

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 4-[(ГЕКСИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]-3,5-ДИМЕТИЛ- 1-ФЕНИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. Г. Р. Анпилогова^{1,*}, Л. А. Баева¹, Р. М. Нугуманов¹

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: hisam@anrb.ru

Поступило в редакцию 10 марта 2023 г.

После доработки 21 марта 2023 г.

Принято к печати 28 марта 2023 г.

Изучена экстракция Pd(II) из азотнокислых растворов комплексобразующим реагентом 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразолом (разбавитель – хлороформ). Реагент с высокой эффективностью экстрагирует Pd(II) из растворов 0.5–5 моль/л HNO₃. Установлено, что из 2 М. растворов HNO₃ палладий(II) извлекается по координационному механизму с образованием экстрагируемого соединения [Pd(NO₃)₂μ-L]_n (*n* > 2). Палладий(II) количественно реэкстрагируется азотнокислым раствором тиомочевины. Реагент перспективен для концентрирования Pd(II) из азотнокислых растворов и высокоселективного отделения его от Fe(III), лантанидов(III), Al(III), Cu(II) и Ni(II).

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

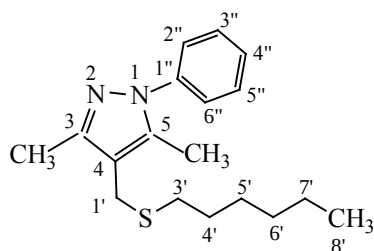
DOI: 10.31857/S0044460X23050116, **EDN:** DCMKKO

Высокоактивные жидкие отходы – азотнокислые (2–4 моль/л HNO₃) рафинаты ПУРЕКС-процесса, образуются в больших объемах при переработке отработавшего ядерного топлива. Они содержат актиниды; лантаниды; цветные и тяжелые металлы – продукты коррозии оборудования; осколочные благородные металлы – Pd (до 0.005 моль/л), Rh, Ru, Ag – и до 0.010 моль/л радиолитической HNO₂. Платиновые металлы негативно влияют на процесс стеклования жидких отходов, что значительно уменьшает срок эксплуатации оборудования и ухудшает условия хранения остеклованных отходов. В связи с этим поиск оптимального способа извлечения осколочных платиновых металлов из рафинатов ПУРЕКС-процесса до настоящего времени остается актуальным [1–3].

Поскольку мировое потребление палладия стабильно превышает его производство из первичного (рудного) сырья [4], то рафинаты ПУРЕКС-процесса рассматриваются в качестве потенциального вторичного ресурса данного металла. Из шести изотопов осколочного палладия только один ¹⁰⁷Pd (содержание 17%) является радиоактивным с мягким β-излучением (энергия излучения *E*_{max} 35 кэВ). В работе [5] обсуждаются возможные области промышленного применения осколочного Pd. Актуально также извлечение Pd из азотнокислых растворов переработки электронного скрапа и отработанных нанесенных катализаторов с отделением его от таких сопутствующих элементов, как Fe, Al, Cu, Ni, Zn и др. [6].

Перспективным гидрометаллургическим методом извлечения Pd(II) из азотнокислых растворов

Схема 1.



Реагент L

является жидкостная экстракция [1]. Литературные данные последних лет [6–12] показывают актуальность синтеза и поиска новых эффективных и селективных экстрагентов палладия(II), удовлетворяющих требованиям, изложенным в работе [1] (быстрое извлечение палладия(II), возможность легкой реэкстракции, химическая и радиационная устойчивость, простой синтез, невысокая цена и др.). Высоким экстракционным сродством и хорошей селективностью по отношению к палладию(II) в азотнокислых средах характеризуются комплексообразующие экстрагенты, содержащие электронодонорные атомы серы или/и азота [1], такие как

