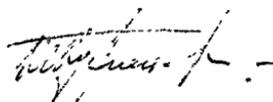


На правах рукописи

Кузнецова Татьяна Викторовна



**РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЛАТИНЫ И ИРИДИЯ С
АЗОТ-, СЕРО- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ
ЛИГАНДАМИ**

Специальность: 02.00.01 - Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете)

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор

Симонова Светлана Александровна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
доцент
кандидат химических наук,
доцент

Блохин Александр Андреевич

Портнов Глеб Николаевич

Ведущая организация:

ОАО «Институт Гипроникель»

Защита состоится 2 декабря 2004 года в 13³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.230.10 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26., ауд. Корп. ПТ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Замечания и отзывы в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Справки по тел.: (812) 259-47-56; факс: (812) 112-77-91

Автореферат разослан 25 октября 2004 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



В.А.Кескинов

2005-4

885985

15933

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Сорбция платиновых металлов (ПМ) широко используется для извлечения, концентрирования и разделения платиновых металлов. Однако, механизм сорбционного извлечения металлов платиновой группы сорбентами во многих случаях не изучен. Понимание механизма сорбционных процессов, т.е. выявление реакций комплексообразования ПМ с функциональными группами сорбентов как полимерными лигандами, необходимо не только для совершенствования методов их предварительного концентрирования в анализе и технологии извлечения из промышленных растворов в гидрометаллургии, но и является основой для прогресса в создании новых высокоэффективных сорбционных материалов. Наиболее важна информация о влиянии на процессы сорбционного извлечения ПМ природы функциональных групп, структуры и состава полимерной матрицы сорбентов, природы металла, состава растворов и форм существования в них выделяемых металлов. В анализе и технологии ПМ наиболее часто применяются солянокислые, хлоридные и сульфатно-хлоридные среды, поэтому изучение сорбционного поведения именно хлорокомплексов является наиболее актуальным. Данные о составе и строении комплексов, образующихся при взаимодействии ПМ с функциональными группами сорбентов как полимерными лигандами, представляют самостоятельный интерес для координационной химии ПМ, а в прикладном плане для совершенствования методов сорбционного концентрирования и создания высокоэффективных гетерогенных металлокомплексных катализаторов.

Цель настоящей работы. Установление влияния природы металла, электрондонорных атомов и матрицы сорбентов на состав и строение комплексов, образующихся в фазе сорбционных материалов с N-, S- и P-содержащими функциональными группами при извлечении хлорокомплексов платины(II), платины(IV), иридия(III) и иридия(IV) из солянокислых и хлоридных растворов.

Конкретные задачи исследования включали:

- изучение кинетических и емкостных характеристик волокнистых сорбентов на основе полиакрилонитрила типа Глипан и Тиопан по отношению к хлорокомплексам Pt(II), Pt(IV), Ir(III) и Ir(IV);
- установление наиболее вероятного механизма сорбционного извлечения и состава комплексов, образующихся в фазе волокон;
- разработку методики синтеза комплексов платины с пиридинзамещенными циклотрифосфазенами и установление состава и строения полученных соединений.

Научная новизна и практическая значимость. Установлены кинетические и емкостные характеристики волокнистых сорбентов на основе полиакрилонитрила, модифицированных полиамином (Гли-

3
РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
03 101 845

пан-А), тиосемикарбазидом (Глипан-1), аминокванидином (Глипан-3), диэтилдитиокарбаматом натрия (Тиопан-2) и 8-меркаптохинолином натрия (Тиопан-6) по отношению к хлорокомплексам платины и иридия. Показано влияние природы функциональных групп, полимерной матрицы сорбентов и исходного комплексного соединения, состава растворов и температуры на кинетические и емкостные характеристики сорбентов, а также на состав и строение комплексов, образующихся в фазе волокон. Установлены корреляции в реакциях комплексообразования платины и иридия с функциональными группами сорбентов и их мономерными аналогами.

Получены новые комплексные соединения платины с пиридинзамещенными циклотрифосфазенами состава $[PtLCl_2]$, установлено их строение методом рентгено-структурного анализа (РСТА). Показано, что фосфазены с пиридилалкиламиногруппами координируются к платине атомами азота этих групп, а координация пентафенокси(пиридилметокси)циклотрифосфазена осуществляется через атомы азота фосфазенового и пиридинового колец.

Установлено, что волокно Глипан-А обладает высокими кинетическими и емкостными характеристиками и способно извлекать платину и иридий из растворов с большим содержанием цветных металлов и железа. Сорбент Глипан-3, модифицированный аминокванидином, предложен для извлечения ПМ при переработке катализаторов дожигания автомобильного топлива.

Методы исследования и использованное оборудование. Исследование сорбционных свойств различных сорбентов по отношению к хлорокомплексам Pt(II), Pt(IV), Ir(III) и Ir(IV) проводили в статических условиях при температуре 18-98°C. Количество сорбированного металла рассчитывали по разности содержания металла в исходных и равновесных растворах. Синтез $K_2[PtCl_4]$, $K_2[PtCl_6]$, $K_3[IrCl_6]$, $K_2[IrCl_6]$, $[Pt(EtCN)_2Cl_2]$, $[Pt(MeCN)_2Cl_2]$, $[Pt(MeCN)_2Cl_4]$, проводили по известным методикам.

Сорбцию проводили из 0.1-6.0 М HCl и 0.5-4.0 М растворов NaCl. Навески сорбентов 0.1 г предварительно выдерживали в течение 30 мин в исследуемом растворе в отсутствие комплексов ПМ. Объем растворов составлял 20-100 мл, концентрация металла - $2 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-3} моль/л. Сорбцию проводили при перемешивании в аппарате для встряхивания марки Т-22 (250 кач/мин). При нагревании использовали перемешивающее устройство с подогревом ПЭ-6410 (250 кач/мин).

Содержание платиновых металлов в растворах определяли спектрофотометрически или в некоторых случаях атомно-абсорбционным методом на спектрометре модели Perkin-Elmer 5100 (Л.А. Ушинская, АО "Механобр"). Электронные спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре Specol-11 (область измерений 350-800 нм). ИК спектры образцов измеряли в области 400-140 cm^{-1} на спектрофотометре FIS-3, Hitachi или Specord-75IR в области 4000-400 cm^{-1} (к.ф.-м.н ЛВ.Коновалов,

СПбГТИ). Образцы готовили прессованием в полиэтилене или KBr. Термограммы образцов снимали в воздушной атмосфере на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей (к.ф.-м.н Л.В.Коновалов, СПбГТИ). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измеряли на спектрометре PH-5400 Perkin-Elmer при возбуждении рентгеновским излучением Mg (к.х.н. Щукарев А.В., АО "Механобр"). Обработку спектров проводили по стандартным программам. Точность определения энергии связи 0.2 эВ, количественного анализа - 10%. Волокна Глипан и Тиопан синтезированы в СПГУТД Ю.Е. Казакевичем с сотр., фосфазены - в Свободном Университете Берлина (У. Дифенбах).

