УДК 547.415:547-327:542.61:546.9

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИАМИДОВ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЛАТИНОВЫМ МЕТАЛЛАМ

© С. О. Бондарева*, Л. Г. Голубятникова, Р. А. Хисамутдинов, Ю. И. Муринов

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН
Россия, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 54 00.

*Email: bondarevaso@anrb.ru

Термической конденсацией триэтилентетрамина с неodeкановой кислотой синтезирована смесь N,N' -[этан-1,2-диил-ди(иминоэтан-2,1-диил)]ди(неодеканамида) и диацелированных неодекановой кислотой производных N,N' -замещенных пиперазинов. Показана принципиальная возможность применения синтезированного реагента для концентрирования суммы палладия(II) и платины (IV) из солянокислых растворов и отделения ее от родия(III).

Ключевые слова: триэтилентетрамин, неодекановая кислота, N,N' -[этан-1,2-диил-ди(иминоэтан-2,1-диил)]ди(неодеканамида), экстракция, палладий(II), платина (IV), родий(III).

Введение

На заключительных этапах гидрометаллургического передела образуются бедные технологические солянокислые растворы аффинажа, содержащие родий, палладий и платину. Последнее время для концентрирования и разделения данных металлов наряду с другими экстрагентами применяют N,N' -алкилированные амиды [1] и третичные амины, содержащие в структуре амидные группы [2]. Недавно [3–4] мы показали, что триэтилентетрамин (ТЭТА), диацелированный смесью α,α' -разветвленных монокарбоновых кислот C_{10-14} , эффективно экстрагирует палладий(II) и родий(III) из солянокислых растворов.

Однако в настоящее время наиболее доступной промышленной α,α' -разветвленной карбоновой кислотой, подходящей для синтеза ацилированных этиленовых аминов, является неодекановая кислота [5], которая представляет собой смесь 10–15 изомеров общей формулы $R_1R_2R_3CCOOH$. Промышленный ТЭТА (The Dow Chemical Company и Huntsman Corporation, США; Akzo Nobel, Голландия) так же не является индивидуальным соединением, это смесь этиленовых аминов с преимущественным содержанием линейного ТЭТА [6].

В настоящей работе из технического ТЭТА и неодекановой кислоты синтезированы диамиды неодекановой кислоты и оценена их экстракционная способность при извлечении родия(III), палладия(II) и платины(IV) из солянокислых растворов.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали неодекановую кислоту квалификации Technical Grade (Exxon Mobil, США) и предварительно перегнанный (132–139°C/5 мм рт. ст.) триэтилентетрамин технический (ОАО «Каустик», г. Стерлитамак).

N,N' -[этан-1,2-диил-ди(иминоэтан-2,1-диил)]ди(неодеканамида) (**1**) представляет собой смесь диамидов с изомерными алкильными заместителями. К 1.5 г (~0.01 моль) технического ТЭТА медленно приливали 3.45 г (0.02 моль) неодекановой кислоты. Синтез вели в круглодонном реакторе в атмосфере азота при постоянном перемешивании. Смесь выдерживали при $100 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 0.5 ч, температуру повышали до $185 \pm 5^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 2 ч с отводом воды, выделяющейся в процессе конденсации амина с карбоновой кислотой, охлаждали в токе азота до комнатной температуры, растворяли в хлороформе и последовательно промывали раствором 2 моль/л соляной кислоты (дважды) для удаления моноацелированных этиленаминов, 15% раствором аммиака (трехкратно) для удаления непрореагировавшей неодекановой кислоты и 1 моль/л раствором NaCl, затем хлороформ отгоняли. Выход **1** – 0.2 г (4.4%), бледно-желтое прозрачное вязкое вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 700 сл, ш (δNH), 1516–1541 с (δNHCO), 1616–1652 с ($\nu\text{C=O}$); 3323–3346 ср ($\nu\text{NH}+\nu\text{NHCO}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.81–1.62 м (38H, нео- C_9H_{19}), 2.70 м (8 H, CH_2NH), 3.28 т (4H, CH_2NHCO), $^3J=5.5$ Гц), 6.52 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δC , м. д.: 38.8 (CH_2NHCO); 42.0, 45.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 48.0, 48.6 (CH_2NH); 177.6, 178.4, 178.7 (NHCO). Масс-спектр, m/z : 455.4 [$\text{M} - \text{H}$]+.

