

ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 2,6-БИС[(МЕТИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]-ЦИКЛОГЕКСАН-1-ОНОМ

© 2024 г. Г. Р. Анпилогова^{1,*}, Л. А. Баева¹, Л. Ф. Бикташева¹, А. А. Ахияров¹

¹ Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: gans@anrb.ru

Поступило в редакцию 4 июля 2024 г.

После доработки 26 августа 2024 г.

Принято к печати 2 сентября 2024 г.

Изучена экстракция Pd(II) из солянокислых растворов 2,6-бис[(метилсульфанил)метил]циклогексан-1-оном (разбавитель – хлороформ), полученным на основе природного метантиола. Палладий(II) с высокой эффективностью быстро извлекается экстрагентом из растворов 0.1–10 моль/л HCl и может быть с высокой селективностью отделен от Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(III). Установлен координационный механизм экстракции Pd(II) из 1 М. растворов HCl. В экстрагируемом соединении [PdCl₂L] экстракционный агент координирован к иону Pd(II) через донорные атомы тиоэфирной серы. Реэкстракция Pd(II) эффективно осуществляется 1 М. раствором NH₄OH или кислым (0.1 моль/л HCl) раствором тиомочевины.

Ключевые слова: экстракция, палладий(II), хлористоводородная кислота, 2,6-бис[(метилсульфанил)метил]циклогексан-1-он

DOI: 10.31857/S0044460X24050105, EDN: FJWIAZ

ВВЕДЕНИЕ

Комплексообразующие нейтральные экстрагенты типа γ -кетосульфидов характеризуются высоким экстракционным сродством и селективностью по отношению к Pd(II), Au(III) и Ag(I) [1–5]. Значительным преимуществом γ -кетосульфидов перед применяемыми в гидрометаллургии промышленными экстрагентами диалкилсульфидами и гидроксиоксимами является более высокая скорость извлечения Pd(II). Время установления равновесия экстракции Pd(II) из растворов хлористоводородной кислоты γ -кетосульфидами составляет 5–20 мин [1–3], в то время как диалкилсульфидами – от 1 до нескольких часов, а α -гидроксиоксимом LIX 63 и β -гидроксиоксимом LIX 70 – 40 мин и 3 ч соответственно [6].

γ -Кетосульфиды получают простым однореакторным методом, основанным на тиометилировании

алифатических, ароматических или циклических кетонов смесью альдегида и тиола в условиях основного или кислотного катализа [1, 2, 7–11]. В синтезе используются доступные и относительно недорогие реагенты. Данный метод перспективен для утилизации алкантиолов из сернистых нефтей и газоконденсатов с получением соединений, обладающих полезными свойствами [12], например, ростостимуляторов сельскохозяйственных культур [7], ингибиторов коррозии стали [8, 13], экстрагентов палладия(II) [3, 12] и золота(III) [5] и др.

Представляет интерес изучение экстракционных свойств 2,6-бис[(метилсульфанил)метил]циклогексан-1-она, синтезированного с высоким (93%) выходом легкорезализуемым в промышленности методом трехкомпонентной конденсации циклогексанона, формальдегида и метантиолатата натрия, присутствующего в отходах Оренбургского газоперерабатывающего

завода – сульфидно-щелочном растворе [8], по отношению к благородным металлам. Экстракция Pd(II) γ -кетосульфидами на основе циклогексан-1-она ранее детально не изучена. Известно, что γ -кетосульфиды с двумя и более тиоэфирными группами [1, 14], так же как и полидентатные тиоэфиры [6, 14–16], извлекают Pd(II) эффективнее соответствующих экстрагентов с одной тиоэфирной группой. Цель данной работы – изучение экстракционных свойств 2,6-бис[(метилсульфанил)метил]циклогексан-1-она (разбавитель – хлороформ) при извлечении Pd(II) из растворов хлористоводородной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2,6-Бис[(метилсульфанил)метил]циклогексан-1-он (далее реагент L, схема 1) хорошо растворим в ацетоне, этаноле, хлороформе, гексане, толуоле, *о*- и *п*-ксилоле. Растворимость его в воде при 20°C составляет ~0.51 г/л (0.0023 моль/л) и сопоставима с растворимостью таких нейтральных промышленных экстрагентов, как трибутилфосфат (0.4 г/л) и диизобутилкетон (~0.6 г/л) [17]. Для экстракции Pd(II) из растворов хлористоводородной кислоты подходящим разбавителем реагента L, при использовании которого не образуется третьей фазы, является хлороформ.