Элементный анализ на содержание С, Н, N проводили на CHN-анализаторе PERKIN ELMER CHN Analyzer 240, анализ на содержание Pt в комплексах - гравиметрически, разложением соединений с серной кислотой. ^1H , ^{31}P ЯМР спектры получали, используя ЯМР-спектрометр Bruker AM-250. FAB⁺ масс-спектры получены на FAB⁺ масс-спектрометре VARIAN MAT CH5. РСТА проводили на четырехкружных автоматических дифрактометрах Enraf-Nonius CAD-4 (МФХИ им. ЛЯКарпова, г. Москва).

На защиту выносятся следующие положения:

- - Результаты исследования кинетических и емкостных характеристик волокнистых сорбентов Глипан и Тиопан, содержащих амидиновые, гуанидиновые, тиосемикарбазидные, диэтилдитиокарбаматные и 8-меркаптохинолиновые группы по отношению к хлорокомплексам платины(II), платины (IV), иридия(III) и иридия(IV).
- Данные о составе и строении комплексов, образующихся в процессе сорбции в фазе волокон, полученные методами длинноволновой ИК спектроскопии, РФЭ-спектроскопии, химического анализа и термографии и подтвержденные результатами синтеза модельных комплексов.
- Предполагаемые механизмы сорбционного извлечения хлорокомплексов платины и иридия этими сорбентами.

Методики синтеза комплексов платины с различными пиридинзамещенными циклотрифосфазенами.

Данные о составе и строении фосфазеновых комплексов, полученные методами РСТА, спектроскопии ЯМР, FAB⁺ масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК спектроскопии. Объяснение механизма реакции гидролиза пиридилалкиламиноциклотрифосфазенов.

Апробация работы. Результаты исследований были доложены и обсуждены на XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001); 13 Международной конференции по химии соединений фосфора (ИССРС-ХШ) (Санкт-Петербург, 2002); Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2002); XXI Международной, Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003); Науч-

но-практической конференции "Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения" (Санкт-Петербург, 2003). По результатам работы были сделаны доклады на городском семинаре «Хроматография и ионный обмен» (Санкт-Петербург, 2002, 2004). Основное содержание работы опубликовано в пяти статьях и тезисах шести докладов.

Работа выполнена при поддержке: фонда для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений Минобразования России (грант № А03-2.11-224), грантов правительства Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов за 2000,2001,2003 г, грантов фонда Сороса 2000,2002,2003 г.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, 5 глав, содержащих основные результаты и их обсуждение, заключения и выводов. Работа изложена на 151 странице машинописного текста и содержит 37 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы включает 174 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Сорбционное извлечение хлорокомплексов платины(II), платины(IV), иридия(III) и иридия(IV) азот- и азотсеросодержащими сорбентами на основе ПАН типа Глипан

Сорбционные свойства волокон типа Глипан

В качестве объектов исследования были выбраны волокнистые сорбенты на основе ПАН, содержащие амидиновые, тиосемикарбазидные и аминокуанидиновые группы. Волокна типа Глипан представляют собой ПАН волокно, модифицированное полиэтиленполиамином (Глипан-А), аминокуанидином (Глипан-3) и тиосемикарбазидом (Глипан-1). Сорбенты устойчивы к действию **6 М НСl, 2 М Н₂SO₄, 0.1 М NaOH.**

Все волокнистые материалы отличаются высокими скоростями сорбции хлорокомплексов платиновых металлов в солянокислых средах. Так кажущееся равновесие в распределении хлорокомплексов Pt(II) и Pt(IV) между раствором и волокнами ($\tau_{\text{каж}}$) в 0.5 М НСl при комнатной температуре устанавливается для волокна Глипан-А за 15-20, для Глипан-3 за 60-80 и для волокна Глипан-1 за 60-80 мин (рис. 1). При этом время полусорбции ($\tau_{1/2}$) для растворов с $C_{\text{Pt}}=3$ ммоль/л составляет соответственно 1, 2, и 5 мин. Для волокна Глипан-А, содержащего в своем составе большое количество амидиновых групп, высокая скорость извлечения хлорокомплексов платины(II) характерна и для хлоридных растворов (в 0.5 М NaCl $\tau_{1/2}=6$ мин). Время установления кажущегося равновесия при 18°C составило 90 мин соответственно. При повышении температуры до 90°C сорбция в хлоридном растворе протекает с такой же скоростью, как и в кислой среде. В отличие от волокна Глипан-А, сорбенты Глипан-1 и Глипан-3, модифицированные тиосемикарбазидом и аминокуанидином, отличаются

медленной скоростью сорбции в растворах 0.1-0.5 М NaCl. При комнатной температуре за 1.5 ч сорбируется только ~20-25% Pt(II). Характер кинетических зависимостей сорбционного процесса извлечения Pt(II) и Pt(IV) волокнами Глипан из солянокислых растворов (F от $\tau^{0.5}$ и $\ln(1-F)$ от τ) позволяет предположить смешанно-диффузионный механизм сорбции. Во всех случаях хлорокомплексы платины(II) извлекаются с более высокой скоростью, чем хлорокомплексы платины(IV) (рис. 1).

Скорости сорбции хлорокомплексов иридия несколько ниже, чем хлорокомплексов платины, причем во всех случаях K_3IrCl_6 сорбируется с меньшей скоростью, чем K_2IrCl_6 . Так для волокна Глипан-А в 0.5 М HCl при комнатной температуре $\tau_{квж}$ составляет примерно 50 мин, $\tau_{1/2}$ - 3.5 мин для комплексов иридия(IV) и 6 мин для Ir(III). Кажущееся равновесие в распределении иридия между солянокислым раствором и волокном Глипан-1 устанавливается за 105 и 120 мин, для K_2IrCl_6 и K_3IrCl_6 , соответственно, $\tau_{1/2}$ составляет 7.5 и 9 мин (рис. 1).

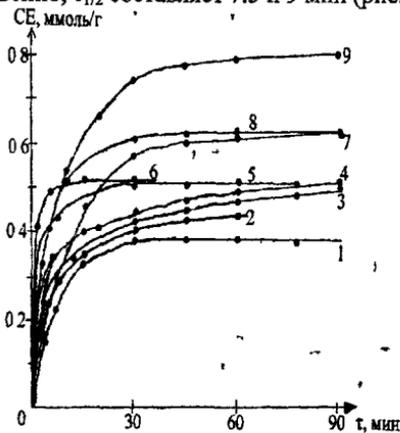


Рис. 1

Кинетические кривые сорбции K_2PtCl_4 (2, 5, 6), K_2PtCl_6 (4, 8), K_3IrCl_6 (3, 7), K_2IrCl_6 (1, 9) из растворов 0.5 М HCl (1-6, 8), 0.1 М HCl (7, 9) волокнами Глипан при 18°C. $C_{мет} = 3$ ммоль/л (1-6, 8), 4 ммоль/л (7, 9); Глипан-А (6-9), Глипан-1 (1-3) Глипан-3 (4, 5).