Синтез смесового реагента. К 1.5 г (~0.01 моль) технического ТЭТА медленно приливали 5.17 г (0.03 моль) неодекановой кислоты. Смесь выдерживали при $100 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 0.5 ч, при $190 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, охлаждали до комнатной температуры, растворяли в хлороформе и отмывали от моноацелированных этиленаминов и непрореагировавшей неодекановой кислоты как в случае **1**. Выход – 2.8 г (44%, или 61.6% в пересчете на исходные амины), желтое вязкое вещество.

Растворы реагентов готовили по точным навескам, в качестве разбавителя использовали толуол «ч.д.а.», в качестве модификатора – n -деканол «ч.». Для изучения экстракции платиновых металлов

использовали растворы солянокислых солей реагентов $L \cdot 2HCl$. Солянокислую форму реагентов получали экстракционным методом путем последовательной двукратной обработки раствора реагента раствором 1 моль/л соляной кислоты. Концентрацию аминного азота в исходном растворе солянокислой формы реагентов определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором 0.1 моль/л HCl с помощью рН-метра ОР-211/1 с комбинированным стеклянным электродом в 60% растворе изопропанола «х.ч.» в воде, фоновый электролит 0.5 моль/л $NaClO_4$ «х.ч.». В работе использовали хлорид палладия $PdCl_2$ «ч.», гексахлороплатиновую кислоту $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ «ч.» и родий треххлористый $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ «ч.», кислоту соляную «х.ч.», кислоту хлорную «х.ч.», хлорид олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ «х.ч.». Солянокислые растворы палладия(II), платины(IV) и родия(III) готовили по навескам соответствующих соединений в растворах соляной кислоты рабочей концентрации. Экстракцию осуществляли в стеклянных термостатируемых воронках, при температуре 22°C, соотношении водной и органической фаз $B:O=1:1$ и времени контакта фаз 10 мин. Минимальное время контакта фаз, равное 5 мин и необходимое для достижения экстракционного равновесия при извлечении изучаемых металлов, было установлено предварительными опытами. Анализ металлов в исходных солянокислых растворах и рафинатах проводили спектрофотометрическими методами с использованием в качестве реагента хлорида олова [7]. Ошибка анализа не превышала 5% отн. Концентрацию ионов металлов в экстрактах рассчитывали по разнице концентраций иона металла в исходных растворах и рафинатах, а в реэкстрактах – аналогично, после разложения аликвоты царской водкой и последующего перевода металла в солянокислый раствор.

Спектры записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН: ИК спектр – на фурье-спектрометре IR Prestige 21 (Shimadzu) в пленке, спектры ЯМР 1H и ^{13}C – на спектрометре Bruker Avance-400 (400.13 и 100.62 МГц соответственно) в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Анализ растворов на содержание изучаемых металлов осуществляли на спектрофотометре Specord M40 с

использованием стеклянных кювет. Масс-спектры реагентов получены на приборе «Shimadzu LCMS-2010 EV» в режиме химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) с регистрацией положительных и отрицательных ионов. Ход реакций и состав синтезированных реагентов контролировали методом газожидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-2014 (капиллярная колонка 30м × 0.25мм × 0.25мкм с фазой SE-30, температурный режим от 200 до 320°C).

Результаты и их обсуждение

Термическая конденсация карбоновых кислот с этиленовыми аминами проходит в несколько стадий: нейтрализация или солеобразование (<100°C), образование ацилированных этиленовых аминов (130–180°C) и циклизация последних в имидазолины (180–250°C). При мольном соотношении ТЭТА к карбоновой кислоте, равном 1:2, образуется преимущественно диамид (1) и соответственно 1-(2-алкиламилодотил)-2-алкил-имидазолин (2).

Реакция ацилирования ТЭТА неодакановой кислотой с заметной скоростью протекала при температуре 180–200°C. При более высокой температуре целевой диамид 1 начинал циклизоваться в имидазолин 2, поэтому увеличение температуры ацилирования было нежелательным. Однако в этих условиях соотношение моно- и диацелированного ТЭТА в реакционной смеси составило лишь 2:1. Увеличение продолжительности реакции до 8 ч. или температуры до 220°C не существенно увеличило выход диамида 1, т.к. в этих условиях он претерпевал заметную циклизацию в имидазолин 2. Но увеличение исходного мольного отношения неодакановой кислоты к ТЭТА с 2:1 до 3:1 привело к практически полной конверсии моноацелированного ТЭТА в целевой диамид 1 (180–190°C, 4–5 ч).