Время установления равновесия экстракции Pd(II) из 1 М. раствора HCl раствором реагента L в хлороформе составляет 10 мин (рис. 1), что в 2 раза меньше, чем при экстракции Pd(II) γ -кетосульфидами, полученными алкилтиометилированием ацетона, метилэтилкетона или ацетофенона с помощью формальдегида и изомерных *трет*-додекантиолов (20 мин, 0.5 моль/л HCl, хлороформ) [2]. Реагент L значительно быстрее извлекает Pd(II) из растворов хлористоводородной кислоты, в которых доминируют хлорокомплексы $[PdCl_4]^{2-}$, чем промышленный экстрагент диоктилсульфид (3 ч) [6, 16] и бидентатные тиоэфиры 1,3-бис[(октилсульфанил)-

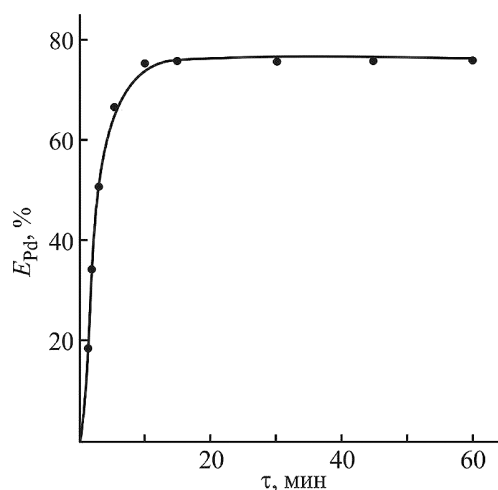
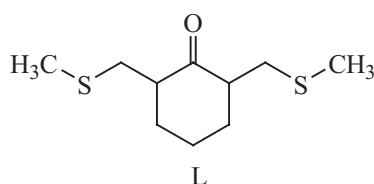


Рис. 1. Зависимость степени извлечения палладия(II) из 1 М. раствора HCl раствором реагента L в хлороформе от времени контакта фаз. $c_{Pd} = 0.0054$ моль/л, $c_L = 0.0042$ моль/л.

метил]бензол (30 мин, 8 моль/л HCl, керосин) [16] и 1,2-бис(метоксиэтилсульфанил)бензол (более 3 ч, 1–5 моль/л HCl, хлороформ) [18]. Известно, что медленное извлечение Pd(II) диалкилсульфидами обусловлено, в частности, высоким поверхностным натяжением на границе раздела фаз [14] и очень низкой их растворимостью в водных растворах. Наличие гидрофильной карбонильной группы в структуре реагента L, по-видимому, способствует уменьшению поверхностного натяжения и увеличению концентрации экстракционного агента на границе раздела фаз, а также увеличению его растворимости и, следовательно, концентрации в водной фазе по сравнению с диалкилсульфидами. В совокупности это благоприятствует более быстрому переносу Pd(II) в органическую фазу. Далее основные закономерности экстракции Pd(II) и экстракцию ионов сопутствующих металлов реагентом L изучали при времени контакта фаз 20 мин.

Реагент L с высокой эффективностью (коэффициент распределения $D_{Pd} \sim 10^3$) экстрагирует Pd(II) из водных растворов в широком диапазоне концентраций HCl (рис. 2). Платина(IV) и медь(II) не извлекаются из растворов 1–10 моль/л HCl (рис. 2). При кислотности водной фазы 0.1 моль/л HCl экстракция Pt(IV) и Cu(II) характеризуется низкими коэффициентами распределения – 0.019 и 0.018 соответственно. В диапазоне

Схема 1.



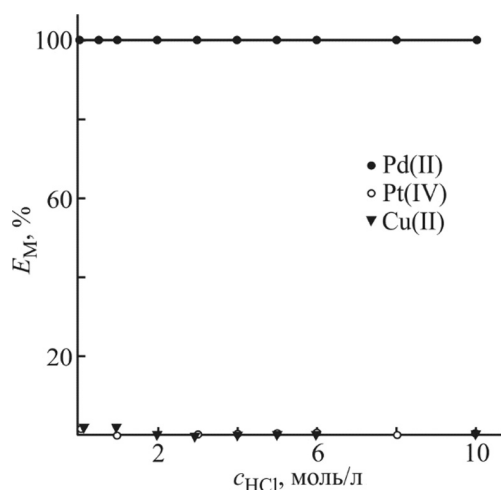


Рис. 2. Зависимость степени извлечения палладия(II), платины(IV) и меди(II) реагентом L в хлороформе от концентрации хлористоводородной кислоты в водной фазе. $c_{\text{Pd}} = 0.0056$ моль/л, $c_{\text{L}} = 0.010$ моль/л; $c_{\text{Pt}} = 0.0050$ моль/л, $c_{\text{L}} = 0.010$ моль/л; $c_{\text{Cu}} = 0.0050$ моль/л, $c_{\text{L}} = 0.015$ моль/л; время контакта фаз – 20 мин.