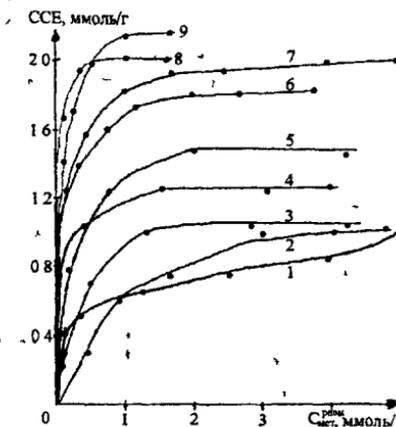


Рис. 2

Изотермы сорбции K_2PtCl_4 (4, 7, 9), K_2PtCl_6 (3, 8), K_3IrCl_6 (1, 5), K_2IrCl_6 (2, 6) из растворов 0.5 М HCl волокнами типа Глипан при 18°C. Глипан-А (5, 6, 8, 9), Глипан-1 (1, 2, 4) Глипан-3 (3, 7). Время сорбции 3 ч.

Из анализа типичных изотерм сорбции в 0.5 М HCl при 18°C волокнами типа Глипан (рис. 2) следует, что статическая сорбционная емкость (ССЕ) сорбентов по отношению к хлорокомплексам платины(II) и платины(IV) уменьшается в ряду Глипан-А > Глипан-3 > Глипан-1 от 2.0 до 1.2

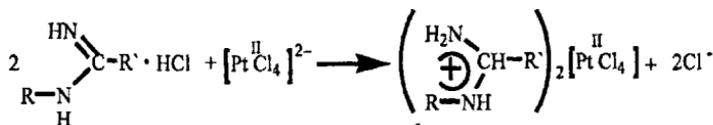
ммоль/г. С увеличением концентрации HCl в растворе до 4 моль/л ССЕ волокон уменьшается в среднем на 25-30% (для волокон Глипан-А и Глипан-1). Для волокна Глипан-3 уменьшение более существенное - около 50%. ССЕ по отношению к хлорокомплексам иридия в солянокислых растворах для волокна Глипан-А составляют 1.8 и 1.5 ммоль/г для Ir(IV) и Ir(III), соответственно; для волокна Глипан-1 и для K_2IrCl_6 , и для K_3IrCl_6 - 1 ммоль/г. В хлоридных средах значения ССЕ для волокон Глипан-1 и Глипан-3 по платине и иридию существенно меньше.

Установлено, что из волокна Глипан-3 растворами 6 М HCl десорбируется примерно 20-25% платины, волокна Глипан-А - около 10% платины и 15% иридия. Из волокна Глипан-1 можно десорбировать не более 10% платины(II) и только 3-4% платины(IV), иридия(III) и иридия(IV). Эти данные позволяют предположить, что платиновые металлы в фазе волокон образуют прочные комплексные соединения.

Изучение состава и строения соединений, образующихся в фазе волокон

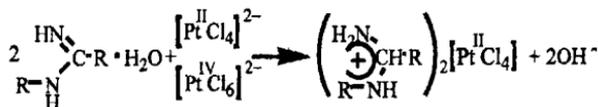
Высокие скорости извлечения хлорокомплексов Pt(II), Pt(IV), Ir(III) и Ir(IV) из солянокислых растворов азот- и азотсеросодержащими волокнами типа Глипан позволяют предположить, что на первой стадии в фазе волокон образуются ониеые соединения.

Волокно Глипан-А Анализ ДИК спектров после сорбции хлорокомплексов платины(II) и платины(IV) из солянокислых сред волокном Глипан-А показал, что в фазе волокна образуются преимущественно ониеые комплексы платины(II) типа $(R\text{AmidinH})_2[PtCl_4]$ ($\nu_{(Pt-Cl)}$ 319-320 cm^{-1}), где RAmidin - амидиновые группы волокна Глипан-А по схеме:

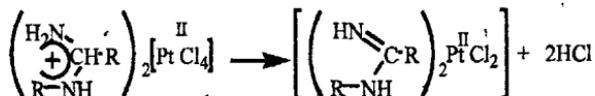


При обработке волокна после сорбции K_2PtCl_6 раствором $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ на поверхности волокна наблюдали образование зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Это подтверждает восстановление в процессе сорбции $[PtCl_6]^{2-}$ -иона волокном Глипан-А до аниона $[PtCl_4]^{2-}$.

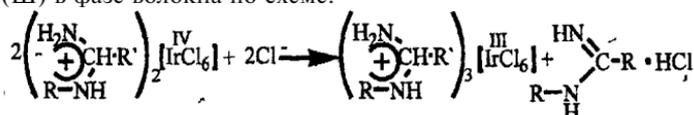
Появление двух полос валентных колебаний $\nu_{(Pt-Cl)}$ (327 и 320 cm^{-1}) в ДИК спектре волокна после сорбции K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6 из хлоридных растворов позволяет считать, что в фазе волокна происходит в основном образование *цис*-диаминодихлорокомплексов платины(II) - $[(R\text{Amidin})_2PtCl_2]$. Как и в случае сорбции из солянокислых сред, происходит восстановление комплексов Pt(IV) до соответствующих соединений Pt(II). Однако, тот факт, что сорбция хлорокомплексов Pt(II) из хлоридных растворов при нагревании протекает со скоростью, сопоставимой со скоростью сорбции из кислых сред, позволяет предположить, что на первой стадии и в этом случае происходит образование ониевого соединения. Общую схему превращений в сорбционном процессе можно представить двумя стадиями:



На второй стадии происходит превращение типа Андерсеновской перегруппировки. В отличие от ониевых соединений с мономерными лигандами, превращение такого типа в фазе волокна происходит с высокой скоростью и при более низкой температуре

