

СИНТЕЗ ЭКСТРАГЕНТА НА ОСНОВЕ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© С. О. Бондарева, Т. Р. Нугуманов, И. С. Назаров, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69
E-mail: bondarevaso@anrb.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2019 г.
После доработки 28 июня 2019 г.
Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Термической конденсацией диэтилентриамин с неодакановой кислотой получен N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодаканамид). Показана принципиальная возможность применения смеси синтезированного диамида с неодакановой кислотой для экстракции редкоземельных металлов из хлоридных растворов. Определены коэффициенты разделения пар Er–Gd, Er–Y и Lu–Er; изучены условия рекстракции редкоземельных металлов и регенерации экстрагента.

Ключевые слова: диэтилентриамин; неодакановая кислота; N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодаканамид); экстракция; редкоземельные металлы; иттриевая подгруппа

DOI: 10.1134/S0044461819110100

Диэтилентриамины, ацилированные жирными карбоновыми кислотами, являются промежуточным продуктом в процессе получения катионоактивных и амфолитных поверхностно-активных веществ. Как правило, нетоксичные, биоразлагаемые и термостабильные, они синтезируются в одну стадию с высоким выходом, а исходным сырьем для синтеза являются недорогие и доступные промышленные реагенты. Диэтилентриамин, диацилированный α, α' -разветвленными синтетическими жирными кислотами C₈–C₁₄, был предложен нами в качестве экстрагента платиновых металлов из солянокислых растворов [1, 2], а его смесь с α, α' -разветвленными кислотами C₈–C₁₄ показала себя эффективным экстрагентом редкоземельных металлов [3]. В настоящее время в России фактически прекращено производство высших изомерных кислот. Наиболее доступной и подходящей для синтеза экстрагентов карбоновой кислотой является неодакановая кислота [4], которую в промышленных объемах производят в Европе, США и Китае. Неодакановая кислота представляет собой смесь 10–15 изомерных α, α' -, α, α', β - и $\alpha, \alpha', \delta, \delta'$ -разветвленных карбоновых кислот общей формулы R₁R₂R₃CCOОН. Наличие заместителей в α - и особенно в β -положениях к реакционно-

му центру обуславливает стерические затруднения при конденсации изомеров неодакановой кислоты с диэтилентриамином. Однако проблема утилизации непрореагировавшей неодакановой кислоты легко решается, если целевым продуктом синтеза будет не диамид неодакановой кислоты, а его смесь с непрореагировавшей неодакановой кислотой — экстрагент для извлечения редкоземельных металлов.

Целью настоящей работы было оптимизировать реакцию термической конденсации диэтилентриамин с неодакановой кислотой и оценить возможность применения синтезированного экстрагента для концентрирования и разделения редкоземельных металлов.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали диэтилентриамин (ОАО «Каустик», Стерлитамак), предварительно перегнанный при 59–60°C (2 мм рт. ст.), и неодакановую кислоту (техн., ExxonMobil Chemical, США) без предварительной очистки. N,N'-(Иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодаканамид) (диаамид) синтезировали термической конденсацией неодакановой кислоты с диэтилентриамином в атмосфере азота, за ходом реакции

следили с помощью ГЖХ. Синтез осуществляли при мольном соотношении диэтилентриамин:неодекановая кислота 1:2, 1:3 и 1:4; температуру варьировали в интервале 170–250°C, вес исходной реакционной смеси во всех экспериментах составлял 10 ± 0.1 г.

Синтез диамида. Реакционную смесь перемешивали при 80–100°C в течение 0.5 ч, затем нагревали до требуемой температуры и выдерживали в течение 6–10 ч при перемешивании с отводом паров воды, выделяющейся в процессе конденсации диэтилентриамин с неодекановой кислотой, затем охлаждали в токе азота до комнатной температуры и отмывали от примесей по методике [3]. Диамид, вязкое бледно-желтое вещество, представляет собой высококипящую смесь изомеров. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3348 ср (NH), 1635 с (C=O), 1533 с [δ (NH)]. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.81–1.62 м (38H, C₉H₁₉), 2.77 т (4H, $J = 5.7$ Гц, CH₂NH), 3.34 т (4H, $J = 5.5$ Гц, CH₂NHCO), 6.37 уш. с (2H, NHCO). Спектр ЯМР ¹³C (125.47 МГц, CDCl₃), δ С, м. д.: 39.04 уш. с (CH₂NHCO); 41.98, 42.07, 45.29, 45.39, 45.67, 45.74 (C_{четв}); 48.89 (CH₂NH); 177.41, 177.50, 177.59, 177.65, 177.72, 178.18, 178.48, 178.73 (C=O). Масс-спектр (ХИАД), m/z (%): 412 [M + H]⁺ (100), 410 [M–H][–] (100).