концентраций 0.1–10 моль/л HCl такие сопутствующие элементы, как Ni(II), Zn(II) и Fe(III) не экстрагируются из индивидуальных растворов ($c_{\text{M}} = 0.005$ моль/л) раствором реагента L ($c_{\text{L}} = 0.015$ моль/л). Таким образом, в данном широком диапазоне концентраций HCl палладий(II) может быть с высокой селективностью отделен от этих элементов, а также от Pt(IV) и Cu(II). Следует отметить, что селективность реа-

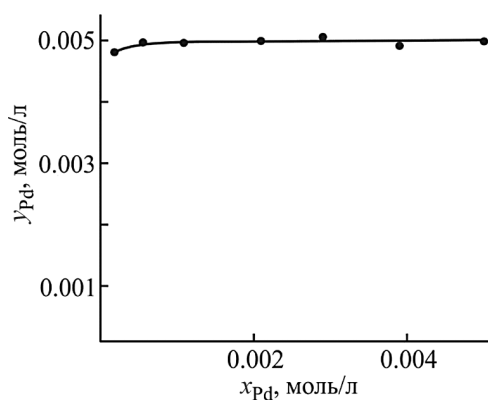


Рис. 3. Изотерма экстракции палладия(II) из 1 М. растворов HCl раствором 0.0050 моль/л реагента L в хлороформе. x_{Pd} , y_{Pd} – равновесные концентрации Pd(II) в водной и органической фазе соответственно.

гента L по Pd(II) относительно Cu(II) значительно превосходит селективность гидроксиксидов [6]. Показано, что при экстракции Pd(II) из 1 М. раствора HCl, содержащего по 0.005 моль/л Pd(II) и Pt(IV), раствором 0.010 моль/л реагента L в хлороформе за 20 мин полностью (>99.9%) извлекается Pd(II), экстракция Pt(IV) отсутствует и достигается высокий коэффициент разделения $\beta_{\text{Pd/Pt}} \sim 10^5$. Известно, что 2,5-бис[(бутилсульфанил)метил]циклопентан-1-он (хлороформ) не извлекает Rh(III) из растворов 0.1–6 моль/л HCl при времени контакта фаз 6 ч и Ir(IV) из 0.1 М. раствора HCl [1]. При комнатной температуре следует ожидать высокую селективность реагента L по отношению к Pd(II) относительно Rh(III) и Ir(IV), образующих в растворах хлористоводородной кислоты хлоридные и аквахлоридные комплексы [19], кинетически инертные в реакциях внутрисферного замещения лигандов [14]. Таким образом, селективность реагента L по отношению к Pd(II) аналогична высокой селективности диалкилсульфидов и хелатообразующих экстрагентов с двумя тиоэфирными группами [6, 16, 18].

Изотерма экстракции Pd(II) из 1 М. растворов HCl характеризуется прямоугольной формой (рис. 3), что свидетельствует о высокой эффективности экстрагента. Сольватное число палладия(II), определенное методом насыщения по изотерме экстракции, равно 1, что указывает на образование экстрагируемого соединения с соотношением Pd:L = 1:1. Эффективность извлечения Pd(II) из растворов HCl реагентом L выше, чем γ -кетомоносульфидами (хлороформ) [2, 3] и диоктилсульфидом (керосин) [16], образующими экстрагируемые соединения с соотношением Pd:L = 1:2. В области концентраций 0.1–8 моль/л HCl эффективность реагента L по отношению к Pd(II) сопоставима с эффективностью 1,3-бис[(октилсульфанил)метил]бензола (керосин), извлекающего Pd(II) с образованием хелатного комплекса с соотношением Pd:L = 1:1 [16], и значительно выше эффективности промышленного экстрагента β -гидроксиксима LIX 84-I (керосин) [16].

Изучено влияние некоторых факторов на экстракцию Pd(II) реагентом L из 1 М. растворов HCl. Показано, что увеличение концентрации NaCl от 0 до 2 моль/л в растворе при постоянной кислотности водной фазы сопровождается уменьшением коэффициента распределения Pd(II) почти в 2 раза (рис. 4), однако

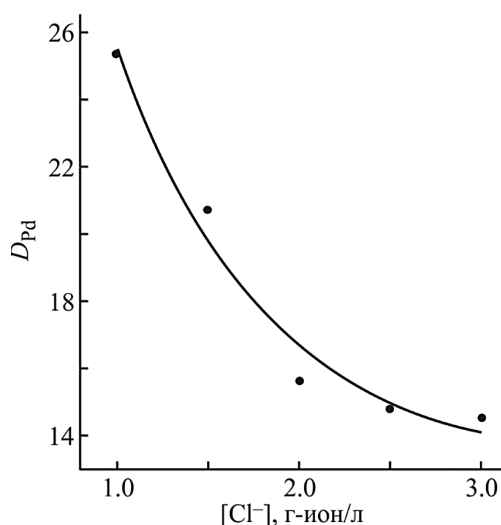


Рис. 4. Влияние концентрации хлорид-ионов на коэффициент распределения палладия(II) при кислотности водной фазы 1 моль/л HCl. $c_{\text{NaCl}} = 0\text{--}2$ моль/л, $c_{\text{Pd}} = 0.0050$ моль/л, $c_{\text{L}} = 0.0050$ моль/л, разбавитель – хлороформ, время контакта фаз – 20 мин.