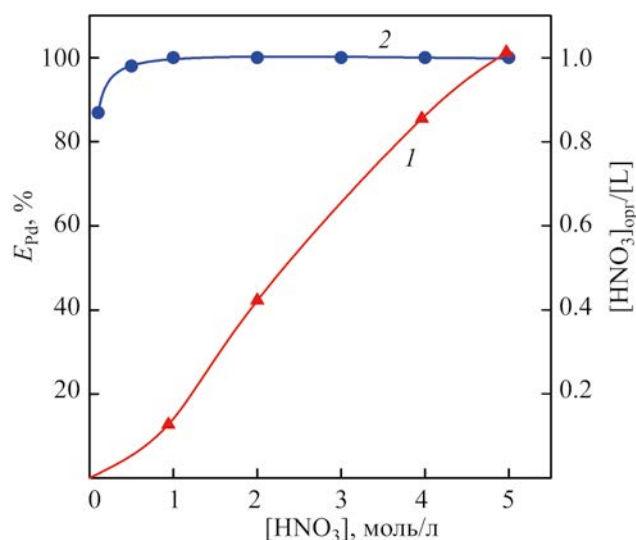


Рис. 1. Зависимость экстракции HNO₃ (1) и степени извлечения палладия(II) (2) реагентом L от исходной концентрации HNO₃ в водной фазе. 1 – c_L 0.030 моль/л, время контакта фаз – 10 мин; 2 – c_{Pd} 0.0052 моль/л, c_L 0.010 моль/л, время контакта фаз – 45 мин.

N,N,N',N'-тетраалкилзамещенные тио- и дитиодигликольамиды [7, 13, 14], дигликольтио- и дитиоамид [8], функционализированные по верхнему ободу тиоэфирными группами каликс[4,6]арены [15], пинцрные лиганды SCS-типа [16], 4-метилбензол-1,2-дитиол [17], 1-бензоил-3-[6-(3-бензоилтиоуреидо)гексил]тиомочевина [18], производные 5-амино-1,2,4-тиадиазола [19]; слабоосновные азотсодержащие гетероциклические соединения: производные 1,2,4-триазола – промышленные реагенты пропиконазол, тебуконазол и пенконазол [20], хелатообразующие реагенты N,N-диоктил-2-[3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-1-ил]ацетамид [11] и N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамид-1,10-фенантролин [12]. Равновесие экстракции палладия(II) из азотнокислых растворов перечисленными комплексообразующими реагентами устанавливается быстрее (за 15–60 мин), чем диалкилсульфидами (за 12 ч при экстракции дигептилсульфидом [21]). Полидентатные реагенты извлекают палладий(II) эффективнее монодентатных [8, 15, 16].

Синтезированный нами комплексообразующий реагент – 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1H-пиразол – с высокой эффективностью и селективностью извлекает Pd(II) из растворов 0.1–6 моль/л HCl (разбавитель – толуол). В экстрагируемом комплексном и, предположительно, полимерном соединении $[PdCl_2\mu-L]_n$ ($n > 2$), полученном при кислотности водной фазы 1 моль/л HCl, реагент является мостиковым бидентатным лигандом, координированным к ионам палладия(II) через донорные атомы азота N² и тиоэфирной серы [22]. Целью данной работы является изучение экстракционных свойств 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1H-пиразола (хлороформ) применительно к извлечению палладия(II) из азотнокислых растворов.

Слабоосновные свойства 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1H-пиразола (далее реагент L) обусловлены наличием в его структуре пиразольного кольца с фенильным заместителем у атома N¹ (схема 1) [22].

Изотерма экстракции азотной кислоты реагентом L (рис. 1, кривая 1) имеет характерную для слабоосновных гетероциклических экстрагентов [20] S-образную форму. При кислотности водной фазы 1.95 моль/л HNO₃ методом сдвига экстракционного равновесия определено значение сольват-

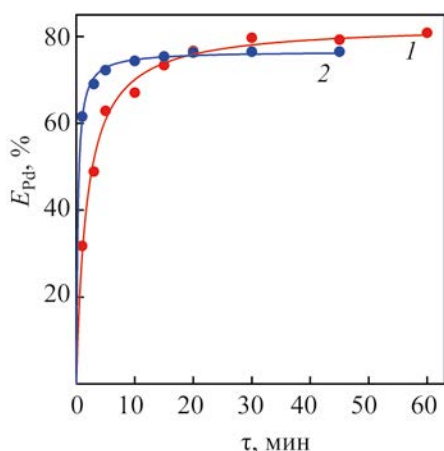
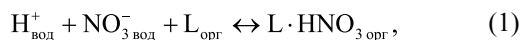


Рис. 2. Кинетические кривые экстракции палладия(II) из азотнокислых растворов. 1 – 1 моль/л HNO_3 , c_{Pd} 0.0052 моль/л, c_{L} 0.0040 моль/л; 2 – 4.0 моль/л HNO_3 , c_{Pd} 0.0052 моль/л, c_{L} 0.0038 моль/л.