Для удаления побочного амида неодекановой кислоты 5%-ный раствор синтезированного продукта в толуоле («чистый») промывали 0.5 М раствором HCl до образования бесцветной водной фазы, затем органическую фазу нейтрализовали 1–2%-ным водным раствором аммиака (до pH равновесной водной фазы 6–7), промывали 3 М раствором хлорида натрия и использовали в качестве экстрагента. Концентрацию диамида и неодекановой кислоты в растворе экстрагента определяли методом потенциометрического титрования в 60%-ном водном изопропиловом спирте (фоновый электролит — 0.5 М NaClO₄).

Исходные растворы эрбия(III) и лютеция(III) готовили соответственно из хлоридов эрбия ErCl₃·6H₂O («чистый») или лютеция LuCl₃·6H₂O (х.ч.), а также хлорида натрия (х.ч.). Исходный раствор иттрия(III) готовили растворением карбоната иттрия Y₂(CO₃)₃·3H₂O (х.ч.) в растворе 1 М соляной кислоты (х.ч.), добавляя необходимое количество хлорида натрия (х.ч.). Концентрацию редкоземельных металлов в исходных растворах, рафинатах и в реэкстрактах определяли прямым комплексонометрическим титрованием комплексом III с ксиленоловым оранжевым в присутствии ацетатного буфера. Методика проведения экстракционного эксперимента подробно описана в работе [3], в настоящей работе соотношение водной и органической фаз составляло 1:1, вре-

мя контакта фаз 5 мин, экстракцию и реэкстракцию проводили при комнатной температуре (21–22°C), поскольку ранее было показано [3], что в интервале 0–40°C температура оказывает незначительное влияние на извлечение редкоземельных металлов смесью α, α' -замещенных карбоновых кислот и диацилированного диэтилентриамин. Для реэкстракции редкоземельных металлов использовали 0.1 М раствор соляной кислоты, содержащий 3.0 М хлорида натрия. В процессе экстракции образования третьей фазы не наблюдали, для каждой экспериментальной точки рассчитывали материальный баланс: $[PЗМ]_{рекс} + [PЗМ]_{раф} = [PЗМ]_{исх}$, где [PЗМ] — содержание редкоземельных металлов соответственно в реэкстракте, рафинате и исходном растворе. В расчет принимались только результаты $[PЗМ]_{исх} \in \leq 95; 105 \geq \%$.

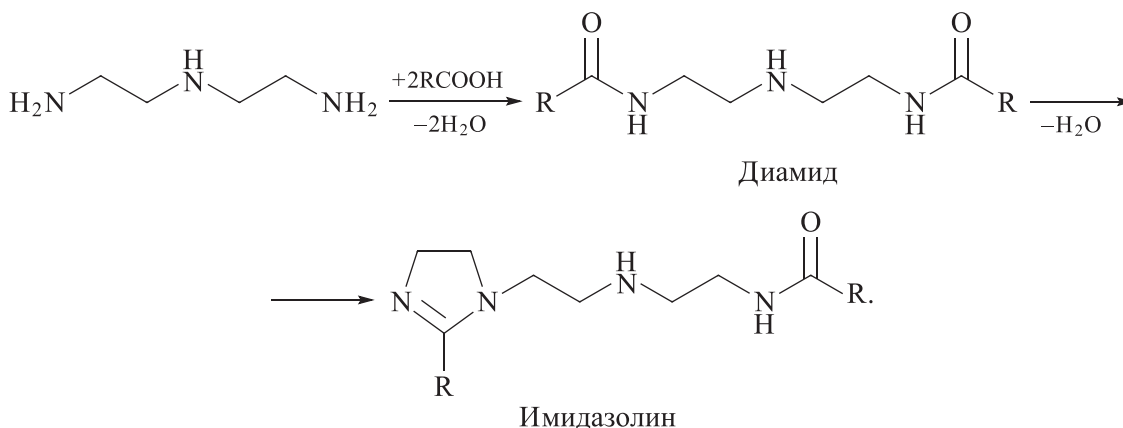
Разделение редкоземельных металлов изучали на модельных растворах следующего состава (моль·дм⁻³): [Er] = 0.0105, [Lu] = 0.0100, [NaCl] = 3.0, [HCl] = 0.05 (раствор 1); [Er] = 0.0465, [Y] = 0.0485, [NaCl] = 3.0, [HCl] = 0.05 (раствор 2); [Er] = 0.0520, [Gd] = 0.0505, [NaCl] = 3.0, [HCl] = 0.05 (раствор 3); [Er] = 0.0480, [Lu] = 0.0495, [NaCl] = 3.0, [HCl] = 0.05 (раствор 4). При совместном присутствии редкоземельных металлов концентрацию эрбия в реэкстрактах, рафинатах и модельных растворах определяли спектрофотометрическим методом, используя хорошо разрешенные полосы поглощения $\lambda_{max} = 380$ нм ($\epsilon = 4.4$) и $\lambda_{max} = 523$ нм ($\epsilon = 2.8$), связанные со сверхчувствительными электронными переходами $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ соответственно. Содержание иттрия, гадолиния и лютеция в реэкстрактах, рафинатах и модельных растворах определяли по разности суммарной концентрации редкоземельных металлов, определяемой прямым комплексонометрическим титрованием, и концентрации эрбия.