степень извлечения Pd(II) реагентом L изменяется незначительно – от 96.2 до 93.6%. Это позволяет использовать данный экстрагент для эффективного извлечения Pd(II) из растворов с умеренным солевым фоном. Изменение температуры от 20 до 40°C не оказывает заметного влияния на извлечение Pd(II) из 1 М. раствора HCl, содержащего 0.0049 моль/л Pd(II), раствором 0.0050 моль/л L: степень извлечения Pd(II) составляет >99.9%. Уменьшение температуры до 10°C сопровождается уменьшением степени извлечения Pd(II) до 98.1%, что характеризует процесс экстракции Pd(II) как эндотермический.

Для подтверждения координационного механизма экстракции Pd(II) реагентом L определен состав и изучены некоторые спектральные характеристики экстрагируемого соединения Pd(II), выделенного из насыщенного при кислотности водной фазы 1 моль/л HCl экстракта. Соединение хорошо растворимо в хлороформе, хуже в ацетоне и ароматических растворителях (толуоле, *о*- и *п*-ксилоле), мало растворимо в этаноле и ацетонитриле, нерастворимо в воде и гексане. Его элементный состав соответствует составу комплекса PdCl_2L , что согласуется со значением сольватного числа. Электронный спектр раствора соединения в хлороформе аналогичен спектрам

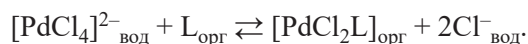
хлорокомплексов Pd(II) с диалкилсульфидам типа PdCl_2L_2 , имеющих плоскоквадратную геометрию координационного узла [20].

В спектре присутствуют две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 246 ($\epsilon = 11600$) и 306 нм ($\epsilon = 12300$), относящиеся к переносу заряда $\text{Cl} \rightarrow \text{Pd}$ и переносу заряда $\text{L} \rightarrow \text{Pd}$ соответственно, и полоса поглощения (ПП) с низкой интенсивностью при 424 нм (плечо, $\epsilon \sim 350$), соответствующая $d\text{--}d$ -переходам в ионе палладия(II). В видимой области спектров экстрактов Pd(II) (хлороформ), полученных при кислотности водной фазы 0.1, 1, и 8 моль/л HCl, также наблюдается ПП $d\text{--}d$ -переходов при 424 нм (плечо, $\epsilon \sim 380 \pm 10$), что подтверждает координационный механизм экстракции Pd(II). Идентичность положения полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в ИК спектрах экстрагируемого соединения и реагента L (вазелиновое масло) – при 1707 и 1708 см^{-1} соответственно – указывает на отсутствие координации реагента L через донорные атомы кислорода.

По данным спектроскопии ЯМР, изучаемый реагент L является смесью 2,6-*цис*- и 2,6-*транс*-изомеров (с диэкваториальным и аксиально-экваториальным расположением метилсульфанилметильных групп соответственно) в соотношении 4:1 [8]. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C экстрагируемого соединения химические сдвиги сигналов протонов и углеродных атомов групп $\text{C}^{3,5}\text{H}_2$, C^4H_2 , $\text{C}^{2,6}\text{H}$ незначительно отличаются от сдвигов сигналов аналогичных атомов 2,6-*цис*-изомера в спектре исходного соединения: сигналы протонов и атомов углерода этих групп смещены в сторону слабого поля на 0–0.13 и 0.5–1.6 м. д. соответственно. Наблюдается значительное смещение химических сдвигов сигналов протонов и атомов углерода метильных и метиленовых групп, соседних с атомами тиоэфирной серы. В спектре ЯМР ^1H синглетный сигнал протонов метильных групп CH_3S испытывает слабопольное смещение на 0.28 м. д., а сигналы диастереотопных протонов H^{A} и H^{B} метиленовых групп CH_2S – на 0.83 и 0.53 м. д. соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C сигналы атомов углерода метильных CH_3S и метиленовых CH_2S групп смещены в слабое поле на 5.0 и 3.4 м. д. соответственно. Характер изменения химических сдвигов сигналов протонов и атомов углерода в спектрах экстрагируемого соединения свидетельствует о координации 2,6-*цис*-изомера реагента L к иону Pd(II) через донорные атомы серы [3, 14]. Экстрагируемое