ного числа азотной кислоты, равное единице (в диапазоне исходных концентраций реагента $[\text{L}]$ 0.010–0.040 моль/л тангенс угла наклона прямолинейной зависимости логарифма коэффициента распределения кислоты от логарифма концентрации свободного экстрагента $[\text{L}]-[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$ равен 0.966, коэффициент прямолинейной корреляции R^2 0.998). Предположен сольватный механизм экстракции кислоты (1):



Для области исходных концентраций реагента в органической фазе c_{L} 0.010–0.040 моль/л, числа экспериментальных точек 4 и P 0.95 по t -распределению Стьюдента оценен доверительный интервал концентрационной константы экстракции кислоты из раствора 1.95 моль/л HNO_3 : K_{ex} 0.19±0.01. Основность реагента L сопоставима с основностью пенконазола, извлечение кислоты которым из растворов 1.95–2.95 моль/л HNO_3 происходит с образованием монотомов согласно уравнению (1) и характеризуется значением K_{ex} 0.33±0.1 (разбавитель – хлороформ + 15 об% n -октанола) [20]. Реагент L вследствие низкой основности при контакте с умеренно кислыми растворами полностью не протонируется. Так, отношение концентрации кислоты в органической фазе, извлечен-

ной реагентом, к исходной концентрации реагента $[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}/[\text{L}]$ изменяется от 0 до 0.85 с ростом кислотности водной фазы от 0.1 до 4 моль/л HNO_3 (рис. 1, кривая 1). В ИК спектре экстрагируемого соединения кислоты, полученного при кислотности водного раствора 5 моль/л HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}/[\text{L}] = 1.01$) и выделенного из экстракта после испарения разбавителя, полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ сдвинута на 25 см^{-1} в низкочастотную область относительно ее положения в спектре реагента L (1572 см^{-1}). Следовательно, взаимодействие реагента с кислотой осуществляется через атом N^2 пиразольного цикла.

Время установления равновесия экстракции палладия(II) реагентом L из 1 и 4 М. растворов HNO_3 составляет 30 мин (рис. 2), что меньше, чем при экстракции палладия(II) из 1 М. раствора HNO_3 раствором пенконазола в хлороформе (50–60 мин) [20] и значительно меньше, чем при экстракции раствором дигептилсульфида в бензоле (более 12 ч) [21]. В неравновесных условиях палладий(II) быстрее извлекается реагентом L из более кислого раствора, что обусловлено, вероятно, увеличением концентрации акванитратных комплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-m}(\text{NO}_3)_m]^{2-m}$ ($m = 1, 2$) в водной фазе [21, 23], экстрагирующихся, возможно, быстрее аквакомплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Из азотнокислых растворов реагент L (хлороформ) извлекает палладий(II) в 2–3 раза быстрее, чем из солянокислых с аналогичной концентрацией кислоты (1 и 4 моль/л HCl) [22]. Более высокая скорость экстракции палладия(II) из азотнокислых растворов по сравнению с солянокислыми характерна для органических сульфидов [21, 24]. Далее экстракцию палладия(II) и ионов сопутствующих металлов изучали при времени контакта фаз 45 мин.

Палладий(II) с высокой эффективностью извлекается реагентом L из растворов 0.5–5 моль/л HNO_3 (рис. 1, кривая 2). Установлено, что 0.030 М. раствором реагента L из водных растворов с исходной концентрацией ионов металла c_{M} 0.010 моль/л в области концентраций 0.1–5 моль/л HNO_3 не экстрагируются Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) и Al(III) , а Pr(III) не извлекается из растворов 2–4 моль/л HNO_3 , имитирующих кислотность рафинатов ПУРЕКС-процесса. Это позволяет с высокой селективностью отделять палладий(II) от данных сопутствующих элементов.

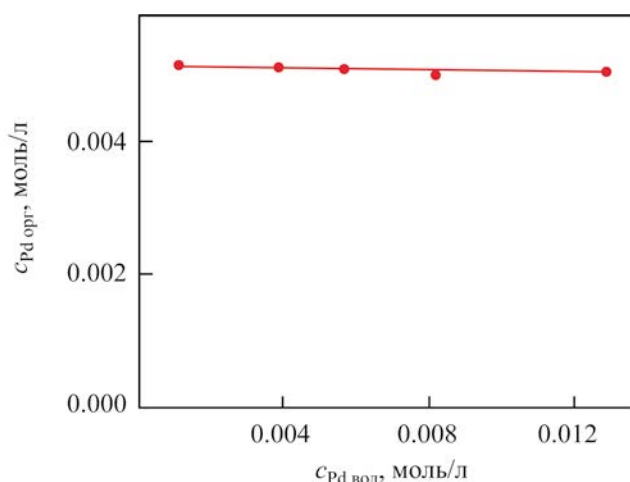


Рис. 3. Изотерма экстракции палладия(II) из растворов 2 моль/л HNO_3 раствором реагента L (c_L 0.0050 моль/л).