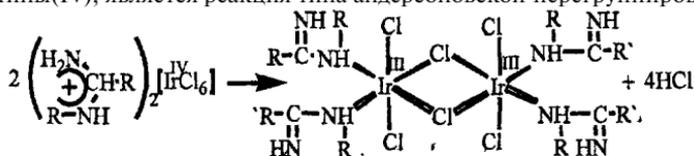


Совокупность кинетических данных (высокие скорости сорбции, малые значения $\tau_{1/2}$) и характер изотерм сорбции K_2IrCl_6 (рис. 2) из солянокислых растворов волокном Глипан-А позволяют предположить, что первой стадией сорбции K_2IrCl_6 является ионообменный процесс с образованием внешне-сферных ониевых хлорокомплексов иридия. Однако в ДИК спектрах волокон Глипан-А после сорбции K_2IrCl_6 из растворов HCl наблюдаются полосы валентных колебаний $\nu_{\text{Ir-Cl}}$ 290-292 cm^{-1} , характерные для октаэдрического полиэдра $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. Следовательно, второй стадией, протекающей также с очень высокой скоростью, является восстановление иридия(IV) до иридия(III) в фазе волокна по схеме:



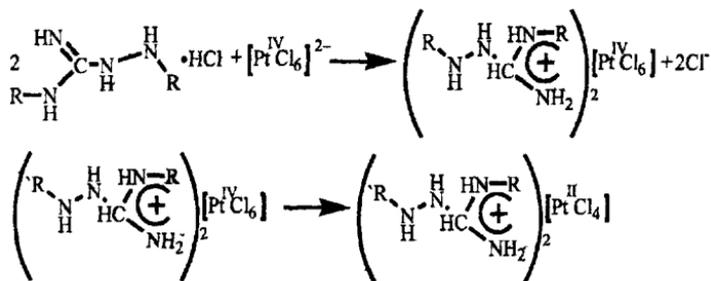
В качестве восстановителя могут выступать Cl^- -ион или кислород воды, связанной с матрицей волокна.

После сорбции K_2IrCl_6 из растворов NaCl волокном Глипан-А при нагревании ДИК спектры волокна имеют более сложный вид. Характер и положение широких размытых полос валентных колебаний $\nu_{\text{Ir-Cl}}$ 303 (Sh), 290 и 240 cm^{-1} свидетельствует об образовании в фазе волокна димерных комплексов иридия(III) с мостиковыми и терминальными Cl^- -ионами. Так как извлечение K_2IrCl_6 из хлоридных растворов протекает со сравнительно высокой скоростью, можно предположить, что на первой стадии также образуются ониевые хлорокомплексы иридия(IV). Согласно данным ДИК спектроскопии, второй стадией в случае сорбции хлорокомплексов иридия(IV) из растворов NaCl , наряду с окислительно-восстановительным превращением Ir^{IV} в Ir^{III} , также как и в случае платины(IV), является реакция типа андерсеновской перегруппировки



Сорбция хлорокомплексов **иридия(III)** волокном Глипан-А из кислых растворов при комнатной температуре связана с образованием внешне-сферных ассоциатов типа $(\text{RAmidinH})_3[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$, а при нагревании, с учетом гидролитических превращений, - соединения типа $(\text{RAmidinH})_2[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$. Об этом свидетельствует характер и положение полос валентных колебаний $\nu_{\text{Ir-Cl}} 294 \text{ см}^{-1}$. Невысокие скорости сорбции хлорокомплексов **Ir(III)** из растворов NaCl и большие значения ϵ_{max} свидетельствуют о том, что сорбционный процесс в этих случаях предположительно сопровождается образованием в фазе волокна аминохлорокомплексов **Ir(III)** типа $(\text{RAmidinH})[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{RAmidin})_2\text{Cl}_4]$ или $[(\text{RAmidin})_3\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$.

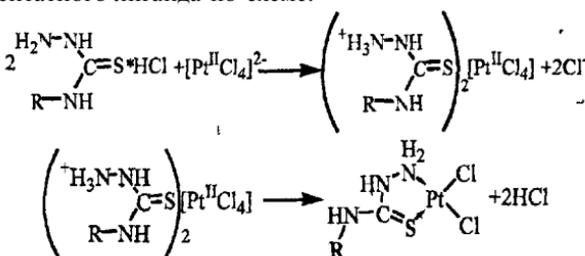
- *Волокно Глипан-3*. Анализ кинетических и емкостных характеристик волокна Глипан-3 по отношению к хлорокомплексам **платины(II)** и **платины(IV)** в кислых средах позволяет предположить, что сорбционное извлечение протекает преимущественно по ионообменному механизму. Действительно характер ДИК спектров волокна после сорбции K_2PtCl_4 из 0.5 М HCl свидетельствует об образовании в фазе волокна ониевых хлорокомплексов **платины(II)** ($\nu_{\text{Pt-Cl}} = 326 \text{ см}^{-1}$). По данным РФЭС хлорокомплексы платины(IV) в процессе сорбции волокном Глипан-3 частично восстанавливаются до хлорокомплексов **платины(II)** (энергия связи ($E_{\text{св}}$) $\text{Pt}4f_{7/2}$ 72.9 и 75.0 эВ, что хорошо согласуется с данными для K_2PtCl_4 $E_{\text{св}}$ 73.1 эВ и K_2PtCl_6 $E_{\text{св}}$ 75.7 эВ, соответственно). В ДИК спектре волокон после сорбции K_2PtCl_6 из 0.5 М HCl наблюдаются полосы $\nu_{\text{Pt-Cl}} = 330\text{-}334 \text{ см}^{-1}$, которые подтверждают образование ониевых хлорокомплексов как **платины(II)**, так и **платины(IV)**. Таким образом, сорбционный процесс в этом случае можно представить следующими реакциями:



В случае сорбционного извлечения хлорокомплексов Pt(II) и Pt(IV) из растворов NaCl картина существенно меняется. Низкая скорость сорбционного извлечения как хлорокомплексов платины(II), так и хлорокомплексов платины(IV), а также сильная зависимость скорости сорбции и сорбционной емкости от температуры позволяют предположить, что в этом случае извлечение происходит с образованием комплексов платины типа $[\text{Pt}(\text{RNH}_2\text{Gua})_2\text{Cl}_2]$. Образование таких комплексов подтверждается более сложным характером ДИК спектров образцов волокна после сорб-

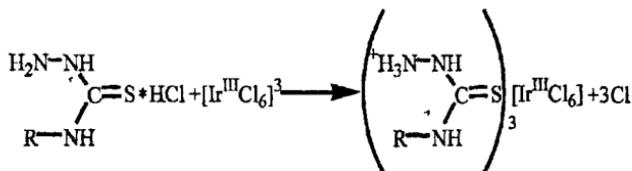
ции K_2PtCl_4 из 0.5 М раствора NaCl ($\nu_{Pt-Cl} = 328, 300$ и 285 см^{-1}). С мономерным аминокванидином нами выделено димерное соединение, содержащее только мостиковые хлорид-ионы.