соединение Pd(II) является комплексом $[\text{PdCl}_2\text{L}]$, вероятно, хелатного типа, в котором доминирующий 2,6-*цис*-изомер реагента L координирован к иону Pd(II) через донорные атомы серы. В спектрах ЯМР полученного нами экстрагируемого соединения отсутствуют сигналы протонов и атомов углерода координированного 2,6-*транс*-изомера. Вероятно, основная часть экстрагируемого комплекса Pd(II) с 2,6-*транс*-изомером потеряна при осаждении и промывке экстрагируемого соединения гексаном. Выход экстрагируемого соединения 81% в целом согласуется с содержанием 2,6-*цис*-изомера в исходном реагенте L (~80%).

Экстракция Pd(II) из растворов хлористоводородной кислоты по координационному механизму 2,6-*цис*-изомером реагента L может быть описана следующим уравнением:



Наиболее часто для рекстракции Pd(II), извлеченного комплексообразующими экстрагентами, используются растворы комплексообразующих реагентов аммиака или тиомочевина [6]. Показано, что из экстракта, содержащего 0.0056 моль/л Pd(II) (извлеченного из 1 М. раствора HCl в условиях: $c_{\text{Pd}} = 0.0056$ моль/л, $c_{\text{L}} = 0.010$ моль/л, объемное соотношение водной и органической фаз В:О = 1:1, время контакта фаз – 20 мин), раствором 1 моль/л NH_4OH и 0.1 М. раствором тиомочевины (0.1 моль/л HCl) при В:О = 1:1 за 5 мин рекстрагируется 98.0 и >99.9% Pd(II) соответственно. При необходимости для рекстракции Pd(II) могут быть использованы более концентрированные растворы NH_4OH , поскольку алифатические γ -кетосульфиды химически устойчивы при контакте с водными щелочными растворами с концентрацией до 3–4 моль/л NaOH [12].

Известно, что высокоэффективные комплексообразующие экстрагенты, такие как алкил(тиаметил)-каликс[4]арены, при небольшом стехиометрическом избытке экстрагента в системе (2–4-кратном молярном избытке) извлекают Pd(II) из 1 М. растворов HCl с высокими коэффициентами распределения $D_{\text{Pd}} = (3\text{--}4) \cdot 10^3$, а скорость экстракции Pd(II) возрастает симбатно с избыточной концентрацией экстрагента. Это позволяет уменьшить время контакта фаз, необходимое для полного извлечения

Pd(II) [21]. Установлено, что реагент L (хлороформ) может быть использован для десятикратного концентрирования Pd(II) из 1 М. раствора HCl с полным (>99.9%) извлечением Pd(II) в органическую фазу за одну ступень экстракции при 2-кратном молярном избытке экстрагента и времени контакта фаз 5 мин ($c_{\text{Pd}} = 0.0050$ моль/л, $c_{\text{L}} = 0.10$ моль/л, В:О = 10:1). Из экстракта, содержащего 0.050 моль/л Pd(II), при В:О = 1:1 раствором 0.8 моль/л тиомочевины (0.1 моль/л HCl) в течение 10 мин рекстрагируется >99.9% Pd(II).

Хорошими разбавителями γ -кетосульфидов являются хлороформ и дихлорэтан [14]. Применимость ароматических разбавителей для реагента L ограничена невысокой растворимостью экстрагируемого соединения Pd(II) в органической фазе, уменьшающейся в ряду толуол, *о*-ксилол, *п*-ксилол. Показано, что из 1 М. раствора HCl, содержащего 0.0054 моль/л Pd(II), раствором 0.010 моль/л реагента L в хлороформе или толуоле при В:О = 1:1 за 20 мин полностью извлекается Pd(II). При этом образование третьей фазы не наблюдается, в отличие от систем с *о*- и *п*-ксилолом. Однако при небольшом избытке Pd(II) в экстракционной системе ($c_{\text{Pd}} = 0.0053$ моль/л, $c_{\text{L}} = 0.0042$ моль/л, разбавитель – толуол) при прочих равных условиях на границе раздела фаз наблюдается образование тонкого осадка.