Увеличение концентрации NaNO_3 до 2 моль/л и NaNO_2 до 0.5 моль/л не оказывает заметного влияния на степень извлечения палладия(II) ($E_{Pd} > 99.9\%$) из раствора, содержащего 0.0050 моль/л Pd(II) и 2 моль/л HNO_3 , раствором 0.051 моль/л реагента L. Это дает возможность использовать экстрагент для эффективного извлечения палладия(II) из азотнокислых растворов с высоким солевым фоном, а также в присутствии радиолитической HNO_2 .

Изотерма экстракции палладия(II) из растворов 2 моль/л HNO_3 практически не имеет начального участка и сразу выходит на плато (рис. 3), что свидетельствует об очень высокой эффективности экстрагента. Сольватное число палладия(II), определенное методом насыщения органической фазы (рис. 4), равно 1 [$c_{Pd\text{ орг.}}:c_L = 1:(0.99-1.01)$]. Различие в стехиометрии экстракции определяет более высокую эффективность реагента L по сравнению с диалкилсульфидами [21] и производными 1,2,4-триазола – пенконазолом и тебуконазолом [20], извлекающих палладий(II) по координационному механизму с образованием экстрагируемых комплексных соединений типа $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$. Так, в сопоставимых условиях палладий(II) экстрагируется из 1 М. раствора HNO_3 пенконазолом (c_{Pd} 0.010 моль/л, c_L 0.020 моль/л, хлороформ) и реа-

гентом L (c_{Pd} 0.0052 моль/л, c_L 0.010 моль/л, хлороформ) с коэффициентами распределения 13.3 [20] и $\sim 10^4$ соответственно.

Экстрагируемое соединение палладия(II), выделенное из экстракта, насыщенного при кислотности водной фазы 2 моль/л HNO_3 , хорошо растворимо в хлороформе и ацетоне, мало растворимо в толуоле и этаноле и нерастворимо в гексане и воде. Элементный состав соединения соответствует формуле $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}$, что хорошо согласуется со значением сольватного числа. Электронный спектр раствора экстрагируемого соединения в хлороформе относительно растворителя не содержит разрешенных полос. В спектре, записанном относительно раствора реагента L в хлороформе соответствующей концентрации, присутствует широкая интенсивная полоса поглощения переноса заряда с максимумом при 288 нм (ϵ 6890) и широкая полоса поглощения низкой интенсивности в виде плеча с максимумом около 406 нм ($\epsilon \sim 600$). Полосу поглощения в видимой области спектра можно отнести к $d-d$ -переходам в ионе палладия(II), находящемся в поле лигандов плоскостной геометрии. В спектрах растворов комплексных соединений палладия(II) с трибутилфосфиноксидом и трифенилфосфиноксидом типа $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ в дихлорэтаноле полоса, соответствующая $d-d$ -переходам, находится около 400 нм [25].

В ИК спектре экстрагируемого соединения (вазелиновое масло), аналогично спектрам экстрагируемых нитратных комплексов палладия(II) с фосфиноксидами [25], дигептилсульфидом [21] и пенконазолом [20], присутствуют полосы поглощения колебаний связей монодентатно координированного нитрат-иона симметрии C_{2v} : очень интенсивные полосы при 1514 и 1263 cm^{-1} , относящиеся к $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ и $\nu_s(\text{NO}_2)$ соответственно, полоса средней интенсивности при 964 cm^{-1} , относящаяся к $\nu(\text{NO})$, и полосы низкой интенсивности при 790 и 781 cm^{-1} , относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям нитрат-иона. Смещение полос поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ в низкочастотную область на 14 cm^{-1} в спектре соединения относительно ее положения в спектре реагента L может указывать на координацию реагента к иону Pd(II) через атом N^2 пиразольного кольца. Отсутствие в ИК спектре экстраги-

руемого соединения полос поглощения валентных и деформационных колебаний связей координированной или ассоциированной посредством водородной связи воды, свидетельствует об отсутствии воды в соединении.