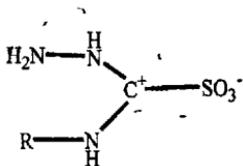
Волокно Глипан-1 В ДИК спектрах волокна Глипан-1 после сорбции K_2PtCl_4 из солянокислых и хлоридных растворов наблюдается широкий размытый максимум в области $322-326 \text{ см}^{-1}$ и плечо в области 300 см^{-1} . Такой характер спектра позволяет предположить, что в фазе волокна образуется комплекс состава $\mu\text{-}[(R\text{ThscH})Pt^{2+}Cl_2]$. По данным элементного анализа, соотношение Pt:S*Cl равно 2:3:4. Полученное соотношение свидетельствует, что часть тиоамидных групп волокна не участвует в реакции, комплексообразования. Высокие скорости извлечения K_2PtCl_4 из волокна Глипан-1 из кислой среды позволяют предположить, что на первой стадии происходит образование ониевых хлорокомплексов, которые подвергаются Андерсоновской перегруппировке с образованием тиоамидного комплекса Pt(II), где тиосемикарбазидная группа выступает в роли бидентатного лиганда по схеме:



Интересно отметить, что с мономерным тиосемикарбазидом образуется комплекс с двумя бидентатно координированными тиосемикарбазидными группами и внешнесферными хлорид-ионами состава $[Pt(\text{ThscH})_2]Cl_2$.

Сравнительно высокие скорости сорбции K_2IrCl_6 и K_3IrCl_6 волокном Глипан-1 из солянокислых растворов как при 18°C , так и при нагревании свидетельствуют о том, что сорбционное извлечение хлорокомплексов иридия происходит преимущественно по ионообменному механизму. В ДИК спектрах волокна после сорбции хлорокомплексов Ir(IV) и Ir(III) наблюдаются полосы валентных колебаний Ir-Cl $297-300 \text{ см}^{-1}$, характерные для октаэдрических полиэдров Ir(III) - $[IrCl_6]^{3-}$ или $[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$. В кислой среде аминокгруппы - волокна находятся в протонированной форме и реакцию $[IrCl_6]^{3-}$ с Глипан-1 можно представить схемой:





Взаимодействие хлорокомплексов Ir(IV) с волокном в солянокислых растворах сопровождается восстановлением Ir(IV) до Ir(III) и образованием ониевых комплексов Ir(III) $(RThscH_2)_3[Ir^{III}Cl_6]$. В окислительно-восстановительном процессе участвует атом серы тиосемикарбазидной группы волокна. По данным РФЭ спектроскопии обнаружено, что после сорбции K_2IrCl_6 в HCl тиаомидная сера в волокне частично окисляется до S° - энергия связи $S\ 2p_{3/2}$ 164.4 эВ и серы(VI) - энергия связи $S\ 2p_{3/2}$ 168.0 эВ с образованием S-триоксида. Иридий в волокне находится преимущественно в виде Ir(III) - энергия связи $Ir\ 4f_{7/2}$ 62.2 эВ. Энергия связи $Cl\ 2p_{3/2}$ 198.7 эВ и по данным РФЭ спектроскопии соотношение Ir:Cl 1:7. Последнее свидетельствует о том, что сорбируемой формой является гексахлорокомплексы Ir(IV), которые затем восстанавливаются в фазе волокна без изменения внутренней координационной сферы.

Малые значения ССЕ волокна Глипан-1 по иридию при сорбции K_2IrCl_6 и K_3IrCl_6 из растворов NaCl не позволяют в этом случае установить характер комплексов иридия, образующихся в фазе сорбента.

В реакции между K_3IrCl_6 и тиосемикарбазидом в 6M HCl происходит образование ониевого хлорокомплекса состава $(ThscH_2)_2K[Ir^{III}Cl_6]$, тогда как в нейтральных слабокислых средах взаимодействие не происходит.

Сорбционное извлечение хлорокомплексов платины(IV) азотсерадородержащими волокнами типа Тиопан

Сорбционные свойства волокон типа Тиопан

Азотсерадородержащие сорбенты типа Тиопан были получены введением азотсерадородержащих групп в химически устойчивую, достаточно универсальную матрицу, обеспечивающую широкий диапазон возможных превращений, - привитой сополимер полиакрилонитрильного волокна с полиглицидилметакрилатом (ПАН-ПГМА). Волокна Тиопан-2 и Тиопан-6 содержат диэтилдитиокарбаминатные и 8-меркаптохинолиновые группы, соответственно.

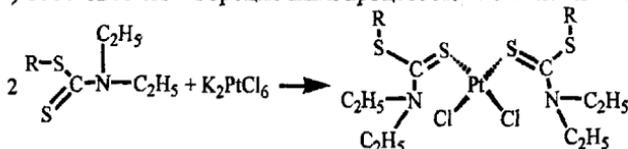
При изучении кинетики сорбции K_2PtCl_6 волокном Тиопан-6 определено, что время установления кажущегося равновесия в распределении платины(IV) между сорбентом и раствором 1 M HCl при 18°C составляет 2 ч, а при 98°C - 1 ч, а $\tau_{1/2}$ около 2 мин при 98°C и примерно 4 мин при 18°C. Время установления кажущегося равновесия при 98°C для волокна Тиопан-2 составляет 2 ч. Обращает на себя внимание низкая скорость сорбции K_2PtCl_6 волокном Тиопан-2: даже при 98°C $\tau_{1/2}=25$ мин. В растворах 0.5 M NaCl кажущееся равновесие в распределении хлорокомплексов платины(IV) между раствором и сорбентом и для волокна Тиопан-2, и для Тиопан-6 устанавливается примерно за 2 ч. Для Тиопана-6 $\tau_{1/2}$ при 98, и при 18°C составляет ≈ 4 мин, для Тиопана-2 (98°C) ≈ 23 мин. Волокно Тиопан-2

при комнатной температуре практически не извлекает хлорокомплексы платины(IV), ни из кислых, ни из хлоридных сред.

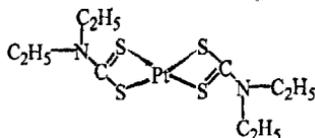
Установлено, что с увеличением концентрации HCl от 0.1 до 4 М степень извлечения хлорокомплексов Pt(IV) падает на 20-25% для волокна Тиопан-6, и на 55% для волокна Тиопан-2. Анализ изотерм сорбции показал, что волокна типа Тиопан извлекают хлорокомплексы платины(IV) как из разбавленных (1 ммоль/л), так и из концентрированных (20 ммоль/л) по платине солянокислых растворов. ССЕ для волокон Тиопан-2 и Тиопан-6 при 98°C составляют 0.75 и 0.8 ммоль/г. Сорбция K_2PtCl_6 волокнами Тиопан-2 и Тиопан-6 носит практически необратимый характер. Раствором 6 М HCl удается десорбировать 0.6 и 1.0 % платины соответственно. 10% раствор тиомочевины в 0.5 М HCl позволяет десорбировать 22 и 26% платины, соответственно.