ИК-спектр записывали на ИК-Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) в пленке. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре Bruker Avance III, рабочие частоты 500.13 (¹H) и 125.47 МГц (¹³C), растворитель — CDCl₃, внутренний стандарт — TMS. Анализ реагентов методом ГЖХ осуществляли на приборе Shimadzu GC-2014 при 200–320°C: для анализа неодекановой кислоты использовали колонку HP-INNOWax (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), для анализа диамида — колонку SE-30 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Масс-спектры были зарегистрированы на жидкостном квадрупольном масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV химической ионизацией при атмосферном

давлении (ХИАД) в режиме детектирования положительных и отрицательных ионов. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M40 в области 333–909 нм. Потенциометрические исследования выполняли на рН-метре ОР-211/1 с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10601/7.

Обсуждение результатов

Ацилирование диэтилентриамин линейными карбоновыми кислотами с заметной скоростью протекает при температурах 150–180°C [5, 6], образовавшиеся диамиды при увеличении температуры или времени реакции циклизируются в соответствующие имидазолины:



Для оптимизации термической конденсации диэтилентриамин с неодакановой кислотой был проведен ряд синтезов, в которых варьировали мольное соотношение диэтилентриамин:неодакановая кислота, температуру и время проведения реакции, результаты опытов представлены на рис. 1.

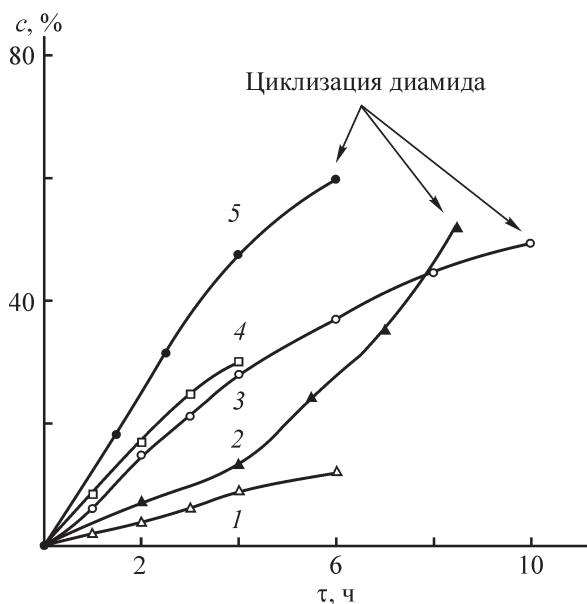


Рис. 1. Влияние времени, мольного соотношения диэтилентриамин:неодакановая кислота и температуры на выход целевого диамида: 1:2, $T = 170\text{--}180^\circ\text{C}$ (1); 1:2, $T = 200\text{--}240^\circ\text{C}$ (2); 1:3, $T = 170\text{--}180^\circ\text{C}$ (3); 1:4, $T = 170\text{--}180^\circ\text{C}$ (4); 1:3, $T = 180\text{--}210^\circ\text{C}$ (5).