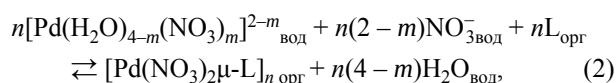
Изменения химических сдвигов сигналов ядер атомов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C экстрагируемого соединения по сравнению с положением соответствующих сигналов в спектрах реагента L аналогичны наблюдаемым в спектрах комплексного соединения $[\text{PdCl}_2\mu\text{-L}]_n$ ($n > 2$), образующегося при экстракции палладия(II) реагентом L из 1 М. раствора HCl [22]. В спектре ЯМР ^1H изучаемого соединения наблюдается смещение синглетных сигналов протонов метильных групп C^3CH_3 и C^5CH_3 на 0.37 м. д. в слабое поле и на 0.13 м. д. в сильное поле соответственно. Значительное дезэкранирование протонов группы C^3CH_3 , расположенной рядом с атомом N^2 , позволяет предположить участие этого гетероатома в образовании донорно-акцепторной связи с ионом палладия(II). В спектре ЯМР ^{13}C экстрагируемого соединения сигналы углеродных атомов гетероцикла C^5 и C^3 испытывают слабopольное смещение на 4.6 и 3.8 м. д. соответственно, а сигнал атома C^4 сдвинут в сильное поле на 3.1 м. д. Полученные данные подтверждают координацию реагента L через атом N^2 в соответствии с работой [22].

В спектре ЯМР ^1H экстрагируемого соединения наибольшее слабopольное смещение в ряду сигналов протонов гексилсульфанилметильного заместителя испытывают мультиплетные сигналы протонов метиленовых групп $1'\text{-CH}_2$ ($\Delta\delta = 0.37$ м. д.) и $3'\text{-CH}_2$ ($\Delta\delta = 0.27$ м. д.), соседних с атомом серы. В спектре ЯМР ^{13}C среди сигналов углеродных атомов тиоэфирного заместителя наибольшим изменением химсдвига характеризуются сигналы атомов $\text{C}^{1'}$ ($\Delta\delta = 5.7$ м. д.) и $\text{C}^{3'}$ ($\Delta\delta = 2.3$ м. д.), соседних с гетероатомом. Эти данные, согласно работе [22], указывают на координацию реагента через атом тиоэфирной серы.

Совокупность полученных спектральных данных позволяет утверждать, что экстрагируемое соединение является нейтральным нитратным комплексом палладия(II) с реагентом L, в котором нитрат-ионы координированы монодентатно, а координация реагента L к ионам металла осущест-

вляется через электронодонорные атомы серы и азота N^2 . Как и хлорокомплекс $[\text{PdCl}_2\mu\text{-L}]_n$ ($n > 2$) [22], изучаемое соединение, вероятно, является полимерным (олигомерным) комплексом типа $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\mu\text{-L}]_n$ ($n > 2$) с реагентом L в качестве мостикового лиганда.

Экстракция палладия(II) из 2 М. растворов HNO_3 осуществляется нейтральной формой реагента L по координационному механизму и с учетом существования комплексных форм палладия(II) в водной фазе $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-m}(\text{NO}_3)_m]^{2-m}$ ($m = 0, 1, 2$) [23] может быть описана уравнением (2).



где $n > 2$.

Высокая эффективность экстрагента позволяет полностью извлекать Pd(II) при небольшом стехиометрическом избытке реагента L за короткое время, что существенно для экстракции из кислых высокоактивных рафинатов ПУРЕКС процесса [1, 2], а также использовать реагент L для концентрирования палладия(II). Так, степень извлечения палладия(II) из 2 М. раствора HNO_3 , содержащего 0.0051 моль/л палладия(II), раствором 0.010 моль/л реагента L при времени контакта фаз 2 и 5 мин составляет 97.8 и $> 99.9\%$ соответственно. Десятикратное концентрирование с полным ($>99.9\%$) извлечением палладия(II) из данного азотнокислого раствора при объемном соотношении водной и органической фаз $\text{B}:\text{O} = 10:1$ и $c_{\text{L}} 0.080$ моль/л достигается при времени контакта фаз 10 мин.