Изучение состава и строения соединений, образующихся в фазе волокон

Волокно Тиопан-2. Низкая скорость сорбции K_2PtCl_6 волокном Тиопан-2, сильная зависимость процесса от температуры и небольшой процент десорбции позволяют предположить, что сорбционное извлечение связано с реакциями комплексообразования платины с сорбентом как полимерным лигандом. В ДИК спектре волокна после сорбции K_2PtCl_6 из 1 М HCl наблюдаются две полосы 328 и 310 cm^{-1} , которые принято относить к валентным колебаниям $\nu_{(Pt-Cl)}$ не симметрично. $trans-[Pt(RS_2CN(C_2H_5)_2)_2Cl_2]_n$ а логичный спектр получен для волокна Тиопан-2 после сорбции K_2PtCl_6 в 0.5 М NaCl. Как показало сравнение ИК спектров волокон после сорбции K_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 в ближней и дальней областях, характер спектров в обоих случаях идентичен, что позволяет предположить восстановление платины(IV) в фазе волокна до платины(II). Это предположение подтверждается данными рентгенофотозлектронной спектроскопии. В РФЭ спектре волокна энергия связи $Pt4f_{7/2}=72.7 eV$, что согласуется с литературными данными для Pt(II). Об образовании ковалентной связи платины с функциональными группами волокна Тиопан-2 свидетельствует значительное изменение ИК спектра в области валентных колебаний $\nu(CS)$ и $\nu(CN)$ 1600-1200 cm^{-1} . Сорбционный процесс можно описать схемой:

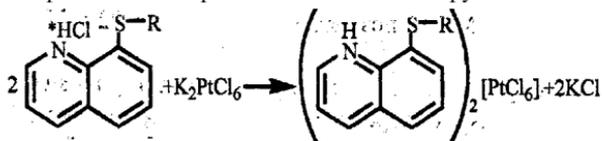


Такое же соединение было обнаружено в нашей лаборатории ранее при сорбции хлорокомплексов платины(II) волокном Тиопан-2. В случае сорбции K_2IrCl_6 установлено образование в фазе волокна Тиопан-2 комплексов состава $[Ir^{III}(RS_2CN(C_2H_5)_2)_3Cl_3]$. Мономерный дитиокарбамат образует с K_2PtCl_4 и



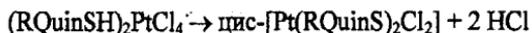
K_2PtCl_6 бисхелатный комплекс платины(II) $[Pt^{II}(S_2CN(C_2H_5)_2)_2]$. Так как прививка диэтилдитиокарбамината к волокну происходит через атом серы, то этот атом серы не принимает участия в реакции комплексообразования с платиной в процессе сорбции,

Волокно Тиопан-6. Высокая скорость извлечения хлорокомплексов платины(IV) волокном Тиопан-6 как из кислых (HCl), так и из нейтральных (NaCl) сред и слабая зависимость от температуры позволяют предположить, что и в том, и в другом случае на первой стадии сорбционное извлечение связано с реакциями ионного обмена. В процессе сорбции в кислой среде происходит взаимодействие исходного комплекса K_2PtCl_6 с протонированными меркаптохинолиновыми группами волокна по схеме:



Однако процесс сопровождается восстановлением $Pt(IV)$ до $Pt(II)$. Методом РФЭС установлено, что в фазе волокна действительно преобладают комплексы платины(II), энергия с $Pt_{4f_{7/2}} = 73.1 \text{ eV}$, что хорошо согласуется с литературными данными для комплекса K_2PtCl_4 . Восстановителем являются 8-меркаптохинолиновые группы, не участвующие в сорбционном процессе и окисляющиеся до S^0 - энергия связи $S^{0}2p_{3/2}$ 164.0 эВ. В ДИК спектрах волокна Тиопан-6 после сорбции K_2PtCl_6 из кислой среды наблюдается полоса с $\nu_{Pt-Cl} = 328 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о нахождении в фазе волокна ониевых комплексов платины(II) типа $(RQuinSH)_2[PtCl_4]$. *

В случае сорбции K_2PtCl_6 волокном Тиопан-6 из растворов 0.5 М NaCl в ДИК спектре наблюдаются две полосы ν_{Pt-Cl} (305 и 329 см^{-1}), что позволяет предположить образование в фазе сорбентов комплексов типа цис- $[Pt(RQuinS)_2Cl_2]$, в которых координация полимерного 8-меркаптохинолина осуществляется через атом азота, тогда как в случае мономерного лиганда образуются бисхелатные комплексы $[Pt(QuinS)_2]$. Так как сорбционное извлечение K_2PtCl_6 волокном Тиопан-6 происходит с высокой скоростью и мало зависит от температуры, можно предположить, что в фазе волокна образуются ониевые соединения, которые затем подвергаются Андерсоновской перегруппировке по схеме:



Интересно отметить, что как было обнаружено ранее С.А. Симановой и И.Н. Заморовой, сорбционное извлечение хлорокомплексов иридия(IV) происходит только из кислых сред и сопровождается образованием в фазе волокна Тиопан-6 ониевых комплексов иридия(III). Этот факт является дополнительным свидетельством встраивания 8-меркаптохинолина в матрицу ПАН-ПГМА через атом серы.

Синтез и характеристика комплексов платины с пиридинзамещенными циклотрифосфазенами

Изучение взаимодействия комплексов платины с фосфазеновыми полимерами перспективно для разработки методов извлечения благородных металлов из органических растворителей, где обычно используемые сорбенты не эффективны. Поэтому изучение поведения небольших молекулярных моделей, таких как циклотри- или циклотетрафосфазены по отношению к ионам платиновых металлов становится важным методом получения информации о характере превращений, происходящих при координации к ним полимерных фосфазенов.