В техническом ТЭТА обычно содержится 60–75% собственно ТЭТА (N,N' -ди(2-аминоэтил)-1,2-этандиамина), около 20–35% 1,4-пиперазиндиэтанамин (3) и N -[2-(1-пиперазинил)этил]-1,2-этандиамина (4), а также небольшие количества диэтилентриамин и трис-аминоэтиламина (5) [8–9].

Выделение индивидуального ТЭТА из технического триэтилентетрамина является процессом достаточно трудоемким и затратным [8], поэтому синтез экстрагента целесообразен только из технического триэтилентетрамина. В этом случае наряду с диамином **1** синтезированный реагент содержит диацелированные производные соединений **3–5**, которые могут являться потенциальными экстрагентами платиновых металлов. В качестве модельного экстрагента использовали диамид **1**.

На *рис.* показано влияние кислотности водной фазы на экстракцию палладия(II), платины(IV) и родия(III) солевой формой модельного диамида **1** (L1) и смешанного реагента (L2). Из *рис.* следует, что экстракционная способность реагентов практически одинакова. Палладий(II) и платина (IV) наиболее эффективно экстрагируются из 0.1–1.0 моль/л солянокислых растворов, увеличение концентрации соляной кислоты в водной фазе подавляет экстракцию обоих металлов. Реагенты L1 и L2 с низкой эффективностью извлекают родий(III) из свежеприготовленных растворов (кривая **3** на *рис.* 1) в интервале концентраций соляной кислоты 0.5–1.5 моль/л. На *рис.* также представлена зависимость экстракции родия(III) реагентом L2 из состаренных солянокислых растворов от концентрации соляной кислоты (кривая **4**). В этом случае при невысокой концентрации соляной кислоты родий(III) практически не извлекается. Соответственно наиболее эффективное разделение суммы палладия и платины от родия желательно проводить в интервале концентраций соляной кислоты 0.5–1.5 моль/л.

Рис. Влияние концентрации соляной кислоты на извлечение палладия (II) (**1**), платины(IV) (**2**) и родия(III) (**3,4**) реагентами L1 (черные символы) и L2 (белые символы) из свежеприготовленных (**3**) и состаренных растворов (**4**): $C_{Pd(II)} = C_{Pt(IV)} = C_{Rh(III)} = 0.002$ моль/л, $C_{L1} = C_{L2} = 0.008$ моль/л (разбавитель толуол с 15 об.% *n*-деканоло, время контакта фаз 10 мин).

Родий(III) нацело реэкстрагируется из органической фазы насыщенным раствором роданида аммония за одну ступень при равных объемах органической и водной фаз и времени контакта фаз 5 мин. Палладий(II) и платина(IV) в аналогичных условиях реэкстрагируются в водную фазу 1 моль/л раствором тиомочевина в 0.1 моль/л HCl. После регенерации смешанной реагент L2 может быть использован для экстракции повторно.

Выводы

В данной работе предложен простой одностадийный метод синтеза диамидов неодакановой кислоты методом термической конденсации технического ТЭТА с неодакановой кислотой. Исходные реагенты относительно недороги и производятся в промышленных масштабах. Синтезированный реагент может применяться для концентрирования и выделения суммы палладия(II) и платины(IV), а также для отделения ее от родия(III) в интервале концентраций соляной кислоты 0.5–1.5 моль/л.

Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера- азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» №AAAA-A17-117011910033-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Malik P., Paiva A. P. A novel solvent extraction route for the mutual separation of platinum, palladium, and rhodium in hydrochloric acid media // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2010. Vol. 28. No 1. Pp. 49–72.
2. Narita H., Morisaku K., Tanaka M. Highly efficient extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solution with amide-containing tertiary amine compounds // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33. No 4. Pp. 407–417.
3. Golubyatnikova L. G., Khisamutdinov R. A., Bondareva S. O., Lobov A. N., Murinov Yu. I. Palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions with diacylated triethylenetetramine // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. No 6. Pp. 620–625.
4. Afzaletdinova N. G., Khisamutdinov R. A., Bondareva S. O., Murinov Yu. I. Extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solutions with bis-acylated triethylenetetramine dihydrochloride // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. No 8. Pp. 1934–1938.
5. Fefer M. Neo acids: synthetic highly branched organic acids // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1978. Vol. 55. Pp. 342A–345A.
6. Triethylenetetramine (TETA). URL: https://www.huntsman.com/performance_products/Media%20Library/a_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Products_MC348531D0B9FA9A2E040EBCD2B6B7B06/Amines_MC348531D0BECA9A2E040EBCD2B6B7B06/Ethyleneamines_MC348531D0CD3A9A2E040EBCD2B6B7B06/files/triethylenetetramine_teta.pdf
7. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. // *Аналитическая химия платиновых металлов.* М.: Химия, 1972. 613 с.
8. Purchase R. The purification of triethylenetetramine and its dihydrochloride for the treatment of Wilson's disease // *J. Chem. Res.* 2005. Vol. 2005. No 4. Pp. 233–235(3).
9. Bergstedt L., Widmark G. Analysis of oligoethylene oligoamines // *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24. No 8. Pp. 2713–2723.