Установлено, что для эффективной реэкстракции палладия(II) могут быть использованы слабoкислые (0.1–0.5 моль/л HNO_3) растворы тиомочевина. Из экстракта, содержащего 0.0051 моль/л палладия(II), при $\text{B}:\text{O} = 1:1$ и времени контакта фаз 15 мин раствором 0.8 моль/л тиомочевины (0.1 моль/л HNO_3) реэкстрагируется 95.5% палладия(II).

Таким образом, проведенные исследования показали, что 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (разбавитель – хлороформ) является высокоэффективным экстрагентом палладия(II) из азотнокислых растворов, в том

числе из растворов с высоким солевым фоном и содержащих до 0.05 моль/л NaNO_2 . Экстракция палладия(II) из 2 М. растворов HNO_3 осуществляется нейтральной формой реагента L по координационному механизму с образованием экстрагируемого соединения типа $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\mu\text{-L}]_n$ ($n > 2$), в котором реагент координирован к ионам Pd(II) через донорные атомы S и N^2 . Возможность эффективной реэкстракции палладия(II) азотнокислым раствором тиомочевины позволяет использовать экстрагент многократно. Реагент L может найти применение для концентрирования и высокоселективного отделения палладия(II) от Fe(III), лантанидов(III), Al(III), Cu(II) и Ni(II) экстракцией из азотнокислых растворов переработки электронного лома, катализаторов и отработавшего ядерного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-[(Гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пирозол (реагент L) синтезировали методом гетероциклизации 3-[(гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-диона с помощью фенилгидразина в среде этанола при нагревании и очищали хроматографически [26]. Индивидуальность соединения подтверждали данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, а также электронной спектроскопии поглощения, которые соответствовали приведенным в литературе [22, 26]. Чистота соединения составляла не менее 95% по данным газожидкостной хроматографии и спектроскопии ЯМР. Растворы реагента L в хлороформе готовили по точным навескам.

В работе использовали растворители гексан и хлороформ квалификации ХЧ (АО «ЭКОС-1»); для приготовления водных растворов использовали следующие реактивы: раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ч. (Завод химических компонентов «Экотек»), предварительно обработанный азотной кислотой для разрушения гидролизированных и полиядерных форм палладия(II) [27]; HNO_3 квалификации ХЧ (ООО Научно-производственная «Камская химическая компания»); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации ХЧ (ЗАО «Уралхимресурс»); $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации ХЧ (Новосибирский завод редких металлов); $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации ЧДА (Донецкий завод химреактивов); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации ЧДА (АО ЛенРеактив); $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квали-

фикации ЧДА (АО Уральский завод химических реактивов); NaNO_3 квалификации ЧДА (ООО «ХлоренХима»); NaNO_2 квалификации ЧДА (ОАО «Азот», Березники); тиомочевину (99%, Китай). В работе использовали свежеприготовленные азотнокислые растворы палладия(II).

Спектрофотометрические исследования и определение концентрации Pd(II) проводили на спектрофотометре Specord M40. ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометре IR Prestige-21 (Shimadzu) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (тонкая пленка или вазелиновое масло). Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker Avance-III [500.13 (^1H), 125.76 МГц (^{13}C)], растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Концентрацию Pd(II) в азотнокислых растворах определяли спектрофотометрическим методом с хлоридом олова(II) [28], в экстрагируемом соединении и тиомочевинном реэкстракте – аналогично после перевода навески соединения и аликвоты реэкстракта в солянокислые растворы известным способом [28]. Концентрацию Fe(III), Al(III), Pr(III), Cu(II) и Ni(II) в водных растворах определяли комплексонометрическими методами аналогично [20, 22]. Концентрацию ионов металлов в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в водной фазе до и после экстракции. Концентрацию азотной кислоты в экстракте при изучении ее экстракции определяли методом двухфазного титрования [20]. Концентрацию кислоты $[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$ экстрагированной реагентом L, рассчитывали по разности концентраций кислоты в экстракте и извлеченной разбавителем в отсутствие экстрагента.

Экстракцию ионов металлов и азотной кислоты и реэкстракцию палладия(II) осуществляли в делительных воронках при температуре $19 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{B}:\text{O} = 1:1$ и интенсивном перемешивании, разбавитель – хлороформ. Время расслоения фаз составляло 30–60 с. Экстракцию азотной кислоты проводили при времени контакта фаз 10 мин, достаточном для установления экстракционного равновесия.