Были изучены реакции ацето- и пропионитрильных комплексов платины(II) и платины(IV) – $[Pt(EtCN)_2Cl_2]$, $[Pt(MeCN)_2Cl_2]$ и $[Pt(MeCN)_2Cl_4]$ с пиридинзамещенными циклотрифосфазенами. В качестве объектов исследования выбраны 5 различных пиридинзамещенных циклотрифосфазенов и один полимерный фосфазен (рис.3)

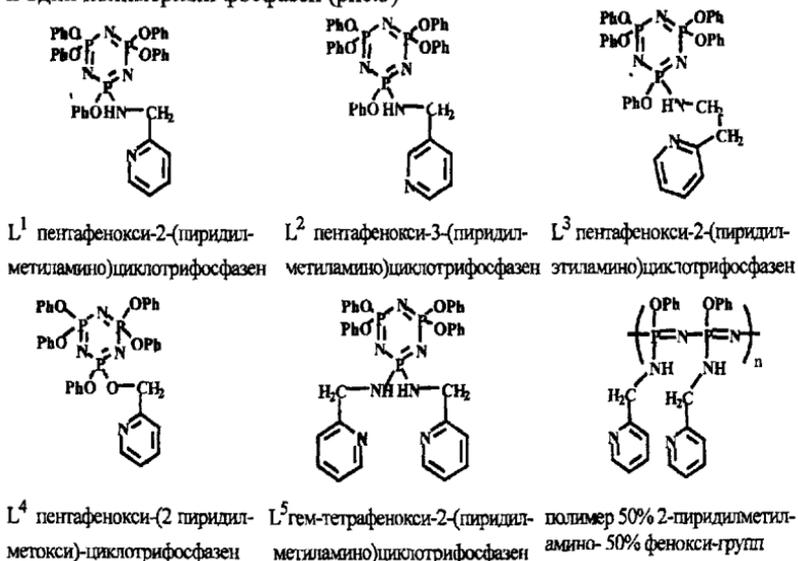


рис. 3. Строение фосфазеновых лигандов.

При взаимодействии в среде ацетонитрила или дихлорметана ацето- и пропионитрильных комплексов платины(II) с R-пентафеноксициклотрифосфазенами (L^1 - L^3) получены соединения общей формулой $[PtL^nCl_2]$. Комплексы охарактеризованы методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР, FAB-масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии, СНН

анализа и анализа на платину. В ^{31}P -ЯМР спектрах комплексов наблюдается несмещенный сигнал типа A_2B , что свидетельствует о том, что атомы азота фосфазенового кольца не принимают участия в комплексообразовании. В ИК спектрах соединений виден сдвиг полосы CN связи пиридинового фрагмента от $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ (для свободного фосфазена) до $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (для комплекса). Это свидетельствует, согласно литературным данным, об участии в координации атома азота пиридинового кольца. Подтверждением координации является сдвиг всех полос ПМР спектра в

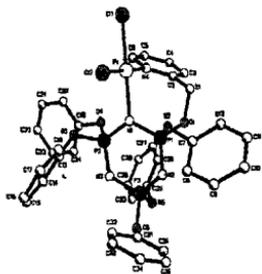


рис. 4. Молекулярная структура комплекса $[PtL^3Cl_2]$

Реакция $Pt(EtCN)_2Cl_2$ с пентафенокси-2-(пиридилметокси)циклотрифосфазеном (L^4) приводит к образованию соединения, в котором координация фосфазена осуществляется через один атом азота пиридинильной группы и атомом азота циклотрифосфазенового кольца, с образованием семичленного цикла. Такую координацию можно было ожидать вследствие малого сродства атома кислорода метоксигруппы к платине(II). Строе-

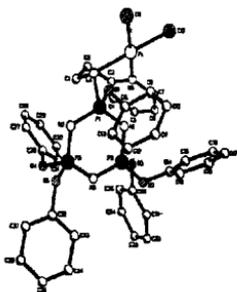
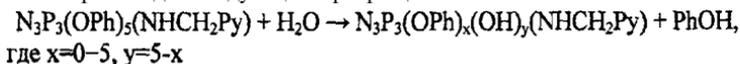


рис. 5. Молекулярная структура комплекса $[PtL^4Cl_2]$

ение комплекса было доказано рентгеноструктурным анализом и ^{31}P -ЯМР спектроскопией. На рис. 5 приведена молекулярная структура комплекса. Анализ структуры этого соединения показал, что две из P-N связей кольца несколько больше, чем это было найдено для некоординированного лиганда $1.623(5)\text{ \AA}$ (P(1)-N(1)) и $1.605(5)\text{ \AA}$ (P(2)-N(1)), что можно объяснить участием неподеленной пары электронов атома азота N(1) в образовании связи с атомом платины. Аналогичное явление обнаружено раньше для комплекса кобальта с L^1 ,

где координация также осуществлялась за счет одного из атомов азота фосфазенового кольца и атома азота пиридинового кольца. ^{31}P -ЯМР спектр комплекса $[\text{PtL}^4\text{Cl}_2]$ сильно отличается от спектров комплексов с лигандами $\text{L}^1\text{-L}^3$. В данном случае спектр представляет собой сильно связанную АВС систему, что служит ярким доказательством неравноценности всех трех атомов фосфора фосфазенового кольца, и значит, координации платины к атому азота кольца".

При анализе спектров ПМР некоординированных циклотрифосфазенов и комплексов типа $[\text{PtLCl}_2]$ было отмечено, что интегральная интенсивность фенильных сигналов значительно ниже, чем значение, рассчитанное теоретически. На хроматограмме растворов комплексов в хлороформе и дихлорметане наблюдается несколько пиков со столь близкими значениями R_f , что их хроматографическое разделение становится чрезвычайно трудным (элюент - смесь ацетон-хлороформ в разных соотношениях). Данные элементного анализа показывают завышенные значения по платине и заниженные по углероду. Эти факты согласуются с известной склонностью пиридинзамещенных фосфазенов к гидролизу. Однако продукты гидролиза для обсуждаемых фосфазенов в литературе не описаны. Полученные нами данные позволяют предполагать, что в присутствии следов влаги происходят следующие превращения:



Другой вариант гидролитического разложения наблюдали при реакции **цис- $[\text{Pt}(\text{EtCN})_2\text{Cl}_2]$** с гем-тетрафенокси-2-(пиридилметиламино)циклотрифосфазеном (L^5) в молярном соотношении 1:1. В этом случае происходит расщепление лиганда и предположительно, по данным спектроскопии ^1H и ^{31}P -ЯМР, продуктами реакции являются комплекс платины(II) с бидентатно координированным 2-пиридилметиламином и фосфорная кислота.

При взаимодействии платины с тримерными фосфазенами Полного извлечения платины не происходит, тогда как в случае полимерного лиганда, варьируя соотношение комплекс-полимер, можно достичь практически полного извлечения платины из органических растворителей, таких как дихлорметан, ацетон и др. Однако установить строение металл-полимерного комплекса пока не удалось.

Выводы

1. Определены кинетические и емкостные характеристики волокнистых сорбентов на основе ПАН, модифицированных полиэтиленполиамином, аминоганидином, тиосемикарбазидом диэтилдитиокарбаматом натрия и 8-меркаптохинолином натрия, по отношению к хлорокомплексам платины.

ны(II), платины(IV), иридия(III) и иридия(IV) в солянокислых и хлоридных растворах.

2. Выявлены зависимости сорбционных свойств волокон и механизма сорбционного извлечения от природы металла, состава раствора, температуры, природы функциональных групп и полимерной матрицы сорбентов.

3. На основании данных Ж спектроскопии, термографии, элементного анализа, РФЭ спектроскопии, а также кинетических и емкостных характеристик сорбентов, установлен наиболее вероятный состав комплексных соединений, образующихся в фазе сорбентов и предполагаемый механизм сорбционного извлечения.

