

Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов

Synthesis and investigation of the extraction properties of some organic reagents

Кенжетаева С.О.¹, Абдыгалимова С.Ш.², Токмурзин К.Х.², Дюсембаева С.Е.²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);

²ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», Караганда (E-mail: hmi2009@mail.ru)

Жаңа отандық экстрагенттерді іздестіру бойынша зерттеулер жүргізілді. Қолайлы шикізаттар негізінде аминдер және карбон қышқылдарының диалкилгидразидтеріне жататын жаңа органикалық қосылыстар синтезделді. Олардың экстракциялық қасиеттері мен сирек және асыл металдарды бөліп алуға қолдану мүмкіндіктері зерттелді. Ұсынылған экстрагенттермен металдарды бөліп алу үрдісіне қышқылдар табиғаты мен концентрацияларының, сонымен қатар экстракция үрдісіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелді. Ұсынылған реагенттердің экстракциялық қабілеттіліктерінің салыстырмалы талдауы жүргізілді. Көмірсутектік радикалдардың ұзындығына байланысты алынған қосылыстардың экстракциялық қабілеттіліктері әр түрлі болатыны анықталды.

Preliminary investigations of novel native extractive reagents were carried out. Novel organic compounds belonging to the classes of amines and dialkylhydrazides of carboxylic acids based on available raw materials were synthesized. Extraction properties and their application for extracting rare and precious metals were investigated. The influence of the nature and concentration of acids on the process of extracting the metal by the extractive reagent offered as well as the influence of various factors on the extraction process was studied. A comparative analysis of the extraction ability of reagents proposed was carried on. It was revealed that depending on the length of the hydrocarbon radical extraction the ability of compounds obtained is different.

Одним из наиболее важных методов разделения и концентрирования является экстракция. Экстракционный метод отличается универсальностью, он пригоден для выделения почти всех элементов в различных концентрациях. Экстракция позволяет разделять сложные многокомпонентные смеси зачастую эффективнее и быстрее, чем другие методы. Выполнение экстракционного отделения или разделения не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Процесс может быть автоматизирован, при необходимости им можно управлять на расстоянии. Следовательно, на сегодняшний день одной из важных научных задач является поиск высокоэффективных экстрагентов для извлечения редких и благородных металлов.

Анализ литературных данных показывает, что перспективным в этом отношении представляется применение различных вариантов экстракции с использованием фосфорорганических реагентов, которые позволяют селективно отделять благородные металлы от сопутствующих элементов и достигать высоких значений коэффициентов концентрирования.

Задачи теории действия экстрагентов сейчас формулируются по-новому. Во главу угла поставлена теория избирательности, поиск решений, позволяющих априори выбирать экстрагент для избирательного выделения нужного элемента. Большое внимание исследователей привлекает экстракция аминами [1]. Интерес к этим экстрагентам объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот. В научной литературе описаны работы по получению высших алкиламинов взаимодействием высших алкилгалогенидов с аммиаком [2]. Однако реакция приводит к образованию смеси аминов — первичных, вторичных, третичных и четвертичных аммониевых оснований. Процесс получения высших алкиламинов путем аммонолиза жирных кислот и последующего восстановления нитрилов высших кислот в присутствии катализаторов многостадийен и энергоемок, к тому же дефицит высших карбоновых кислот не позволяет использовать этот метод.

Анализируя состояние отечественной гидрометаллургии редких металлов, следует отметить, что экстракционным процессам, которые с успехом могли бы решать ресурсосберегающие, экономические и экологические задачи, не уделено должного внимания, а это связано, в первую очередь, с отсутствием в республике широкого класса селективных органических составляющих. Как известно, доминирующим фактором возможной реализации конкретного процесса до настоящего времени являются достижения в области синтеза коммерчески доступных экстрагентов. В свою очередь, сочета-

ние широкого ассортимента этих составляющих и опыта специалистов позволит решить технологическую задачу по извлечению ценных компонентов.