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

SYNTHESIS OF NEODECANOIC ACID DIAMIDES AND STUDY OF THEIR EXTRACTION PROPERTIES FOR THE PLATINUM GROUP METALS

© S. O. Bondareva*, L. G. Golubyatnikova,
R. A. Khisamutdinov, Yu. I. Murinov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 54 00.

**Email: bondarevaso@anrb.ru*

The technical grade triethylenetetramine (TETA) is a mixture of four TETA ethyleneamines with close boiling points including linear, branched and two cyclic molecules. A mixture of N,N'-[ethane-1,2-diyl-di(iminoethane-2,1-diyl)]di(neodecanamide) and the diamide derivatives of N,N'-substituted piperazines was synthesized with 40–45% yield by a convenient one-pot method of thermal condensation of TETA with sterically hindered neodecanoic acid. The structure of N,N'-[ethane-1,2-diyl-di(iminoethane-2,1-diyl)]di(neodecanamide) was confirmed by GC, APCI-MS, IR, ^1H , and ^{13}C NMR spectroscopy. The suitable conditions for synthesizing diamides were as follows: molar ratio of TETA and neodecanoic acid was 1:3, acylation temperature was 180–200 °C; acylation time was 4–5 h. The mixture of obtained diamides was tested for its extraction ability for the platinum group metals. The principal possibility of extracting palladium(II), platinum(IV), and rhodium(III) from hydrochloric acid solutions was shown. The mixture of diamides is an effective extractant for recovery of palladium(II) and platinum (IV) at the acidity of aqueous phase of 0.1–1.0 mol/l HCl. The extractant is suitable for selective separation of palladium(II) and platinum (IV) from rhodium(III) in the region of 0.5–1.5 mol/l HCl. Pd(II) and Pt(IV) are easily and quantitatively stripped with 1 mol/l solution of the thiourea in 0.1 mol/l HCl, so the extractant may be used in the extraction-stripping cycling.

Keywords: triethylenetetramine, neodecanoic acid, N,N'-[ethane-1,2-diyl-di(iminoethane-2,1-diyl)]di(neodecanamide), solvent extraction, palladium(II), platinum (IV), rhodium(III).

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Malik R., Paiva A. P. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2010. Vol. 28. No 1. Pp. 49–72.
2. Narita H., Morisaku K., Tanaka M. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33. No 4. Rp. 407–417.
3. Golubyatnikova L. G., Khisamutdinov R. A., Bondareva S. O., Lobov A. N., Murinov Yu. I. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. No 6. Pp. 620–625.
4. Afzaletdinova N. G., Khisamutdinov R. A., Bondareva S. O., Murinov Yu. I. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. No 8. Pp. 1934–1938.
5. Fefer M. J. *Amer. Oil Chem. Soc.* 1978. Vol. 55. Pp. 342A–345A.
6. Triethylenetetramine (TETA). URL: https://www.huntsman.com/performance_products/Media%20Library/a_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Products_MC348531D0B9FA9A2E040EBCD2B6B7B06/Amines_MC348531D0BECA9A2E040EBCD2B6B7B06/Ethyleneamines_MC348531D0CD3A9A2E040EBCD2B6B7B06/files/triethylenetetramine_teta.pdf
7. Ginzburg S. I., Ezerskaya N. A., Prokof'eva I. V., Fedorenko N. V., Shlenskaya V. I., Bel'skii N. K. *Analiticheskaya khimiya platinovykh metallov*. Moscow: Khimiya, 1972.
8. Purchase R. J. *Chem. Res.* 2005. Vol. 2005. No 4. Rp. 233–235(3).
9. Bergstedt L. *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24. No 8. Rp. 2713–2723.

Received 25.03.2019.