Как и ожидалось, в отличие от линейных карбоновых кислот ацилирование диэтилентриамин пространственно-затрудненной неодакановой кислотой в интервале температур 170–180°C было неэффективным (кривая 1). Проведение реакции в интервале температур 200–240°C (кривая 2) приводило к умеренному выходу целевого диамида (8–10 ч, выход около 50%). При этом наиболее реакционноспособные из изомеров неодакановой кислоты полностью расходовались, а наименее реакционноспособные еще не вступали в реакцию. Повышение температуры и (или) времени синтеза приводило к циклизации диамида в соответствующий замещенный имидазолин и сопровождалось осмолением продуктов. Это означает, что мольное соотношение диэтилентриамин:неодакановая кислота, равное 1:2, в выбранных условиях синтеза фактически не достигалось. Из сравнения кривых 1, 3 и 4 на рис. 1 следует, что оптимальным является мольное соотношение диэтилентриамин:неодакановая кислота, равное 1:3. Небольшое повышение температуры синтеза на 20–30° (кривая 5) через 4–5 ч привело к выходу диамида 55–60% (в пересчете на исходный диэтилентриамин), при этом фактическое содержание целевого диамида в реакционной смеси составило около 40%. В этом случае представляется рациональным не выделять диаמיד из реакционной смеси, а использовать эту смесь в качестве экстрагента редкоземельных металлов. Синтезированный продукт (мольное соотношение диэтилентриамин:неодакановая кислота = 1:3, $T = 180\text{--}210^\circ\text{C}$, 5.5 ч) представлял собой смесь целевого диамида

(42%), побочного амида неодакановой кислоты (17%) и непрореагировавшей неодакановой кислоты (41%). После отмывки от побочного амида неодакановой кислоты получали готовый к применению экстрагент: смесь диамида и неодакановой кислоты с мольным соотношением 1:2.3 соответственно. В последующих экспериментах применяли 5%-ный раствор экстрагента в толуоле, содержащий примерно 0.05 М диамида и 0.115 М неодакановой кислоты.

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения эрбия(III) экстрагентом от кислотности равновесной водной фазы.

С увеличением pH водной фазы извлечение эрбия резко увеличивается, не сопровождаясь образованием третьей фазы, и в интервале pH 6.7–7.0 кривая экстракции выходит на «плато», где достигается практически 100%-ное извлечение эрбия. На практике целесообразно проводить извлечение редкоземельных металлов в интервале pH 5.5–7.0, так как с увеличением pH растет доля ионизированных молекул неодакановой кислоты и ее переход в водную фазу. Как видно из рис. 2, металл не выделяется в третью фазу даже в слабощелочной области. Как это было показано ранее [3], механизм экстракции редкоземельных металлов из хлоридных растворов смесью α, α' -разветвленных карбоновых кислот C_8 – C_{14} с диацилированным диэтилентриамином можно описать следующим уравнением:



где L — молекула диамида, HA — молекула карбоновой кислоты, индексы (в) и (о) относятся соответственно к водной и органической фазам.

Именно способностью смесового экстрагента извлекать редкоземельные металлы в гидролизованной форме объясняется отсутствие в экстракционной системе третьей фазы. Кроме того, в экстрагенте присутствует небольшой избыток неодакановой кислоты, которая сольватирует экстрагируемый комплекс эрбия.

В отсутствие неодакановой кислоты диамид неэффективно извлекает редкоземельные металлы [3]: как известно, алкилзамещенные диамиды эффективно экстрагируют лантаниды из растворов с содержанием азотной кислоты выше 1 моль·л⁻¹ [7, 8]. Напротив, зависимость извлечения редкоземельных металлов неодакановой кислотой от pH водной фазы [9] принципиально отличается от аналогичной зависимости на рис. 2. Однако эффективная экстракция редкоземельных металлов неодакановой кислотой достигается в относительно узком интервале кис-