Исследования в области альтернативного синтеза органических продуктов были направлены на получение последних на основе доступного исходного сырья. В качестве основных источников рассматривались углеводороды нефти, в частности, олефины, или ненасыщенные углеводороды. Эти углеводороды очень доступны и дешевы и поэтому имеют огромное значение в качестве сырья для различных синтезов. Указанные α -олефины при взаимодействии с ацетонитрилом образуют амиды. Полученные алифатические амиды были использованы для получения высших алкиламинов. Втордециламин получен взаимодействием N-втордецилацетамида с моноэтаноламином. В аналогичных условиях при взаимодействии N-второктадецилацетамида и моноэтаноламина синтезирован второктадециламин. В отличие от указанных выше способов синтез вторгексиламина и втортетрадециламина проведен при взаимодействии амидов с гидроксилсодержащим органическим реагентом. В качестве последнего использован полиэтиленгликоль, который является отходом производства этиленгликоля. Состав полученных аминов доказан данными элементного анализа, а индивидуальность подтверждена данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре аминов имеются полосы поглощения при 3509 и 3344 см^{-1} , которые соответствуют поглощению первичной аминогруппы. Наблюдаются также полосы поглощения в области 1616 см^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям аминогруппы. Физико-химические константы синтезированных аминов приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Физико-химические характеристики синтезированных аминов

| Соединение | Т. пл., °С | Т. кип., °С | n_D^{20} | d_4^{20} |
|---|------------|-------------|------------|------------|
| $\text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ | -19 | 133 | 1,4184 | 0,7666 |
| $\text{Me}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 34 | 220 | 1,4389 | 0,7945 |
| $\text{Me}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 37 | 293 | 1,4487 | 0,8093 |
| $\text{Me}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 38 | 342 | 1,4422 | 0,8528 |

Рений экстрагируют аминами в большинстве случаев из относительно кислых растворов, при этом в таких системах амины присутствуют в виде соответствующих ионов аммония. На основании проведенных исследований нами найдено, что по способности к экстракции рения синтезированные амины различаются. При экстракции перренат-иона алкиламином удлинение углеводородной цепочки уменьшает константу, начиная с C_{12} , что связано, возможно, с «открытой» структурой соединений (удлиненность радикала от аминного азота).

Второктадециламин в широком интервале концентраций минеральной кислоты (50–600 г/л) и при использовании различных растворителей практически не экстрагирует перренат-ионы. Вероятно, это связано со строением амина. Втортетрадециламин относительно хорошо экстрагирует рений. Следует отметить, что извлечение практически возможно при концентрации амина в керосине до 1 %. При большей концентрации наблюдается помутнение водной фазы, что связано с образованием соли амина, которую трудно разрушить. Это согласуется с приведенным выше описанием влияния длины углеводородной цепочки аминов на их экстракционную способность. Понижение степени экстракции связано также с полимеризацией молекул амина. Было обнаружено, что с ростом длины цепи алкильного радикала от 6 до 10 атомов углерода извлечение элемента в органическую фазу повышается. Полученные результаты позволяют убедиться в зависимости экстракционной способности реагентов от их строения.

Экстракцию металлов аминами часто проводят в присутствии минеральных кислот. Поэтому в данной работе исследовано влияние природы и концентрации кислот. Рений (VII) присутствует в водных растворах в виде аниона ReO_4^- , соответствующего сильной кислоте HReO_4 . Эта кислота экстрагируется нейтральными экстрагентами, к которым относятся амины, по анионообменному механизму. Результаты работ подтвердили известное положение о том, что извлечение каждой из кислот снижается при увеличении концентрации другой кислоты, присутствующей в водном растворе. Учет связывания солей аминов кислотами очень важен для объяснения количественных закономерностей экстракции солей металлов солями аминов. Правильное понимание закономерностей экстракции кислот является основой для исследования реакции солей металлов. Неполные сведения об экстракции кислот могут привести к ошибочным выводам о механизме экстракции солей металлов. В связи с этим проведено исследование экстракционной способности синтезированных алифатических аминов

по отношению к рению из серноокислых, солянокислых и азотнокислых растворов. Изучены зависимости коэффициентов распределения рения от природы и концентрации указанных кислот. На рисунке представлены графики зависимости коэффициентов распределения рения (D_{Re}) от кислотности минеральной кислоты при экстракции алифатическими первичными аминами.