ВЫВОДЫ

2,6-Бис[(метилсульфанил)метил]циклогексан-1-он (разбавитель – хлороформ) является перспективным высокоэффективным экстрагентом для быстрого извлечения и концентрирования Pd(II) из растворов 0.1–10 моль/л HCl с умеренным солевым фоном и высокоселективного отделения Pd(II) от Pt(IV), Fe(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). К достоинствам экстрагента относятся: простой экономичный одnoreакторный синтез с применением доступных и относительно недорогих реагентов, основанный на принципах «зеленой» химии (высокий выход, низкая энергозатратность, утилизация отхода газоперерабатывающего завода – метантиолата натрия, и др.); более высокая эффективность извлечения Pd(II) по сравнению с γ -кетомоносульфидами и промышленными экстрагентами диалкилсульфидами и гидроксиксимами, а также значительно более высокая скорость экстракции Pd(II) по сравнению с данными промышленными экстрагентами. Возможность легкой и

эффективной реэкстракции Pd(II) 1 М. раствором NH_4OH или слабокислым раствором тиомочевины позволяет использовать экстрагент в циклическом режиме экстракция–реэкстракция.

Установлен координационный механизм экстракции Pd(II) из 1 М. растворов HCl реагентом L. Доминирующий 2,6-*цис*-изомер реагента L образует с Pd(II) экстрагируемое соединения типа $[\text{PdCl}_2\text{L}]$, в котором изомер координирован к Pd(II) посредством донорных атомов серы.

Для рекомендации применения реагента L в качестве экстрагента, альтернативного промышленным, необходимо изучение возможности использования промышленных ароматических разбавителей (толуол, Нефрас А-150/330, Solvesso 100, Shellsol A100 и др., возможно, с добавкой спиртового модификатора) при извлечении Pd(II) из солянокислых растворов с низкой его концентрацией данным реагентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали растворители хлороформ и гексан квалификации ХЧ (АО «ЭКОС-1»), толуол квалификации ЧДА (ООО «Компонент–Реактив»). Водные растворы готовили с применением следующих реактивов: K_2PdCl_4 , синтезированный известным методом [22] из PdCl_2 (Ч, ОАО «Красцветмет»); $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ч, ОАО «Красцветмет»); $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, Донецкий завод химреактивов); ZnCl_2 и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ч, ООО «Компонент–Реактив»); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ, Черкасский завод химреактивов); NaCl (ХЧ, ОАО «МЗХР»); тиомочевина (ХЧ, ООО «НПф Невский химик»); HCl (ХЧ, АО «БСК») и 25%-ный водный раствор аммиака (ЧДА, ООО «Сигма Тек»).

Концентрацию Pd(II) и Pt(IV) в индивидуальных солянокислых растворах определяли спектрофотометрическими методами с хлоридом олова(II) [19], концентрацию Pd(II) в экстрагируемом соединении и реэкстрактах – аналогичным методом после перевода навески соединения и аликвоты реэкстракта в солянокислые растворы известным способом [19]. Для приготовления раствора, содержащего по 0.005 моль/л Pd(II) и Pt(IV) и 1 моль/л HCl, использовали 0.02 М. индивидуальные растворы Pd(II) и Pt(IV) в 1 моль/л HCl, стандартизованные спектрофотометрическими методами. Индивидуальные 0.005 М. растворы хлоридов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(III) с различной концентрацией HCl готовили с

применением 0.05 М. растворов соответствующих солей в 1 моль/л HCl, стандартизованных комплексометрическими методами: Cu(II) и Ni(II) – с мурексидом, Zn(II) – с эриохромом черным Т [23], Fe(III) – с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора [24]. Концентрацию Pd(II) и Pt(IV) при совместном присутствии в водных растворах и концентрацию неблагородных металлов в индивидуальных растворах и рафинатах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Hitachi 508 (Hitachi), пламя ацетилен–воздух; аналитическая длина волны 247.6 и 265.9 нм для Pd(II) и Pt(IV) соответственно, 324.7, 232.0, 213.8 и 248.3 нм для Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(III) соответственно. Концентрацию ионов металлов в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в водной фазе до и после экстракции с учетом объемного соотношения водной и органической фаз В:О. Экстракцию ионов металлов и реэкстракцию палладия(II) осуществляли в делительных воронках при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$, В:О = 1:1 и интенсивном перемешивании, используя в качестве разбавителя хлороформ или толуол. Время расслоения фаз не превышало 30 с. При изучении влияния температуры на экстракцию палладия(II) использовали термостатируемую делительную воронку, температура поддерживалась с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

2,6-Бис[(метилсульфанил)метил]циклогексан-1-он синтезировали по методу [8] с использованием циклогексан-1-она (ЧДА, АО «ЭКОС-1»), формалина (31%-ный водный раствор, ГОСТ-1625 2016, Россия) и метантиолата натрия, присутствующего в сульфидно-щелочном растворе Оренбургского ГПЗ. Сульфидно-щелочной раствор содержал 0.038 мас% сульфидной и 3.30 мас% меркаптанной серы, представленной преимущественно метантиолатом натрия (95%) [8]. Полученное соединение очищали методом колоночной хроматографии [8]. Его чистота, по данным ГЖХ и спектроскопии ЯМР, составляла 95%. Соединение представляло собой вязкую жидкость светло-желтого цвета. Строение и состав 2,6-бис[(метилсульфанил)метил]гексан-1-она подтверждали методами элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Элементный состав и спектральные характеристики соединения соответствовали приведенным в литературе. По данным спектроскопии ЯМР, соединение являлось смесью