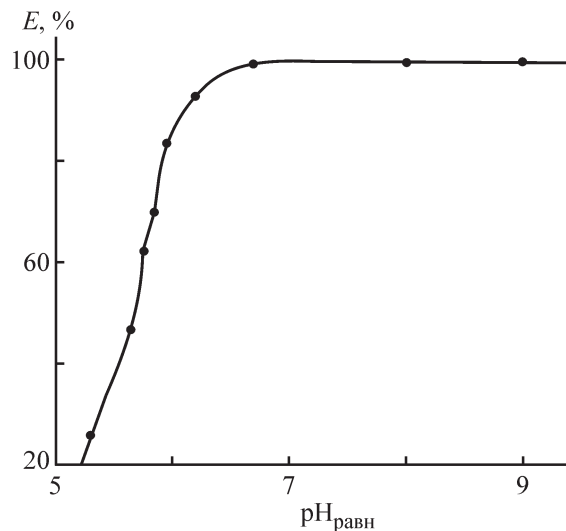


Рис. 2. Зависимость степени извлечения эрбия(III) 5%-ным раствором экстрагента в толуоле от кислотности равновесной водной фазы, $c_{\text{Er(III)}} = 0.031$ моль·л⁻¹, $c_{\text{NaCl}} = 3$ моль·л⁻¹.

лотности (в области pH 5.5–6.0), а предлагаемый нами экстрагент позволяет извлекать редкоземельные металлы в интервале pH 5.5–7.0.

Возможность экстракционного разделения пар редкоземельных металлов при их совместном присутствии раствором экстрагента изучали на примере иттриевой подгруппы. В таблице приведены коэффициенты разделения пар лютеций–эrbий, эrbий–гадолиний и эrbий–иттрий.

В условиях отсутствия конкуренции между ионами (суммарное содержание редкоземельных металлов в модельном растворе составляло 0.020 моль·дм⁻³ и не превышало экстракционную емкость экстрагента) коэффициент разделения пары Lu–Er при значении pH равновесной водной фазы, близком к pH 50%-ной экстракции, равнялся 3.3. В условиях конкуренции между ионами редкоземельных металлов (суммарное содержание редкоземельных металлов в модельном растворе составляло 0.100 ± 0.005 моль·дм⁻³) и небольшом увеличении pH равновесной водной фазы коэффициент разделения пары заметно увеличился. По сравнению с карбоновыми кислотами явным преимуществом экстрагента является возможность разделения редкоземельных металлов в более щелочной области. В дальнейшем подбор оптимальных условий, возможно, позволит несколько увеличить коэффициенты разделения пар редкоземельных металлов.

Из данных таблицы видно, что экстрагент обладает относительно высокой экстракционной емкостью: так, за один цикл из модельных растворов с концентрацией редкоземельных металлов 0.1 моль·л⁻¹ при

Суммарное извлечение редкоземельных металлов E и коэффициенты разделения пар редкоземельных металлов β при экстракции из хлоридных растворов 5%-ным раствором экстрагента в толуоле
Соотношение водной и органической фаз 1:1, время контакта фаз 5 мин, $T = 22^\circ\text{C}$

| Разделяемая пара редкоземельных металлов | Исходный раствор* | pH равновесной водной фазы | E , % | β |
|--|-------------------|----------------------------|----------------|---------------|
| Lu–Er | 1 | 5.45 | 54.5 ± 0.5 | 3.2 ± 0.2 |
| Er–Y | 2 | | 39.5 ± 0.5 | 3.1 ± 0.2 |
| Er–Gd | 3 | 6.0 ± 0.1 | 42.0 ± 0.5 | 5.0 ± 0.3 |
| Lu–Er | 4 | | 43.0 ± 0.5 | 8.9 ± 0.4 |

* Состав исходных модельных растворов 1–4 приведен в экспериментальной части.

pH равновесной водной фазы 6.0 ± 0.1 в 5%-ный раствор экстрагента извлекали от 5.32 (раствор 2) до 7.29 г·дм⁻³ (раствор 4) редкоземельных металлов. На основании уравнения (1) теоретическая емкость 5%-ного раствора смесового экстрагента по редкоземельным металлам может составлять ~ 0.055 моль·л⁻¹ (до 9 г·дм⁻³ по эрбию).

Из органической фазы редкоземельные металлы эффективно реэкстрагируются разбавленными растворами минеральных кислот. Так, при контакте с 0.1 М соляной кислотой и соотношении фаз 1:1 100%-ная реэкстракция Er(III), Gd(III), Lu(III) и Y(III) достигается за одну ступень в течение 3–5 мин. Органическая фаза регенерируется нейтрализацией 1–2%-ным водным раствором аммиака (до pH равновесной водной фазы 6–7) с последующей промывкой 3 М раствором NaCl.