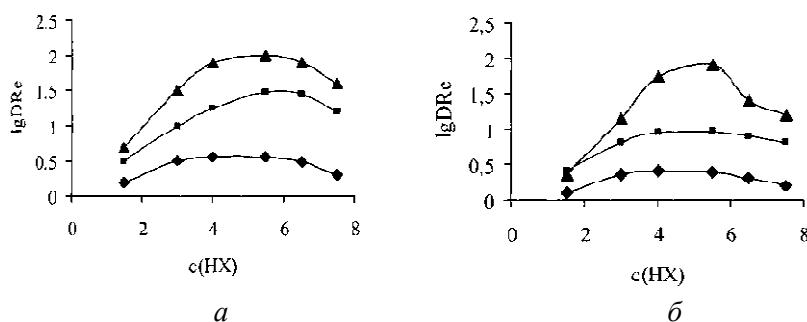


Рис. Влияние концентрации минеральной кислоты на коэффициенты распределения рения при экстракции алкиламинами: *а* — втордециламин; *б* — вторгексиламин; 1 — экстракция из H_2SO_4 ; 2 — экстракция из HCl ; 3 — экстракция из HNO_3

Следует отметить, что экстракция алифатическими аминами из солянокислых растворов проходит почти на порядок ниже, чем из серноокислых. Из азотнокислых растворов рений извлекается с еще более низким значением D_{Re} .

С учетом того, что в технологии чаще образуются серноокислые ренийсодержащие растворы, лабораторные испытания проводили с использованием указанных растворов. Из всех испытанных аминов наиболее эффективным для экстракции рения оказался втордециламин. С целью максимального концентрирования рения экстракционное насыщение осуществляли методом насыщения. Результаты показали, что достаточно высокое извлечение рения в органическую фазу наблюдается на первых 10 циклах насыщения, а затем степень извлечения резко снижается.

Анализ литературы показывает, что в качестве эффективных экстрагентов можно также использовать гидразиды карбоновых кислот. Однако гидразиды карбоновых кислот как экстрагенты имеют ряд недостатков, как, например, плохо совместимы с органическими растворителями, недостаточно устойчивы к гидролизу и имеют небольшую емкость органической фазы по металлу [3]. Между тем введение алкильных заместителей может привести к улучшению их экстракционных свойств.

Нами на основе местного легкодоступного сырья — ацетальдегида синтезирован гидразид уксусной кислоты, на основе которого по известной методике [3] последующим взаимодействием с двукратным количеством алкилбромидов (этил, бутил, амил, гексил, гептил) были получены соответствующие диалкилгидразиды уксусной кислоты (ДАГУК). Чистота и индивидуальность полученных веществ подтверждена данными ГЖХ и ИК-спектроскопии.

ДАГУК — амфотерные соединения. Для определения pK_{a1} и pK_{a2} использовали спектрофотометрический метод.

Для оценки синтезированных соединений как экстрагентов были изучены их физико-химические свойства: растворимость в воде, наиболее важных растворителях, растворах минеральных кислот, устойчивость к гидролизу, емкость по массе. Как показали экспериментальные данные, диалкилгидразиды уксусной кислоты в воде практически нерастворимы. Растворимость их в 0,1 моль/л соляной кислоты и 1 моль/л аммиака незначительна. Растворимость в органических растворителях с ростом длины радикала от C_2H_5 до C_5H_{11} увеличивается с 0,1 моль/л до 3,8 моль/л, затем снижается у реагентов с радикалом C_6H_{13} и C_7H_{15} .

Для исследования экстракционной способности синтезированных диалкилгидразидов уксусной кислоты были использованы растворы цианистых комплексов золота и серебра. Раствор подщелачивался до pH, равным 8–9. Органическая фаза представляла 0,03 моляльный раствор ДАГУК в растворителе, состоящем из 90 % керосина и 10 % октанола. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз 1:2.