2,6-цис- и 2,6-транс-изомеров в соотношении 4:1 [8]. Растворимость соединения в воде определяли путем контактирования его навески (30 мг) с 9 мл воды при 20°C и периодическом перемешивании в течение 24 ч с последующей оценкой его концентрации в насыщенном водном растворе методом электронной спектроскопии в среде вода–этанол (1:1) при длине волны 210 нм, соответствующей максимуму полосы поглощения перехода $n \rightarrow \sigma^*$ в тиоэфирном атоме серы [25]. Растворы соединения в хлороформе или толуоле готовили по точным навескам.

Экстрагируемое соединение палладия(II) [PdCl₂L] получали в условиях насыщения органической фазы при кислотности водного раствора 1 моль/л HCl, $c_{Pd} = 0.011$ моль/л, $c_L = 0.060$ моль/л (хлороформ), В:О = 8:1 и времени контакта фаз 20 мин. Из насыщенного экстракта соединение осаждали и промывали гексаном и высушивали на воздухе. Выход 81%. Порошок светло-желтого цвета, т. пл. 143–147°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.32–1.52 м (2H, C³H^a, C⁵H^a), 1.84–1.99 м (1H, C⁴H^a), 2.00–2.09 м (1H, C⁴H^c), 2.40 с (6H, 2CH₃S), 2.32–2.46 м (2H, C³H^c, C⁵H^c), 2.46–2.68 м (2H, C²H^a, C⁶H^a), 3.10–3.30 м (2H, 2CH^AS), 3.40–3.56 м (2H, CH^BS). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 21.2 (2CH₃S), 25.5 (C⁴), 35.2 (C³, C⁵), 38.1 (2CH₂S), 51.2 (C², C⁶), 208.5 (C=O). Найдено, %: C 31.35; H 4.58; Cl 17.66; Pd 27.67; S 16.24. C₁₀H₁₈Cl₂OPdS₂. Вычислено, %: C 30.35; H 4.59; Cl 17.92; Pd 26.89; S 16.21.

Спектрофотометрические исследования и определение концентрации платиновых металлов 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 ¹H и ¹³C – на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (рабочая частота 500.13 МГц по ¹H и 125.76 МГц по ¹³C), растворитель CDCl₃, внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителя. Температуру плавления экстрагируемого соединения определяли на нагревательном столике Boettius.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Анпилогова Галина Рудольфовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6541-3285>

Баева Лариса Асхатовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4475-8556>

Бикташева Ляйсан Фаритовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1242-4858>

Ахияров Айдар Айратович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5852-8447>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального центра РАН и Региональному центру коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального центра РАН за предоставленную возможность проведения элементного анализа и регистрации ИК и ЯМР спектров соединений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (темы № 123011300044-5 и № 122031400274-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривоногов В.П., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Хисамутдинов Р.А., Толстиков Г.А., Спирихин Л.В. // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 5. С. 828; Krivonogov V.P., Afzalitdinova N.G., Murinov Yu.I., Khisamutdinov R.A., Tolstikov G.A., Spirikhin L.V. // Russ. J. Appl. Chem. 1998. Vol. 71. N 5. P. 856.
2. Калимгулова А.Н., Парфенова М.А., Улендеева А.Д., Ляпина Н.К., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 11. С. 1818; Kalimgulova A.N., Parfenova M.A., Ulendeeva A.D., Lyapina N.K., Khisamutdinov R.A., Murinov Yu.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79. N 11. P. 1798. doi 10.1134/S1070427206110115
3. Потапов В.В., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И., Баева Л.А., Улендеева А.Д., Ляпина Н.К. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 7. С. 1070; Potapov V.V., Khisamutdinov R.A., Murinov Yu.I., Baeva L.A., Ulendeeva A.D., Lyapina N.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2001. Vol. 74. N 7. P. 1098. doi 10.1023/A:1013098330103
4. Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Хисамутдинов Р.А., Дронов В.И., Нигматуллина Р.Ф. // ЖНХ. 1978. Т. 23. № 11. С. 3084.
5. Голубятникова Л.Г., Хисамутдинов Р.А., Баева Л.А., Муринов Ю.И. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 12. С. 2006. doi 10.1134/S0044460X18120119; Golubyatnikova L.G.,