Выводы

Предложен простой одностадийный метод синтеза N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодаканамид)а из недорогих и доступных промышленных реагентов: диэтилентриамина и неодакановой кислоты. Присутствие избытка неодакановой кислоты позволило сократить время синтеза диамида с 8–10 до 4–5 ч. Полученная смесь диамида и непрореагировавшей неодакановой кислоты является практически готовым экстрагентом редкоземельных металлов, эффективно извлекая редкоземельные металлы из хлоридных растворов в интервале pH 5.5–7.0. Смесевый экстрагент обладает относительно высокой экстракционной емкостью: при экстракции в 5%-ный раствор экстрагента емкость составила от 5.32 до 7.29 г·дм⁻³ в зависимости от извлекаемых редкоземельных металлов. Экстракция и реэкстракция редкоземельных металлов характеризуются быстрой кинетикой. Из органиче-

ской фазы редкоземельные металлы за одну стадию количественно реэкстрагируются разбавленными растворами минеральных кислот. На примере иттриевой подгруппы показана возможность разделения пар эрбий–гадолиний, эрбий–иттрий и лютеций–эрбий.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена по темам госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера-азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» № АААА-А17-117011910033-1 и «Методы хроматографии, масс-спектрометрии, ИК, УФ, ЭПР и ЯМР-спектроскопии для установления структуры и идентификации органических, биоорганических молекул и полимеров» № ААА-А17-117011910027-0.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Бондарева Светлана Олеговна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8545-4092>

Нугуманов Тимур Римович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3355-7262>

Назаров Иван Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9107-347X>

Муринов Юрий Ильич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8199-1912>

Список литературы

- [1] *Хисамутдинов Р. А., Бондарева С. О., Муринов Ю. И., Байкова И. П.* Экстракция палладия(II), платины(II) и платины(IV) из солянокислых растворов бисацилированным диэтилентриамином // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 3. С. 512–519 [*Khislamutdinov R. A., Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Baikova I. P.* Extraction of palladium(II), platinum(II), and platinum(IV) by bisacylated diethylenetriamine from hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. N 3. P. 462–469. DOI: 10.1134/S0036023608030236].
- [2] *Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И., Хаджиев Ш. Ю., Бондарева С. О., Муслухов Р. Р.* Экстракция родия(III) производным бисацилированного диэтилентриамина из солянокислых растворов // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 3. С. 481–488 [*Afzaletdinova N. G., Murinov Yu. I., Khazhiev Sh. Yu., Bondareva S. O., Muslukhov R. R.* Extraction of rhodium(III) by a bisacylated diethylenetriamine derivative from hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 3. P. 460–467. DOI: 10.1134/S0036023610030290].
- [3] *Bondareva S. O., Spirikhin L. V., Lobov A. N., Murinov Yu. I.* Solvent extraction of neodymium(III) from chloride solutions using a mixture of diacylated diethylenetriamines and carboxylic acids // *Solvent Extr. Ion Exc.* 2017. V. 35. N 5. P. 332–344. DOI: 10.1080/07366299.2017.1344485
- [4] *Fefer M. J.* Neo acids: Synthetic highly branched organic acids // *Am. Oil Chem. Soc.* 1978. V. 55. P. A342–A345. DOI: 10.1007/BF02911888
- [5] *Wu Y., Herrington Ph. R.* Thermal reactions of fatty acids with diethylene triamine // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997. V. 74. N 1. P. 61–64. DOI: 10.1007/s11746-997-0120-2
- [6] *Tyagi R., Tyagi V. K., Pandey S. K.* Imidazoline and its derivatives: an overview // *J. Oleo. Sci.* 2007. V. 56. N 5. P. 211–222. DOI: 10.5650/jos.56.211
- [7] *Paiva A. P., Malik P.* Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 261. N 2. P. 485–496. DOI: 10.1023/B:JRNC.0000034890.23325.b5
- [8] *Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K. L.* The effect of alkyl substituents on actinide and lanthanide extraction by diglycolamide compounds // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. V. 33. N 7. P. 625–641. DOI: 10.1080/07366299.2015.1087209
- [9] *Singh D. K., Singh H., Mathur J. N.* Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids // *Hydrometallurgy.* 2006. V. 81. N 3–4. P. 174–181. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.12.002
-