Экстрагируемое соединение палладия(II) $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\mu\text{-L}]_n$ ($n > 2$) получали в условиях насыщения органической фазы. Раствор 0.060 моль/л реагента L в хлороформе перемешивали с 0.010 М.

раствором палладия(II) в 2 моль/л HNO_3 при $\text{B}:\text{O} = 8:1$ в течение 45 мин. Из насыщенного экстракта соединение высаживали и промывали гексаном, затем сушили на воздухе. Порошок светло-желтого цвета, начинает разлагаться при нагревании до 128°C . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 0.89 т (3H, 8'- CH_3 , 3J 6.9), 1.10–1.50 м (6H, 5',6',7'- CH_2), 1.72–1.92 м (2H, 4'- CH_2), 2.14 с (3H, C^5CH_3), 2.68 с (3H, C^3CH_3), 2.64–2.88 м (2H, 3'- CH_2), 3.70–4.20 м (2H, 1'- CH_2), 7.40–7.80 м (5H, 2'',3'',4'',5'',6''-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 11.5 (C^5CH_3), 12.4 (C^3CH_3), 14.0 ($\text{C}^{8'}$), 22.4 ($\text{C}^{7'}$), 27.2 ($\text{C}^{4'}$), 28.4 ($\text{C}^{5'}$), 30.9 ($\text{C}^{1'}$), 31.2 ($\text{C}^{6'}$), 34.3 ($\text{C}^{3'}$), 111.5 ($\text{C}^{4''}$), 128.6 ($\text{C}^{2'',6''}$), 131.0 ($\text{C}^{4''}$), 129.9 ($\text{C}^{3'',5''}$), 137.4 ($\text{C}^{1''}$), 143.9 ($\text{C}^{5''}$), 151.7 ($\text{C}^{3''}$). Найдено, %: C 40.09; H 5.17; N 9.63; Pd 19.79; S 6.03. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{PdS}$. Вычислено, %: C 40.57; H 4.92; N 10.51; Pd 19.97; S 6.02.

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>

Нугуманов Радик Маратович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8649-2680>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и Региональному центру коллективного пользования «Агидель» 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. Ruhela R., Singh A.K., Tomar B.S., Hubli R.C. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 46. P. 24344. doi 10.1039/C4RA0202024C
2. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Ренард Э.В., Торгов В.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. № 3. С. 559; Tatarchuk V.V., Druzhinina I.A., Korda T.M., Renard E.V., Torgov V.G. // Chem. Sustain. Dev. 2003. Vol. 11. N 3. P. 547.
3. Tateno H., Park K.C., Tsukahara T. // Chem. Lett. 2018. Vol. 47. N 3. P. 318. doi 10.1246/cl.171035
4. Cowley A. // PGM Market Report May 2022. Johnson Matthey PLC, 2022. 60 p.
5. Kolarik Z. // Platinum Metals Rev. 2005. Vol. 49. N 2. P. 79. doi 1595/147106705X35263
6. Mastretta R., Poirot R., Bourgeois D., Meyer D. // Solv. Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 2. P. 140. doi 10.1080/07366299.2019.1630073
7. Mowafy E.A., Mohamed D., Alshammari A. // Sep. Sci. Technol. 2015. Vol. 50. N 15. P. 2352. doi 10.1080/01496395.2015.1056359
8. Huang H., Huang C., Wu Y., Ding S., Liu N., Su D., Lv T. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 156. P. 6. doi 10.1016/j.hydromet.2015.05.002
9. Mowafy E.A., Mohamed D. // Orient. J. Chem. 2017. Vol. 33. N 5. P. 2377. doi 10.13005/ojc/330530
10. Торгов В.Г., Ткачев С.В., Ус Т.В. // ЖХХ. 2019. Т. 64. № 4. С. 438. doi 10.1134/S0044457X19040196; Torgov V.G., Tkachev S.V., Us T.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 4. P. 543. doi 10.1134/S0036023619040193
11. Song L., Wang X., Li L., Wang Z., Xu H., He L., Li Q., Ding S. // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 211. Article ID 105888. doi 10.1016/j.hydromet.2022.105888
12. Xiao Q., Song L., Wang X., Xu H., He L., Li Q., Ding S. // Sep. Purif. Technol. 2022. Vol. 280. Article ID 119805. doi 10.1016/j.seppur.2021.119805
13. Ruhela R., Sharma J.N., Tomar B.S., Murali M.S., Hubli R.C., Suri A.K. // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. N 30. P. 3929. doi 10.1016/j.tetlet.2011.05.099
14. Ruhela R., Tomar B.S., Sharma J.N., Seshagiri T.K., Adya V.C., Hubli R.C., Suri A.K. // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48. N 7. P. 1049. doi 10.1080/01496395.2012.724140
15. Torgov V., Kostin G., Korda T., Stoyanov E., Kalchenko V., Drapailo A., Kasyan O., Wipff G., Varnek A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. N 6. P. 781. doi 10.1080/07366290500294970
16. Gandhi M.R., Yamada M., Haga K., Shibayama A. // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. Article ID 8709. doi 10.1038/s41598-017-09053-z
17. Nowier H.G. // Arab J. Nucl. Sci. Appl. 2014. Vol. 47. N 1. P. 53.