4. Показано, что при сорбционном извлечении хлорокомплексов платины(II) и платины(IV) из солянокислых растворов азотсодержащими волокнами Глипан-А, Глипан-3 и азотсеросодержащим волокном Тиопан-6 в фазе сорбентов образуются ониевые соединения типа $(R\text{AmidinH})_2[\text{PtCl}_4]$, $(\text{RNH}_2\text{GuaH})_2[\text{PtCl}_4]$, $(\text{RQuinSH})_2[\text{PtCl}_4]$, соответственно. При сорбции из хлоридных растворов волокнами Глипан-А, Глипан-3 и Тиопан-6 обнаружены комплексы платины(II) типа $[(\text{RAmidin})_2\text{PtCl}_2]$, $[(\text{RNH}_2\text{Gua})_2\text{PtCl}_2]$, $[(\text{RQuinS})_2\text{PtCl}_2]$ цис-строения.

5. Обнаружено, что в фазе азотсеросодержащего волокна Глипан-1 при сорбции хлорокомплексов платины как из солянокислых, так и из хлоридных сред образуются комплексы $[(\text{RThschH})\text{PtCl}_2]$, в которых полимерный лиганд бидентатно координирован к атому платины через атомы азота и серы, а в случае Тиопана-2 образуются соединения цис- $[\text{Pt}(\text{RS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_2]$, в которых полимерный лиганд координируется монодентатно, только через атом серы. Во всех случаях наблюдается восстановление платины(IV) до платины(II).

6. Показано, что сорбционное извлечение хлорокомплексов иридия из солянокислых растворов на волокнах Глипан и Тиопан протекает преимущественно с образованием ониевых соединений, причем сорбционный процесс сопровождается восстановлением хлорокомплексов иридия(IV) до соответствующих комплексов иридия(III).

7. Обнаружено, что волокна Глипан-А и Глипан-3, модифицированные полиэтиленполиамином и аминогуанидином, селективно извлекают хлорокомплексы ПМ на фоне тысячекратного избытка цветных металлов и железа. Волокно Глипан-3 рекомендовано для извлечения ПМ при переработке катализаторов дожигания автомобильного топлива.

8. С применением методов РСТА, ИК, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и FAB^+ масс-спектрометрии установлено, что комплексообразование платины с пиридинзамещенными циклотрифосфазенами сопровождается образованием соединений типа $[\text{PtL}^+\text{Cl}_2]$. Показано, что пиридилалкиламиноциклотрифосфазены координируются к атому платины атомами азота пиридилалкиламиногруппы, а в случае метоксипиридинового лиганда - атомами азота пиридинового и фосфазенового колец.

9. Установлено, что в реакциях гидролиза пиридинзамещенных циклотрифосфазенов происходит замещение концевых фенокси-групп на гидроксо-группы без разрушения P_3N_3 кольца.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. *С.А.Симанова, О.В.Князьков, А.Н.Беляев, Т.В.Кузнецова, Я.В.Коновалов*//Комплексообразование иридия(III) и иридия(IV) в процессе сорбции их хлорокомплексов азотсодержащим сорбентом Глипан-А. ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 12. С. 1991-1997.
2. *С.А.Симанова, О.В.Князьков, А.Н.Беляев, Т.В.Кузнецова, А.В.Шукарев, Л.В.Коновалов*//Комплексообразование иридия(III) и иридия(IV) в процессе сорбции их хлорокомплексов волокнистым сорбентом на основе полиакрилонитрила, модифицированного тиосемикарбазидом. ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 1. С. 65-71.
3. *С.А.Симанова, Т.В.Кузнецова, А.Н.Беляев, О.В.Князьков, Л.В.Коновалов*//Комплексообразование платины(II) и платины(IV) в процессе сорбции тетрахлороплатинат-ионов азотсодержащим волокнистым сорбентом Глипан-А. ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 4. С. 580-586.
4. *С.А.Симанова, Т.В.Кузнецова, А.Н.Беляев, О.В.Князьков, Л.В.Коновалов*// Комплексообразование платины в процессе сорбции тетрахлороплатинат(II)-иона волокнистым сорбентом на основе полиакрилонитрила, модифицированного тиосемикарбазидом. ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 8. С. 1276-1281.
5. *С.А.Симанова, Т.В.Кузнецова, В.Н.Демидов, О.В.Князьков, Л.В.Коновалов*// Комплексообразование платины в процессе сорбции гексахлороплатинат (IV) - иона волокнистыми азотсеровосодержащими сорбентами на основе полиакрилонитрила (типа Тиопан). ЖПХ. 2001 Т. 74. Вып. 9, С. 1401-1406.

Тезисы докладов

1. *Т.В.Кузнецова, С.А.Симанова* II Комплексообразование платины в процессе сорбции тетрахлороплатинат(II)-иона волокнистыми сорбентами на основе полиакрилонитрила. Тезисы докл. IX Всероссийской студ. научной конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии, Екатеринбург, 1999, С. 105
2. *С.А.Симонова, Т.В.Кузнецова, В.Н.Демидов* II Комплексообразование платины в процессе сорбции хлорокомплексов платины(II) и платины(IV) волокнистыми сорбентами на основе полиакрилонитрила (ПАН). Тезисы докл. XVII Междунар. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии плат, металлов, Москва, 2001, С. 292

3. *Т.В.Кузнецова, С.А.Сгшанова, У.Дифенбах* // Синтез и характеристика комплексов платины с циклотрифосфазенами. Сб. научных тр. 13 Междунар. конференции по химии соед. фосфора (ICSPC-XIII), Санкт-Петербург, 2002, С. 119
4. *С.А.Сгшанова, Т.В.Кузнецова, Н.М.Бурмистрова* // Особенности концентрирования платиновых металлов из растворов их хлоро- и сульфаток комплексов азот- и азотсерусодержащими волокнистыми сорбентами. Материалы Международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии», Краснодар, 2002, С. 226-228
5. *С.А.Сгшанова, Т.В.Кузнецова, У.Дифенбах, В.Н.Демидов* // Особенности синтеза комплексов платины с пентафеноксипиридилалкиламиноциклотрифосфазенами. Тезисы докладов XXI Международной конференции по координационной химии, Киев, 2003, С. 363.
6. *С.А.Симанова, Т.В.Кузнецова, Н.М.Бурмистрова* // Особенности концентрирования платиновых металлов из растворов их хлоро- и сульфаток комплексов азот- и азотсерусодержащими волокнистыми сорбентами. Тезисы выступлений научно-практической конференции "Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения", С-Пб, 2003, С. 30-31.

РНБ Русский фонд

2005-4
15933