и 1'-CH₂ соответствуют мультиплетные сигналы в области 2.73–2.80 и 3.78–3.88 м.д. соответственно. Значительное слабopольное смещение сигналов протонов метиленовых групп 3'-CH₂ ($\Delta\delta = 0.28$ м.д.) и 1'-CH₂ ($\Delta\delta = 0.25$ м.д.), соседних с атомом серы, а также неэквивалентность протонов в данных группах могут быть обусловлены координацией реагента через этот гетероатом [10, 25]. В спектрах ЯМР ¹³C экстрагируемых соединений наибольшее изменение химсдвига наблюдается для сигналов углеродных атомов C-1' ($\Delta\delta = 5.5$ м.д.) и C-3' ($\Delta\delta = 2.9$ м.д.) тиоэфирного заместителя, что указывает на координацию реагента через атом серы.

Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии позволяют утверждать, что в экстрагируемых соединениях координация реагента L к ионам палладия(II) осуществляется через электронодонорные атомы серы и азота N(2).

Результаты проведенных исследований показывают, что экстракция палладия(II) 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1H-пиразолом (толуол; хлороформ) осуществляется по координационному механизму и, в отличие от экстракции более основным 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1H-пиразолом, без стадии быстрого межфазного переноса ионов [PdCl₄]²⁻ в органическую фазу протонированной формой реагента.

Возможность количественной реэкстракции палладия(II) позволяет использовать экстрагент в циклическом режиме экстракция—реэкстракция. При проведении двух циклов, включающих стадии экстракции палладия(II) из 1 М раствора HCl ($C_{Pd} = 0.0056$ моль/л, $C_L = 0.010$ моль/л, разбавитель — толуол, время контакта фаз 1 ч), реэкстракции палладия(II) 0.1 М раствором тиомочевина в 0.1 М HCl (время контакта фаз 15 мин) и промывки экстрагента 1 М раствором HCl (B : O = 1 : 1, время контакта фаз 3 мин), экстракция палладия(II) составляла >99.9%, реэкстракция — 98% в каждом цикле.

Высокая эффективность реагента L позволяет использовать его для концентрирования палладия(II) при небольшом стехиометрическом избытке реагента. Показана возможность десятикратного концентрирования палладия(II) из 1 М раствора HCl ($C_{Pd} = 0.0043$ моль/л, $C_L = 0.060$ моль/л, разба-

витель толуол, В : О = 10 : 1, время контакта фаз 1 ч) с полным (>99.9%) извлечением палладия(II) в органическую фазу. Небольшой избыток реагента позволяет значительно ускорить количественную экстракцию палладия(II): 0.015 М раствором реагента L в толуоле при В : О = 1 : 1 полное извлечение ионов металла из раствора, содержащего 0.0055 моль/л палладия(II) в 1 М HCl, достигается за 5 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый реагент — 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (толуол, хлороформ) — является высокоэффективным нейтральным комплексообразующим экстрагентом для извлечения палладия(II) из солянокислых растворов (0.1–(5–6) моль/л HCl) с умеренным соевым фоном.

Реагент L (толуол) перспективен для концентрирования и высокоселективного отделения палладия(II) от Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Fe(III) и Al(III) экстракцией из солянокислых растворов, получаемых при выщелачивании вторичного сырья.

Установлен координационный механизм экстракции палладия(II) из 1 М растворов HCl непротонированной формой реагента L (толуол, хлороформ) с образованием экстрагируемого соединения типа $[PdCl_2 \cdot L]_n$ ($n > 2$), в котором реагент L координирован к ионам металла через электронодонорные атомы азота N(2) и тиоэфирной серы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А17-117011910033-1 и № АААА-А19-119011790021-4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Кн. 2. М.: МИСИС, Руда и металлы, 2005. 392 с.
2. Муринов Ю.И., Майстренко В.Н., Афзалетдинова Н.Г. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями. М.: Наука, 1993. 192 с.
3. Torgov V.G., Kostin G.A., Mashukov V.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 11. P. 1809. [Торгов В.Г., Костин Г.А., Машуков В.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1932.] <https://doi.org/10.1134/S0036023608110235>
4. Paiva A.P. // Metals. 2017. V. 7. № 11. P. 505. <https://doi.org/10.3390/met7110505>
5. Gandhi R.M., Yamada M., Haga K., Shibayama A. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 8709. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09053-z>
6. Paiva A.P., Martins M.E., Ortet O. // Metals. 2015. V. 5. № 4. P. 2303. <https://doi.org/10.3390/met5042303>
7. Mohamed D. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 8. P. 1322. <https://doi.org/10.1134/S1070427216080176>
8. Iwakuma M., Baba Y. // Analyt. Sci. 2005. V. 21. № 3. P. 269. <https://doi.org/10.2116/analsci.21.269>
9. Senthil K., Akiba U., Fujiwara K. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 4. P. 1036. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03874>
10. Anpilogova G.R., Baeva L.A., Nugumanov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1100. [Анпилогова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1065.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618080028>
11. Yamada M., Gandhi M.R., Kaneta Y. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 5. P. 1361. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05009>
12. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Пер. с англ. под ред. Ласкорина Б.Н. М.: Металлургия, 1983. 480 с.
13. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справ. / Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. 340 с.
14. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 616 с.
15. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. 266 с.
16. Baeva L.A., Nugumanov R.M., Fatykhov A.A., Lyapina N.K. // Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. № 3. P. 444. [Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А., Ляпина Н.К. // Журн. органической химии. 2018. Т. 54. № 3. С. 439.] <https://doi.org/10.1134/S1070428018030120>
17. Грандберг И.И. // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. № 2. С. 519.
18. Comprehensive heterocyclic chemistry / Eds. Katritzky A.R., Rees C.W. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1984. V. 5. 994 p.
19. Грандберг И.И., Кост А.Н. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 5. С. 1556.
20. Du Preez J.G.H., Knoetze S.E., Ravindran S. // Solvent Extr. Ion Exch. 1999. V. 17. № 2. P. 317. <https://doi.org/10.1080/07366299908934615>
21. Bogojeski J., Bugarčić Ž.D. // Trans. Met. Chem. 2011. V. 36. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1007/s11243-010-9436-0>
22. Khisamutdinov R.A., Anpilogova G.R., Golubyatnikova L.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 1. P. 120. [Хисамутдинов Р.А., Анпилогова Г.Р., Голубятникова Л.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 128.] <https://doi.org/10.1134/S0036023612010123>
23. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. М.: Наука, 1984. 152 с.
24. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Ягодина Г.А. М.: Химия, 1981. 400 с.
25. Aires B.E., Fergusson J.E. // J. Chem. Soc. A. 1971. № 9. P. 1144.