18. Turanov A.N., Karandashev V.K., Proshin A.N. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2008. Vol. 26. N 4. P. 360. doi 10.1080/07366290802182865
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Прошин А.Н. // *ЖНХ.* 2009. Т. 54. № 11. С. 1930; Turanov A.N., Karandashev V.K., Proshin A.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 54. N 11. P. 1849. doi 10.1134/S0036023609110278
20. Анпилогова Г.Р., Хисамутдинов Р.А., Голубятникова Л.Г., Муринов Ю.И. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 138; Anpilogova G.R., Khisamutdinov R.A., Golubyatnikova L.G., Murinov Yu.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 1. P. 132. doi 10.1134/S1070363217010212
21. Шмидт В.С., Шорохов Н.А., Никитин С.Д. // *ЖНХ.* 1986. Т. 31. № 4. С. 998.
22. Анпилогова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А., Муринов Ю.И. // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 1. С. 104; Anpilogova G.R., Baeva L.A., Nugumanov R.M., Fatykhov A.A., Murinov Yu.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. N 1. P. 106. doi 10.1134/S0036023620010027
23. Fujii T., Egusa S., Uehara A., Kirishima A., Yamagishi I., Morita Y., Yamana H. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. Vol. 290. N 2. P. 475. doi 10.1007/s10967-011-1284-7
24. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Торгов В.Г. // *ЖНХ.* 2002. Т. 47. № 12. С. 2082; Tatarchuk V.V., Druzhinina I.A., Korda T.M., Torgov V.G. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002. Vol. 47. N. 12. P. 1917.
25. Шорохов Н.А., Шмидт В.С. // *ЖНХ.* 1983. Т. 28. № 5. С. 1240.
26. Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А., Ляпина Н.К. // *ЖОрХ.* 2018. Т. 54. Вып. 3. С. 439; Baeva L.A., Nugumanov R.M., Fatykhov A.A., Lyapina N.K. // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 54. N 3. P. 444. doi 10.1134/S1070428018030120
27. Анпилогова Г.Р., Кондратьева Е.В., Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. // *ЖНХ.* 1996. Т. 41. № 3. С. 447; Anpilogova G.R., Kondrat'eva E.V., Afzaletdinova N.G., Khisamutdinov R.A., Murinov Yu.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996. Vol. 41. N. 3. P. 429.
28. 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.

Extraction Properties of 4-[(Hexylsulfanyl)methyl]-3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazole in the Palladium(II) Recovery from Nitric Acid Solutions

G. R. Anpilogova^{a,*}, L. A. Baeva^a, and R. M. Nugumanov^a

^a Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: hisam@anrb.ru

Received March 10, 2023; revised March 21, 2023; accepted March 28, 2023

Palladium(II) extraction from nitric acid solutions with a complex-forming reagent, 4-[(hexylsulfanyl)methyl]-3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazole, was studied using chloroform as a diluent. The reagent extracts Pd(II) with high efficiency from 0.5–5 M. HNO₃ solutions. It has been established that palladium(II) is extracted from 2 M. HNO₃ solutions by a coordination mechanism with the formation of the extracted compound [Pd(NO₃)₂μ-L]_n (n > 2). Palladium(II) is quantitatively stripped with a nitric acid solution of thiourea. The reagent is promising for the concentration of Pd(II) from nitric acid solutions and its highly selective separation from Fe(III), lanthanides(III), Al(III), Cu(II), and Ni(II).

Keywords: extraction, palladium(II), nitric acid, 4-[(hexylsulfanyl)methyl]-3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazole