

2-ФЕНИЛ- И 2,2-ДИМЕТИЛ-О-АЛКИЛГИДРАЗИНКАРБОТИОАТЫ КАК НОВЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

В.Ю. Гусев, Т.Д. Батуева

Вадим Юрьевич Гусев (ORCID 0000-0003-2278-2106)*, Татьяна Дмитриевна Батуева (ORCID 0000-0002-6708-7062)

Институт технической химии УрО РАН, ул. Академика Королева, 3, Пермь, Российская Федерация, 614013

E-mail: gusevvyu53@mail.ru*, tdbatueva@mail.ru

В работе описаны синтез и экстракционные свойства 2-фенил- и 2,2-диметил-О-алкилгидразинкарботиоатов. Полученные вещества охарактеризованы температурами плавления, их строение подтверждено данными ИК и ¹H ЯМР спектров. У них обнаружено существование Z, E-изомерии, связанной с вращением фрагментов молекулы вокруг связи C–N. Экстракционные свойства соединений изучались с производными О-бутилгидразинкарботиоатов. В качестве ионов металлов были выбраны представители цветных (Cu(II), Ni(II), Co(II)), редких (Re(VII)) и благородных (Pd(II), Pt(IV), Ag(I)) металлов. Установлено, что оба реагента обладают экстракционными свойствами по отношению к этим металлам. Реагент с фенильным радикалом не извлекает Ni(II) и Co(II) до pH 5. Они экстрагируются им в интервале pH 8-10 на 95-98%. Ионы Cu(II) начинают извлекаться в несколько более кислой области и в интервале pH 5-12 экстрагируются на 94-99%. 2,2-диметилпроизводное начинает извлекать цветные металлы в более кислой среде. Извлечение меди(II) в интервале pH 3-12 составляет 98-99,5%. Ионы Re(VII) экстрагируются в интервале pH 2-10,5 на 85-90%. Ионы Pd(IV) извлекаются фенильным производным в интервале C_{HCl} = 6 моль/л – pH 4 на 94-99%, в то время как диметилпроизводное извлекает их только в слабокислых растворах с pH 1-4 на 95-99%. Ионы Pt(IV) экстрагируются фенилпроизводным на 85-90% из слабокислых сред. При увеличении концентрации кислоты их извлечение снижается. Диметилпроизводное извлекает Pt(IV) во всем исследованном интервале кислотности на 20-30%. Оба реагента экстрагируют Ag(I) в узком интервале концентрации HCl на 80-85%.

Ключевые слова: 2-фенил- и 2,2-диметил-О-алкилгидразинкарботиоаты, синтез, экстракция

2-PHENYL- AND 2,2-DIMETHYL-O-ALKYLHYDRAZINECARBOTHIATES AS NEW COMPLEXING REAGENTS

V.Yu. Gusev, T.D. Batueva

Vadim Yu. Gusev (ORCID 0000-0003-2278-2106)*, Tatiana D. Batueva (ORCID 0000-0002-6708-7062)

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Korolev st., 3, Perm, 614013, Russia

E-mail: gusevvyu53@mail.ru*, tdbatueva@mail.ru

In this paper synthesis and extraction properties of 2-phenyl- and 2,2-dimethyl-O-alkylhydrazinecarbothioates have been described. The compounds obtained are characterized with melting points. Their composition has been supported with IR and ¹H NMR spectra. Z, E-isomerism is found to exist in these compounds. It connects with rotation around C–N bond parts of molecule. Extraction properties of these compounds have been studied with O-buthylhydrazinecarbothioate

derivatives. Ions of nonferrous (Cu(II), Ni(II), Co(II), rare (Re(VII) and noble (Pd(II), Pt(IV), Ag(I)) metals were chosen. Both reagents were established to demonstrate extraction properties towards these metals. Reagent with phenylic radical does not extract Ni(II) and Co(II) till pH 5. Extraction degree of these metals in the range of pH 8-10 achieves 95-98%. Ions of Cu(II) begin to be extracted in slightly more acidic solutions and in the range of pH 5-12 reagent extracts 94-99% of Cu(II). 2,2-dimethyl derivative starts to recover nonferrous metals from more acidic solutions. In the range of pH 3-12 it extracts 98-99.5% of Cu(II). In the range of pH 2-10,5 extraction degree of Re(VII) equals 85-90%. 2-phenyl derivative extracts 94-99% of Pd(II) in the range of CHCl₃ = 6 моль/л – pH 4, whereas its extraction degree with 2,2-dimethyl derivative achieves 95-99% only in the range of pH 1-4. 2-phenylic derivative extracts 85-90% of Pt(IV) from subacidic media. With an increase in acid concentration extraction degree of Pt(IV) is decreased. 2,2-dimethyl derivative extracts 20-30% of Pt(IV) in the all acidity range under investigation. Both reagents extract 80-85% of Ag(I) in the very narrow range of HCl concentration.

Key words: 2-phenyl- and 2,2-dimethyl-O-alkylhydrazinecarbothioates, synthesis, extraction

Для цитирования:

Гусев В.Ю., Батуева Т.Д. 2-фенил- и 2,2-диметил-О-алкилгидразинкарботиоаты как новые комплексообразующие реагенты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 1. С. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7114.

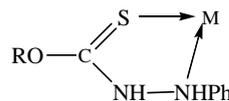
For citation:

Gusev V.Yu., Batueva T.D. 2-phenyl- and 2,2-dimethyl-O-alkylhydrazinecarbothioates as new complexing reagents. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 1. P. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7114.

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве процессов разделения и концентрирования веществ используются такие методы как экстракция, флотация, сорбция и др. Во многих случаях основу этих методов составляют процессы комплексообразования, т.е. взаимодействия органических лигандов с ионами металлов, находящимися в растворе или на поверхности минералов. От свойств лигандов зависит эффективность этих процессов. Большое количество разнообразных объектов и источников сырья для промышленности, которые представляют собой сложные смеси, вызывает необходимость создания новых реагентов для извлечения из них полезных веществ. Поэтому поиск новых реагентов-комплексообразователей для процессов разделения и концентрирования веществ является важной задачей.

Такие реагенты характеризуются наличием у них функциональной группы, в состав которой входят гетероатомы, прежде всего атомы N, O, S. Соединениями, у которых можно ожидать наличие комплексообразующих свойств, являются 2-фенил- и 2,2-диметил-О-алкилгидразинокарботиоаты общих формул ROCSNHNHPh и ROCSNHN(Me)₂. Исходя из строения их функциональной группы можно предполагать, что они будут реагировать с ионами металлов с образованием пятичленного хелатного цикла с помощью атомов серы и концевой азота:



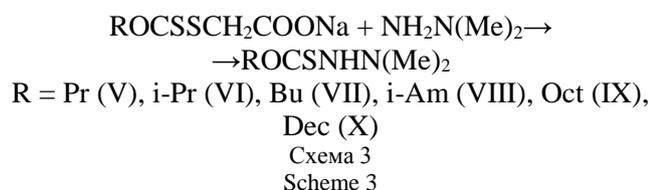
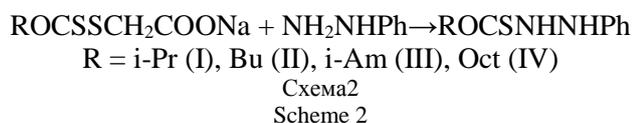
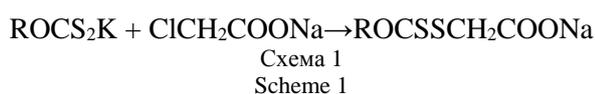
Наличие фенильного или метильных радикалов у концевой атома азота функциональной группы будет вызывать в ней различное перераспределение электронной плотности: фенильный радикал, обладающий отрицательным индукционным эффектом, будет понижать, а метильные радикалы с положительным индукционным эффектом, наоборот, повышать ее. Это может по-разному влиять на ее реакционную способность по отношению к ионам металлов и, следовательно, комплексообразующие свойства этих соединений будут различаться.

Публикаций, посвященных этим типам соединений, очень немного. В 60-70-х годах прошлого века имелись единичные работы, касающиеся получения и спектров низших представителей этих соединений. В нескольких американских и британских патентах они были предложены в качестве фунгицидов. Статей, посвященных их комплексообразующим свойствам и вытекающему из них применению для разделения и концентрирования веществ, обнаружено не было. Поэтому изучение этих соединений в качестве потенциальных реагентов для этих процессов представляет интерес. В частности, перспективно исследование их свойств как экстракционных реагентов, поскольку экстрак-

ция широко используется для извлечения из первичных и вторичных ресурсных источников редких (например, рений) [1-4], благородных (например, платина, палладий и серебро) [5-14], цветных (например, кобальт, никель и медь) [15-21] металлов.

Целью работы является получение новых замещенных О-алкилгидразинкарботиоатов, содержащих у концевого атома азота фенильный или два метильных радикала, и определение принципиальной возможности использования их в процессах экстракционного разделения ионов металлов.

Для того чтобы использоваться в качестве экстракционных реагентов, соединения должны хорошо растворяться в органических растворителях, не смешивающихся с водой, прежде всего в алифатических и ароматических углеводородах, которые широко используются в промышленности. Поэтому в настоящей работе внимание было сконцентрировано на получении алкилгидразинкарботиоатов с более длинными углеводородными радикалами, обеспечивающими лучшую совместимость с этими средами. В качестве исходных соединений для получения замещенных О-алкилгидразинкарботиоатов используются дитиокарбонаты, промышленно выпускаемые реагенты. Поскольку сами дитиокарбонаты не вступают в реакцию нуклеофильного замещения с гидразином и его производными, они предварительно переводятся в соли алкоксидитиокарбонилтиоуксусной кислоты путем их взаимодействия с солью хлоруксусной кислоты [22, 23]. Образовавшаяся соль реагирует с производными гидразина, давая конечные продукты. Протекающие реакции можно представить следующими схемами:



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Инфракрасные спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex80V (Bruker, США) в вазелиновом масле, спектры ¹H ЯМР – на спектрометре AvanceNeo 400 (Bruker) в CDCl₃. Значения

pH растворов определяли на иономере И-160М (ООО «Антех») со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Элементный анализ выполняли на анализаторе CHNS-932 (LECO Corporation, США). Индивидуальность соединений и массу молекулярного иона определяли на хромато-масс-спектрометре GC-MS Agilent 7890B/5977B. Содержание металлов в растворах – на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (ThermoScientific, США).

Общая методика синтеза 2-фенил- и 2,2-диметил-О-алкилгидразинкарботиоатов. К раствору дитиокарбоната в воде прикапывали при перемешивании эквимолярное количество натриевой соли хлоруксусной кислоты, полученной взаимодействием хлоруксусной кислоты и карбоната натрия в небольшом количестве воды. После добавления всего количества соли оставляли стоять реакционную смесь на несколько часов при комнатной температуре. Затем прикапывали при перемешивании эквимолярное количество свежеперегнанного фенилгидразина или несимметричного диметилгидразина. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 2-3 сут. В случае выпадения осадка его отфильтровывали, маточник встряхивали 3 раза с небольшими порциями хлороформа и сушили его Na₂SO₄. После отгонки хлороформа остаток закристаллизовывался. Его объединяли с отфильтрованным осадком и перекристаллизовывали. При образовании в реакционной смеси жидкой фазы встряхивали ее три раза с хлороформом и далее поступали аналогичным образом.

Синтез 2,2-диметил-О-пропилгидразинкарботиоата. 7,73 г (0,044 моль) пропилдитиокарбоната калия растворяли в 30 мл H₂O. Прикапывали при перемешивании раствор 0,044 моль ClCH₂COONa (получен из 4,15 г ClCH₂COOH и 2,32 г Na₂CO₃) в 20 мл. H₂O. Реакционная смесь стояла 4 ч. После этого прикапывали при перемешивании 3,3 мл (0,044 моль) свежеперегнанного несимметричного диметилгидразина. Реакционная смесь стояла 3 сут. Образовалось большое количество осадка. Его отфильтровывали. Маточник встряхивали 3 раза с 10-15 мл хлороформа. Объединяли все порции хлороформа и сушили его Na₂SO₄. Отгоняли хлороформ на водяной бане. Оставшаяся в колбе жидкость постепенно кристаллизуется. Общая масса полученных кристаллов - 4,04 г (56%).

Методика экстракционного эксперимента. В делительную воронку емкостью 25 мл помещали 1 мл водного раствора соли, содержащего 0,004-0,005 моль/л ионов Cu(II), Ni(II), Co(II), Re(VII),

0,01-0,05 моль/л ионов Ag(I), Pd(II), Pt(II), растворы NH₄OH или H₂SO₄ (в случае Pd(II), Pt(IV) и Ag(I) использовали HCl) для создания определенного значения pH и доводили водой до 10 мл. Добавляли 2 мл 0,05 моль/л раствора реагента и встряхивали в течение 5 мин. После расслаивания фаз (происходит мгновенно) водный слой отделяли, фильтровали и определяли значение pH_{равн}. Остаточное содержание ионов Cu(II), Ni(II), Co(II), Ag(I), Pd(II) находили атомно-абсорбционным методом. Остаточное содержание Pt(IV) определяли фотометрически с SnCl₂ [24]. Остаточное содержание Re(VII) находили фотометрически с тиомочевой [25].

2-фенил-О-изопропилгидразинкарботиоат (I). Выход – 42% (очищенный), т.пл. = 79,5-80,5 °C (i-PrOH:H₂O = 1:1). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., J/Гц: 7,77 (уш. д, 1 H, NHCS, J = 7,6); 7,23 (т, 2 H, C₆H₅, J = 7,6); 6,95-6,73 (дд, 3 H, C₆H₅); 5,55 (уш. с, 1H, OCH); 3,93 (уш. с, 1H, NH, NHPH); 1,34 (д, J = 4,7), 1,16 (с) (6 H, 2 CH₃). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3231, 3168 (NH); 1549 (S=C–NH); 1230 (C=S). Найдено, %: C 57,92; H 6,86; N 11,36; S 15,46. Вычислено, %: C 57,11; H 6,71; N 13,32; S 15,25. M⁺ 210.

2-фенил-О-бутилгидразинкарботиоат (II). Выход – 83%, т.пл. = 70,5-71 °C (T_{пл.} = 71-73 °C [21]).

2-фенил-О-изоамилгидразинкарботиоат (III). Выход – 93%, т.пл. = 86-87 °C (i-PrOH:H₂O = 5:6). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., J/Гц: 7,97 (с), 7,87 (с) (1 H, NH); 7,32-7,13 (м, 2 H, C₆H₅); 6,84 (дд, 3 H, C₆H₅, J = 31,9; 26,2); 6,37 (с, 0,55 H), 5,87 (с, 0,45 H) (NHPH); 4,49 (уш. д, 2H, OCH₂, J = 5,2); 1,86-1,25 (м, 3 H, CH₂CH(CH₃)₂); 0,95(с), 0,76(с) (6 H, 2 CH₃). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3294, 3190 (NH); 1522 (S=C–NH); 1223 (C=S). M⁺ 238.

2-фенил-О-октилгидразинкарботиоат (IV). Выход – 27%, т.пл. = 68-68,5 °C (i-PrOH:H₂O = 1:1). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., J/Гц: 7,82 (с, 1 H, NH); 7,31-7,20 (м, 3H, NH, C₆H₅); 6,98-6,73 (м, 3 H, C₆H₅); 4,47 (уш. с, 2H, OCH₂); 1,82-0,98 (м, 12H, C₆H₁₂CH₃); 0,89 (уш. с, 3 H, CH₃). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3307, 3189 (NH); 1521 (S=C–NH); 1226 (C=S).

2,2-диметил-О-пропилгидразинкарботиоат (V). Выход – 56%, т.пл. = 69-69,5 °C (i-PrOH:H₂O = 1:3). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д.: 7,08 (уш. с, 0,6H), 6,74 (уш. с, 0,4H) (NH, E- и Z-изомеры); 4,54 (т, 1,4 H, J = 6,7), 4,38 (уш. с, 0,6 H) (OCH₂, E- и Z-изомеры); 2,64, 2,58 (с, 6 H, N(CH₃)₂, E- и Z-изомеры); 1,82 (дд, J = 14,2; 7,1), 1,72 (уш. с) (2 H, CH₂CH₃, E- и Z-изомеры); 0,98 (т, 3 H, CH₂CH₃, J = 7,5). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3179 (NH); 1537 (S=C–NH); 1196 (C=S). M⁺ 162.

2,2-диметил-О-изопропилгидразинкарботиоат (VI). Выход – 49%, т.пл. = 80-81 °C (i-PrOH:H₂O = 1:4). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д.: 7,06 (уш. с, 1H, NH); 5,62 (уш. с, 1 H, OCH), 2,62 (уш. с, 6 H, N(CH₃)₂), 1,37 (с, 6 H, 2 CH₃). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3169 (NH); 1545 (S=C–NH); 1226 (C=S). M⁺ 162.

2,2-диметил-О-бутилгидразинкарботиоат (VII). Выход – 60%, т.пл. = 38,5-41 °C (i-PrOH:H₂O = 1:2,5). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., J/Гц: 7,41 (уш. с, 0,53 H), 6,89 (уш. с, 0,21 H) (1 H, NH); 4,58 (т, 1,2 H, J = 6,5), 4,42 (уш. с, 0,8 H) (OCH₂, E- и Z-изомеры); 2,58 (с), 2,20 (с) (6 H, N(CH₃)₂, E- и Z-изомеры); 1,76 (м), 1,65 (м) (2 H, OCH₂CH₂, E- и Z-изомеры); 1,42 (м, 2 H, CH₂CH₃); 0,95 (т, 3 H, CH₃, J = 7,3). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3183 (NH); 1539 (S=C–NH); 1187 (C=S). Найдено, %: C 47,77; H 9,29; N 15,63; S 19,10. Вычислено, %: C 47,70; H 9,15; N 15,89; S 18,19. M⁺ 176.

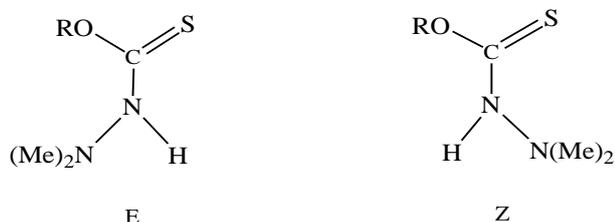
2,2-диметил-О-изоамилгидразинкарботиоат (VIII). Выход – 57%, т.пл. = 50-51,5 °C (i-PrOH:H₂O = 1:2). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., J/Гц: 7,21 (уш. с, 1 H, NH); 4,71-4,10 (м, 2 H, OCH₂, E- и Z-изомеры); 2,70 (с), 2,59 (с) (6 H, N(CH₃)₂, E- и Z-изомеры); 1,72 (м), 1,47 (м) (3 H, CH₂CH); 0,94 (д, 6 H, 2 CH₃, J = 6,3). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3176 (NH); 1540 (S=C–NH); 1190 (C=S). Найдено, %: C 50,57; H 9,71; N 14,48; S 17,08. Вычислено, %: C 50,49; H 9,53; N 14,72; S 16,85. M⁺ 190.

2,2'-диметил-О-октилгидразинкарботиоат (IX). Выход – 10%, т.пл. = 44-45 °C (i-PrOH:H₂O = 1:1,5). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., J/Гц: 7,01 (уш. с., 0,6 H), 6,71 (уш. с., 0,3 H) (NH, E- и Z-изомеры); 4,57 (т, 1,3 H, J = 6,8), 4,41 (уш. с., 0,6 H) (OCH₂, E- и Z-изомеры); 2,64 (с.), 2,57 (с.) (6 H, N(CH₃)₂, E- и Z-изомеры); 1,84-1,72 (м, 1,3 H), 1,72-1,60 (м, 0,7 H) (OCH₂CH₂); 1,43-1,18 (м, 10 H, (CH₂)₅CH₃); 0,87 (т, 3 H, CH₃, J = 6,8). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3154 (NH); 1543, 1526 (S=C–NH), 1198 (C=S).

2,2-диметил-О-децилгидразинкарботиоат (X). Выход – 17%, т.пл. = 55-55,5 °C (i-PrOH:H₂O = 1:1). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., J/Гц: 7,06 (уш. с., 0,5 H), 6,72 (уш. с., 0,3 H) (NH, E- и Z-изомеры); 4,56 (т, 1,3 H, J = 6,8), 4,40 (т., 0,6 H, J = 6,4) (OCH₂, E- и Z-изомеры); 2,63 (с.), 2,56 (с.) (6 H, N(CH₃)₂, E- и Z-изомеры); 1,84-1,72 (м, 1,3 H), 1,72-1,61 (м, 0,7 H) (OCH₂CH₂); 1,43-1,18 (м, 14 H, (CH₂)₇CH₃); 0,87 (т, 3 H, CH₃, J = 6,8). Спектр ИК, ν/см⁻¹: 3153 (NH); 1540, 1527 (S=C–NH), 1195 (C=S).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2,2-Диметил-О-алкилгидразинкарботиоаты, как и замещенные в функциональной группе гидразиды [26], существуют в виде Z, E-изомеров. Это связано с вращением фрагментов молекулы вокруг связи C–N. О наличии такой изомерии свидетельствует удвоение или уширение сигналов протонов групп $\text{OCH}_2\text{N}(\text{Me})_2$ и NH в спектрах ^1H ЯМР. Для 2-фенилзамещенных О-алкилгидразинкарботиоатов не наблюдается удвоения сигналов. Видимо, из-за стерических препятствий, создаваемых объемным фенильным радикалом, вращение затруднено, и эти соединения находятся в виде одного изомера.



Все полученные соединения – кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворимые в хлороформе, толуоле, изопропиловом спирте и нерастворимые в воде. Соединения (V–X) растворимы в гексане. Растворимость соединений (I–IV) в гексане зависит от алкильного радикала и увеличивается с ростом его длины. Если соединение (I) в нем практически нерастворимо, то соединение (IV) частично растворяется. Таким образом, растворимость обоих типов соединений в углеводородных растворителях создает возможность использования их в экстракционных процессах концентрирования и разделения ионов металлов.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Для предварительного изучения экстракционных свойств полученных веществ были выбраны соединения (II) и (VII). Соединение (II) растворяли в ксилоле, а соединение (VII) в керосине. Была изучена экстракция Cu(II), Ni(II), Co(II) и Re(VII). Эти элементы часто используются в тестовых испытаниях на экстракционную способность новых соединений по отношению к цветным и редким металлам. После встряхивания водная и органическая фазы расслаиваются быстро. Установлено, что реагент (II) не извлекает Ni(II) и Co(II) до pH 5 (рис. 1). С повышением pH степень их извлечения возрастает и в интервале pH 8–10 составляет 95–98%. Ионы Cu(II) начинают извлекаться в более кислой среде. При pH 4 степень их извлечения составляет 82% и в интервале pH 5–12 они экстрагируются на 94–99%.

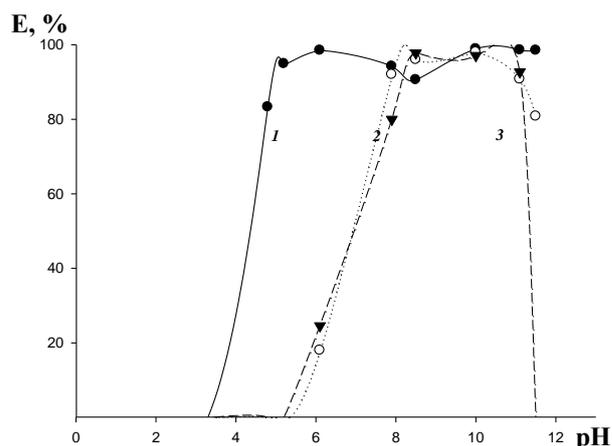


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (E) ионов Cu(II), Ni(II) и Co(II) от pH 0,05 моль/л раствором BuOCSNHNHPh(II) в ксилоле. 1 – медь(II) (27,6 мг/л); 2 – кобальт(II) (29,3 мг/л); 3 – никель(II) (24,5 мг/л). Соотношение объемов органической и водной фаз ($V_o : V_v$) = 1 : 5; время встряхивания. – 5 мин

Fig. 1. Dependence of recovery degree (E) of ions of Cu(II), Ni(II) and Co(II) vs pH with 0.05 mol/l solution of BuOCSNHNHPh (II) in xylol. 1 – copper(II) (27.6 mg/l); 2 – cobalt(II) (29.3 mg/l); 3 – nickel(II) (24.5 mg/l). Organic to aqueous phase volume ratio ($V_o : V_{aq}$) = 1 : 5; time to shake – 5 min

Реагент (VII) начинает извлекать катионы в более кислой среде (рис. 2). Он эффективно извлекает медь(II) на 98–99,5% в более широком интервале pH 3–11. Кобальт(II) заметно извлекается при pH > 6. В интервале pH 8–10 он экстрагируется на 90–92%. Никель(II) начинает экстрагироваться при pH > 4. При pH 5 степень его извлечения составляет 65% и повышается с ростом pH до 97–98%. Ионы Re(VII) экстрагируются на 85–90% в интервале pH 2–10,5. Таким образом, реагент (VII) работает в более кислых средах и может селективно извлекать медь(II) в интервале pH 2,5–3,5 в присутствии никеля(II) и кобальта(II).

Такое различное поведение реагентов может быть связано с различием в индукционных эффектах заместителей при концевом атоме N. Фенильный радикал обладает –I-эффектом, который понижает электронную плотность на функциональной группе и, тем самым, снижает ее реакционную способность по отношению к катионам металлов. Образующиеся комплексы имеют недостаточную прочность и разрушаются в слабокислой среде. Метильные группы, благодаря своему +I-эффекту, повышают электронную плотность на функциональной группе, что вызывает образование более прочных комплексов, устойчивых в более кислых средах.

Многие экстракционные реагенты благородных металлов имеют в своем составе атом серы.

Поскольку этот атом также входит в состав функциональной группы исследуемых реагентов, представляло интерес изучить их экстракционные свойства по отношению к таким металлам. Для проведения испытаний были выбраны ионы Pd(II), Pt(IV), экстракцию которых изучают наиболее часто, и ионы Ag(I).

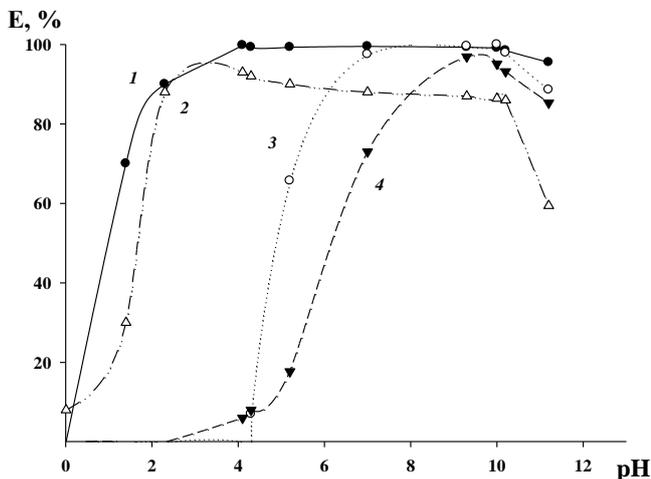


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (E) ионов Cu(II), Re(VII), Ni(II) и Co(II) от pH 0,05 моль/л раствором BuOCSNHN(Me)₂ (VII) в керосине. 1 – медь(II) (27,6 мг/л); 2 – рений(VII) (92,5 мг/л); 3 – никель(II) (24,5 мг/л); 4 – кобальт(II) (29,3 мг/л). Vo : Vв = 1 : 5; время встряхивания. - 5 мин
Fig. 2. Dependence of recovery degree (E) of ions of Cu(II), Re(VII), Ni(II) and Co(II) vs pH with 0.05 mol/l solution of BuOCSNHN(Me)₂ (VII) in kerosene. 1 – copper(II) (27.6 mg/l); 2 – rhenium(VII) (92.5 mg/l); 3 – nickel(II) (24.5 mg/l); 4 – cobalt(II) (29.3 mg/l). Vo : V_{aq} = 1 : 5; time to shake - 5 min

Ионы Pd(II) количественно извлекаются соединением (II) в широком интервале кислотности pH = 1 - C_{HCl} = 6 моль/л (рис. 3). Извлечение Pt(IV) этим реагентом из растворов HCl 1-3 моль/л не превышает 20%. С уменьшением кислотности до pH 1-2 степень ее извлечения возрастает до 90%. При дальнейшем росте pH она постепенно снижается до 63-65% (pH 9). Таким образом, этот реагент позволяет отделить ионы Pd(II) от Pt(IV) в хлороводородных средах. Ионы Ag(I) экстрагируются в очень узком интервале кислотности (2,5-3 моль/л HCl) на 82-85%.

Реагент (VII) извлекает ионы Ag(I) в несколько более широком интервале концентрации HCl 1-3 моль/л на 78-85% (рис. 4). Характер извлечения ионов Pd(II) и Pt(IV) этим реагентом иной, чем у соединения (II). Степень извлечения Pd(II) в хлороводородных средах снижается с ростом концентрации HCl с 98-99% (1 моль/л HCl) до 10% (6 моль/л HCl). Ионы Pt(IV) в 1 моль/л HCl извлекаются на 35%. При росте концентрации кислоты до 3 моль/л степень их извлечения снижается до

30%. В слабодиссоциированных растворах (до pH 4) палладий(II) экстрагируется на 95-99%. При повышении значений pH степень его извлечения плавно понижается до 85% (pH 9). Степень экстракции платины(IV) в таких растворах также плавно увеличивается с 25% (pH 2) до 30% при pH 9. Реагент (VII) оказался более эффективным для разделения этих элементов в слабодиссоциирующих средах, чем четвертичные соли фосфония, которые из 0,1 моль/л HCl экстрагируют 70-75% Pd(II) и 60-68% Pt(IV) [8].

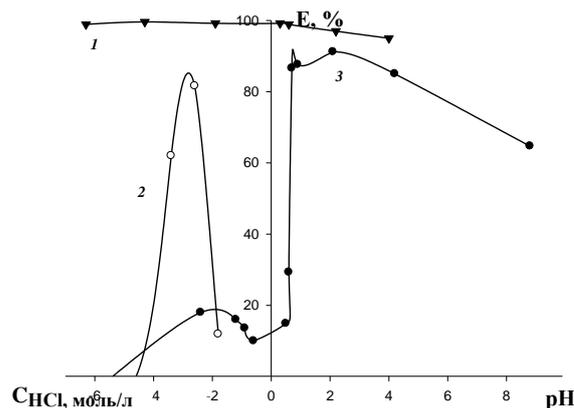


Рис. 3. Зависимость степени извлечения (E) ионов Pd(II), Ag(I) и Pt(IV) от pH и концентрации HCl 0,05 моль/л раствором соединения (II) в ксилоле. 1 – палладий(II) (504 мг/л); 2 – серебро(I) (134,9 мг/л); 3 – платина(IV) (671 мг/л). Vo : Vв = 1 : 5; время встряхивания. - 5 мин
Fig. 3. Dependence of recovery degree (E) of ions of Pd(II), Ag(I) and Pt(IV) vs pH and HCl concentration with 0.05 mol/l solution of compound(II) in xelol. 1 – palladium(II) (504 mg/l); 2 – silver(I) (134.9 mg/l); 3 – platinum(IV) (671 mg/l). Vo : V_{aq} = 1 : 5; time to shake - 5 min

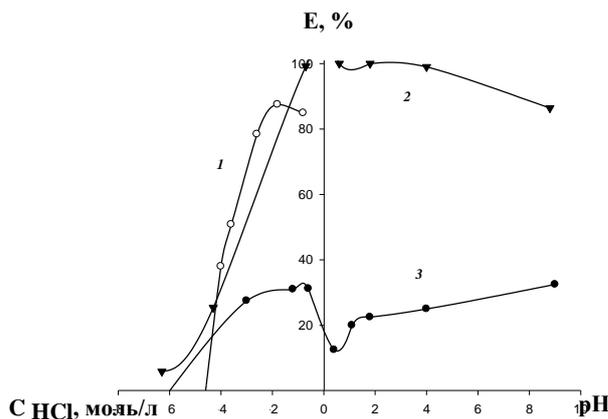


Рис. 4. Зависимость степени извлечения (E) ионов Ag(I), Pd(II) и Pt(IV) от pH и концентрации HCl 0,05 моль/л раствором соединения(VII) в керосине. 1 – серебро(I) (134,9 мг/л); 2 – палладий(II) (504 мг/л); 3 – платина(IV) (671 мг/л). Vo : Vв = 1 : 5; время встряхивания. - 5 мин
Fig. 4. Dependence of recovery degree (E) of ions of Ag(I), Pd(II) and Pt(IV) vs pH and HCl concentration with 0.05 mol/l solution of compound(VII) in kerosene. 1 – silver(I) (134.9 mg/l); 2 – palladium(II) (504 mg/l); 3 – platinum(IV) (671 mg/l). Vo : V_{aq} = 1 : 5; time to shake - 5 min

ВЫВОДЫ

Синтезированы новые замещенные О-алкилгидразинкарботиоаты. Обнаружено, что 2,2-диметил-О-алкилгидразинкарботиоаты существуют в виде E, Z-изомеров. Установлено, что полученные соединения обладают комплексообразующими свойствами, которые проявляются в их способности экстрагировать ионы цветных (Cu, Ni, Co), редких (Re) и благородных (Pd, Pt, Ag) металлов. Они представляют интерес для дальнейшего более детального изучения в качестве экстракционных реагентов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124020500033-8.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was financed under the State Contractual Order on the theme № 124020500033-8.

The work was carried out using the equipment of The Core Facilities Center «Research of materials and matter» at the PFRC UB RAS.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Srivastava R. R., Lee Jae-chun, Kim Min-seuk.** Complexation chemistry in liquid-liquid extraction of rhenium. *J. Chem. Tech. Biotech.* 2015. V. 90. N 10. P. 1752-1764. DOI: 10.1002/jctb.4707.
2. **Fang Da-wei, Gu, Xue-jun, Xiong Ying, Yue Shuang, Li Jun, Zang Shu-liang.** Thermodynamics of Solvent Extraction of Rhenium with Trioctyl Amine. *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. N 1. P. 424-427. DOI: 10.1021/jc900402w.
3. **Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P.** Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources. *Min. Eng.* 2021. V. 161. P. 106719. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106719.
4. **Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S.** Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan. *Hydrometallurgy.* 2011. V. 109. N 1-2. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.04.014.
5. **Jha M. K., Gupta D., Lee Jae-chun, Kumar V., Jeong J.** Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review. *Hydrometallurgy.* 2014. V. 142. P. 60-69. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.11.009.
6. **Boudesocque S., Mohamadou A., Conreux A., Marin B., Dupont L.** The recovery and selective extraction of gold and platinum by novel ionic liquids. *Sep. Pur. Tech.* 2019. V. 210. P. 824-834. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.002.
7. **Jimenez de Aberasturi D., Pinedo R., Ruiz de Larramendi I., Ruiz de Larramendi J. I., Rojo T.** Recovery by hydro-metallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters. *Min. Eng.* 2011. V. 24. N 6. P. 505-513. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.12.0.
8. **Cieszynska A., Wisniewski M.** Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. *Sep. Pur. Tech.* 2011. V. 80. N 2. P. 385-389. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.05.025.
9. **Aguila B., Sun Qi, Cassidy H.C., Shan Chuan, Liang Zhiqi-ang, Al-Enizic A.M., Nafadyc A., Wright J.T., Meulenber R.W., Ma Shengqian.** A Porous Organic Polymer Nanotrap for Efficient Extraction of Palladium. *Ang. Chem., Int. Edit.* 2020. V. 59. N 44. P. 19618-19622. DOI: 10.1002/anie.202006596.
10. **Davudabadi F. M., Shemirani F., Gharehbaghi M.** Ferrofluid-based dispersive solid phase extraction of palladium. *Talanta.* 2013. V. 109. P. 121-127. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.01.061.
11. **Cieszynska A., Wisniewski M.** Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos IL 101/toluene mixtures as novel extractant. *Sep. Pur. Tech.* 2010. V. 73. N 2. P. 202-207. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.04.001.
12. **Baksi A., Gandi M., Chaudhari S., Bag S., Sen Gupta S., Pradeep Th.** Extraction of Silver by Glucose. *Ang. Chem., Int. Edit.* 2016. V. 55. N 27. P. 7777-7781. DOI: 10.1002/anie.20151012.
13. **Леснов А.Е., Пустовик Л.В., Сарана И.А.** Экстракция ионов металлов 4-бензоил- и 4-(3-нитробензоил)-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 63-69.
14. **Lesnov A.E., Pustovik L.V., Sarana I.A.** Extraction of metal ions by 4-benzoyl- or 4-(3-nitrobenzoyl)-1-hexyl-3-methyl-2-pyrazoline-5-ones. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 9. P. 63-69 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6216.
15. **Содатдинова А.С., Усачева Т.Р., Сафармамадзода С.М.** Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 22-31.
16. **Sodatdinova A.S., Usacheva T.R., Safarmamadzoda S.M.** Complexation of silver (I) with 1-methyl-2-mercaptoimidazole in water-ethanol solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 22-31 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6645.
17. **Rafiqhi P., Yaftian M. R., Noshiranzadeh N.** Solvent extraction of cobalt(II) ions; cooperation of oximes and neutral donors. *Sep. Pur. Tech.* 2010. V. 75. N 1. P. 32-38. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.07.006.
18. **Shang K., Yang Y. Z., Guo J. X., Lu W. J., Liu F., Wang W.** Extraction of cobalt by the AOT microemulsion system. *J. Rad. Nuc. Chem.* 2012. V. 291. N 3. P. 629-633. DOI: 10.1007/s10967-011-1443-x.
19. **Meshram P., Abhilash, Pandey B.D.** Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources. *Min. Proc. Ext. Met. Rev.* 2019. V. 40. N 3. P. 157-193. DOI: 10.1080/08827508.2018.1514300.
20. **Cheng Chu-Yong, Barnard K.R., Zhang Wen-Sheng, Robinson D.J.** Synergistic solvent extraction of nickel and cobalt: A Review of recent developments. *Sol. Ext. Ion Exch.* 2011. V. 29. N 5-6. P. 719-754. DOI: 10.1080/07366299.2011.595636.
21. **Jha M.K., Gupta D., Choubey P.K., Kumar V., Jeong J., Lee Jae-chun.** Solvent extraction of copper, zinc, cadmium and nickel from sulfate solution in mixer settler unit (MSU).

- Sep. Puf. Tech.* 2014. V. 122. P. 119-127. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.10.045.
20. **Fu W., Chen Q., Hu H., Niu C., Zhu Q.** Solvent extraction of copper from ammoniacal chloride solutions by sterically hindered β -diketone extractants. *Sep. Puf. Tech.* 2011. V. 80. N 1. P. 52-58. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.04.005.
 21. **Panigrahi S., Parhi P.K., Sarangi K., Nathsarma K.C.** A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N. *Sep. Puf. Tech.* 2009. V. 70. N 1. P. 58-62. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.08.013.
 22. **Kai A. J., Uffe A., Arne H.** Thioacids and their derivatives. XV. (Alkoxythiocarbonyl) hydrazines and [(alkylthio)thiocarbonyl]hydrazines. *Acta Chem. Scandinavica.* 1969. V. 23. N 6. P. 1916-34. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-1916.
 23. **Юсковец В.Н., Ананьева Е.П., Труханова Ю.А., Чернов Н.М., Яковлева И.П., Ксенофонтова Г.В.** Однореакторный синтез и антимикробная активность О-алкилгидразинкарбонатов. *Журн. общ. химии.* 2022. Т. 92. № 8. С. 1175-1180. DOI: 10.31857/S0044460X22080030.
 - Yuskovets V.N., Anan'eva E.P., Trukhanova Yu.A., Chernov N.M., Yakovlev I.P., Ksenofontova G.V.** One-Pot Synthesis and Antimicrobial Activity of O-Alkyl Hydrazinecarbothioates. *Rus. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. N 8. P. 1378-1383. DOI: 10.1134/s1070363222080035.
 24. **Гиндсбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К.** Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1972. 614 с.
 - Gindsburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokof'eva I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaya V.I., Belskaya N.K.** Analytical chemistry of platinum metals. M.: Nauka. 1972. 614 p. (in Russian).
 25. **Борисова Л.В., Ермаков А.Н.** Аналитическая химия рения. М.: Наука. 1974. 320 с.
 - Borisova L.V., Ermakova A.N.** Analytical chemistry of rhenium. M.: Nauka. 1974. 320 p. (in Russian).
 26. **Bouchet P., Elguero J., Jacquier R., Pereillo Jean-Marie.** Etude par RMN de la configuration d'hydrazides. *Bull. Soc. Chim. France.* 1972. N 6. P. 2264-2271.

Поступила в редакцию 04.06.2024

Принята к опубликованию 09.06.2024

Received 04.06.2024

Accepted 09.06.2024