Результаты экспериментов показали прямолинейную зависимость степени извлечения анионов металлокислот от длины радикала. Установлено, что экстракционная способность соединений увели-

чивается с ростом концентрации последних. Наилучшие результаты извлечения получены с 0,32 моль/л ДАГУК.

Наблюдается тенденция изменения полной емкости по массе экстрагентов по металлу в зависимости от количества углеродных атомов в молекуле. Поскольку емкость по массе экстрагента по извлекаемому металлу является основной характеристикой любого экстрагента, то из этого следует, что лучшим экстрагентом должен быть тот, у которого выше емкость по массе. Результаты изучения зависимости емкости по массе от длины углеводородных цепей показали, что увеличение числа углеродных атомов в радикале обуславливает снижение емкости по массе.

По сравнению с известными экстрагентами (ТОА, ТАА) исследуемые соединения хорошо извлекают металлы из растворов с высоким содержанием серной кислоты.

Таким образом, проводимые исследования, сосредоточенные на развитие таких приоритетных задач, как разработка технологически приемлемых методов синтеза веществ с практически полезными свойствами, расширит возможности извлечения и концентрирования металлов.

References

1. Schmidt B.C. Extraction by amines. — М.: Atomizdat, 1970. — 312 p.
2. Barton, Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. — М.: Chemistry, 1982. — Vol. 3. — 736 p.
3. Radushev A.V., Batueva T.D., Gusev V.Y. Physico-chemical properties of N,N'-dialkylhydrazides of 2-ethylhexanoic acid // J. Gen. Chem. — 2006. — Vol. 76. — № 8. — P. 1246–1249.

УДК 547.057

Синтез и химические превращения 4-(N-морфолил)бензальдегида Synthesis and chemical transformations of 4-(N-morpholy)benzaldehyde

Нуркенов О.А.¹, Аринова А.Е.²

¹ТОО «Институт органического синтеза и углеродной химии Республики Казахстан», Караганда (E-mail: nurkenov_oral@mail.ru);

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

4-(N-морфолил)бензальдегидтің синтезі және кейбір химиялық түрлендірулері жүргізілді. Қысқатолқынды сәулелендіру жағдайында 4-(N-морфолил)бензальдегидтің алыну реакциясы 30 мин ішінде ДМФА-те жүретіндігі анықталды. Үшкомпонентті конденсация тиомочевина, ацетосірке эфирі және 4-(N-морфолил)бензальдегид Биджинелли реакциясы бойынша конвекционды қыздыру және қысқатолқынды сәулелендіру жағдайында этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин карбоксилаттың алынуы зерттелді. Әрі қарай оның хлорсірке қышқылының метил эфирімен әрекеттесуі 3,5-дигидро-2Н-тиазоло[3,2-а]пиримидинді алынуына әкеледі.

Synthesis and some chemical transformations 4-(N-morpholy)benzaldehyde were carried out. It was revealed that in conditions of the MW-irradiation reaction of reception 4-(N-morpholy)benzaldehyde can be successfully carried out within 30 minutes in the DMF environment. The three-componental condensation tioareo, acetoacetic ester and 4-(N-morpholy)benzaldehyde on reaction Biginelli in the conditions of classical heating and microwave irradiation with the formation of ethyl 6-methyl-4-(4-morpholinophenyl)-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate were studied. The further interaction of the latter with the methyl ether chlorine acetic leads to the transformation into corresponding 3,5-dihydro-2H-thiazole[3,2-a] pyrimidine.

Известно, что альдегиды являются важными синтонами в органическом синтезе разного класса соединений, в том числе и гетероциклических [1]. В [2] описываются методы получения аминозамещенных ароматических бензальдегидов из соответствующих аминов (морфолин, пиперидин) и *o*-фторбензальдегида при их кипячении в растворе ДМФА в присутствии поташа. Синтезированные аминозамещенные ароматические альдегиды используют далее для синтеза важных гетероциклических спиропроизводных хинолинов. В связи с этим, для нас представлял интерес получить аминозамещенный ароматический бензальдегид из морфолина и *n*-фторбензальдегида.