- Khisamutdinov R.A., Baeva L.A., Murinov Y.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 12. P. 2524. doi 10.1134/S1070363218120113
6. *Wang J., Xu W., Liu H., Yu F., Wang H.* // Min. Eng. 2021. Vol. 163. Article ID 106798. doi 10.1016/j.mineng.2021.106798
7. *Баева Л.А., Улендеева А.Д., Галкин Е.Г., Ерастов А.С., Филимонов С.Н., Ляпина Н.К.* // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 4. С. 32.
8. *Баева Л.А., Улендеева А.Д., Арсланова Д.Д., Шитикова О.В., Галкин Е.Г., Ляпина Н.К.* // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 5. С. 390; *Baeva L.A., Ulendeeva A.D., Arslanova D.D., Shitikova O.V., Galkin E.G., Lyapina N.K.* // Petroleum Chem. 2008. Vol. 48. N 5. P. 393. doi 10.1134/S0965544108050101
9. *Parnes R., Narute S., Pappo D.* // Org. Lett. 2014. Vol. 16. P. 5922. doi 10.1021/ol502937n
10. *Guha C., Sepay N., Halder T., Mallik A.K.* // Synlett. 2018. Vol. 29. P. 1161. doi 10.1055/s-0036-1591961
11. *Баева Л.А., Бикташева Л.Ф., Фатыхов А.А., Ляпина Н.К.* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 788; *Baeva L.A., Biktasheva L.F., Fatykhov A.A., Lyapina N.K.* // Petroleum Chem. 2019. Vol. 59. N 6. P. 615. doi 10.1134/S0965544119060045
12. *Улендеева А.Д., Ляпина Н.К., Баева Л.А.* Меркаптаны нефти и газоконденсатов. Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2014. 120 с.
13. *Гафаров Н.А., Кушнаренко В.М., Бугай Д.Е., Гончаров А.А., Гетманский М.Д., Рахманкулов Д.Л., Чирков Ю.А., Габитов А.И.* В кн.: Ингибиторы коррозии / Под ред. Д.Е. Бугая, Д.Л. Рахманкулова. М.: Химия, 2002. Т. 2. С. 266.
14. *Муринов Ю.И., Майстренко В.Н., Афзалетдинова Н.Г.* Экстракция металлов S,N-органическими соединениями. М.: Наука, 1993. 192 с.
15. *Paiva A.P.* // Metals. 2017. Vol. 7. N 11. Article ID 505. doi 10.3390/met7110505
16. *Gandhi R.M., Yamada M., Haga K., Shibayama A.* // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. Article ID 8709. doi 10.1038/s41598-017-09053-z
17. *Николотова З.И., Карташова Н.А.* Экстракция нейтральными органическими соединениями / Под ред. А.М. Розена. М.: Атомиздат, 1976. Т. 1. 600 с.
18. *Traeger J., Koenig J., Staedtke A., Holdt H.J.* // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 127–128. P. 30. doi 10.1016/j.hydromet.2012.07.002
19. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К.* Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 616 с.
20. *Aires B.E., Fergusson J.E., Howarth D.T., Miller J.M.* // J. Chem. Soc. (A). 1971. N 9. P. 1144. doi 10.1039/J19710001144
21. *Торгов В.Г., Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И.* // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 11. С. 1932; *Torgov V.G., Kostin G.A., Mashukov V.I., Korda T.M., Drapailo A.B., Kas'yan O.V., Kal'chenko V.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 53. N 11. P. 1809. doi 10.1134/S0036023608110235
22. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 173.
23. *Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А.* Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.
24. *Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В., Елисон С.В., Клыгин А.Е., Моисеев И.В.* Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. С. 360.
25. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. С. 423.

Palladium(II) Extraction from Hydrochloric Acid Solutions with 2,6-Bis[(methylsulfanyl)methyl]cyclohexan-1-one

G. R. Anpilogova^{1,*}, L. A. Baeva¹, L. F. Biktasheva¹, and A. A. Akhiyarov¹

¹ Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: gans@anrb.ru

Received July 4, 2024; revised August 26, 2024; accepted September 2, 2024

Palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions with 2,6-bis[(methylsulfanyl)methyl]cyclohexan-1-one, obtained from natural methanethiol, was studied using chloroform as a diluent. Palladium(II) is recovered rapidly and with high efficiency by the extractant from solutions of 0.1–10 mol/L HCl and can be separated with high selectivity from Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III). A coordination mechanism of the palladium(II) extraction from 1 M HCl solutions was established. The extraction agent is coordinated to the Pd(II) ion through donor sulfur atoms in an extracted compound of the [PdCl₂L] type. Stripping of Pd(II) is effectively carried out with a 1 M NH₄OH solution or an acidic (0.1 mol/L HCl) thiourea solution.

Keywords: extraction, palladium(II), hydrochloric acid, 2,6-bis[(methylsulfanyl)methyl]cyclohexan-1-one