

ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ (VII) И МОЛИБДЕНА (VI) НЕЙТРАЛЬНЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Антонов А.В., Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М.
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Рассмотрена проблема экстракции, разделения и концентрирования рения и молибдена из растворов кислот нейтральными фосфорорганическими реагентами, такими как триалкилфосфиноксид (ТАФО) и гексабутилтриамид фосфорной кислоты (ГБТА).

В настоящее время процесс экстракции имеет широкое применение в технологии извлечения, концентрирования и разделения рения и молибдена из растворов сложного солевого состава.

В реальных технологических растворах, содержащих зачастую довольно высокую концентрацию серной кислоты, рений присутствует в форме перренат-иона ReO_4^- , устойчивого в этой среде. Что касается молибдена, то он, как известно, является частым спутником рения. В растворах с высоким содержанием кислоты молибден (VI) образует смешанные анионные и нейтральные комплексы, содержащие группировку MoO_2^{2+} . Поэтому для экстракционного извлечения, концентрирования и разделения рения (VII) и молибдена (VI) целесообразно использовать либо анионообменные экстрагенты (алифатические амины и их соли), либо нейтральные реагенты. Среди последних, как показали исследования, особенно эффективно использование нейтральных фосфорорганических экстрагентов.

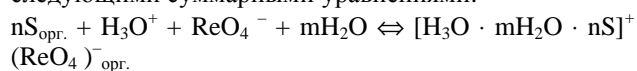
В настоящем исследовании рассмотрено влияние различных технологических параметров (концентрация и характер минеральной кислоты, время контактирования, температура, при которой проводилась экстракция, концентрация экстрагента в органической фазе и др.) на процесс экстракционного извлечения и разделения рения и молибдена. В качестве экстрагентов использовали растворы гексабутилтриамида фосфорной кислоты (ГБТА) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_3\text{PO}$ и триалкилфосфиноксида (ТАФО) состава $\text{R}^2\text{R}^1\text{PO}$, где R^1 – это заместители C_8H_{17} , а R^2 – $i\text{-C}_3\text{H}_7$. В качестве разбавителя применялся «осветительный» керосин с температурой вспышки более 60°C .

Полученные экспериментальные данные по экстракции рения и молибдена из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов показывают, что рений наиболее эффективно экстрагируется ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов. Было отмечено наличие максимума в значениях коэффициентов распределения при экстракции рения и молибдена из растворов кислот, связанное с гидратно-солеватным механизмом экстракции. В случае экстракции рения и молибдена из сульфатных растворов максимальные значения коэффициента распределения рения достигаются при концентрации серной кислоты $\sim 1,5\text{ M}$; максимум значений коэффициента распределения молибдена сдвинут в область низкой кислотности водной фазы, когда начинает экстрагироваться анионная форма молибдена. В случае экстракции рения и

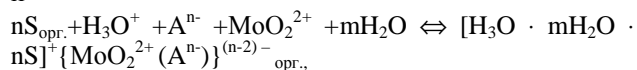
молибдена из солянокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются при концентрации соляной кислоты $< 1\text{ M}$. Когда экстракция рения и молибдена проводится из азотнокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются в области низкой кислотности водной фазы. Это связано с тем, что с ростом кислотности водной фазы начинает конкурентно экстрагироваться сама азотная кислота, в следствие чего падает извлечение рения и молибдена в органическую фазу. Было показано, что экстракцией с ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов наиболее удобно разделять рений и молибден ввиду их различного состояния в водной и органической фазах при разной концентрации серной кислоты. Установлены закономерности влияния на экстракцию времени контакта фаз. Для достижения экстракционного равновесия для обоих металлов фазы необходимо контактировать не менее пяти минут. С ростом температуры происходит уменьшение извлечения рения и молибдена. Рассмотрено влияние на процесс экстракции концентрации экстрагента в органической фазе и природы разбавителя.

На основании полученных экспериментальных данных определены концентрационные константы, энтальпия и энтропия процесса экстракции рения и молибдена с ТАФО и ГБТА. Величины концентрационных констант экстракции рения (VII) и молибдена (VI) с ТАФО равны: $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 425$ и $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 28,8$. Величины концентрационных констант экстракции рения (VII) и молибдена (VI) с ГБТА равны: $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 156$ и $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 29,0$. Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ТАФО следующие: для рения $\Delta H_0 = -51,52\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 13,98\text{ Дж}$, для молибдена $\Delta H_0 = -32,32\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 9,097\text{ Дж}$. Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ГБТА следующие: для рения $\Delta H_0 = -40,44\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 11,47\text{ Дж}$, для молибдена $\Delta H_0 = -10,64\text{ кДж}$ и $\Delta S_0 = 1,690\text{ Дж}$.

Установлено, что экстракция рения и молибдена с ТАФО и ГБТА может быть описана в общем виде следующими суммарными уравнениями:



и



где S – молекула экстрагента, а A^{n-} – анион кислоты (т.е. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-).

Предложена принципиальная технологическая схема разделения рения и молибдена.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Интерес к строению циклических эфиров борных кислот обусловлен электронными и стерическими

внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-3]. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) таких молекул содержит минимумы, отвечающие конформерам *софы* с различной ориентацией заместителей в углеродной части кольца (*Ce*, *Ca*) и максимум, соответствующий 2,5-*твист*-форме (2,5-*T*). Целью настоящей работы является изучение влияния характера заместителя у атома бора на относительную выгодность форм *Ce* и *Ca* и высоту потен-

циального барьера перехода между ними на примере конформационной изомеризации 2-замещенных-4-метил-1,3,2-диоксаборинанов (**I-XVIII**) методом Хартри-Фока с помощью полуэмпирических AM1 и PM3 приближений в рамках программного обеспечения NucleoChem [4].

Данные спектроскопии ЯМР ^1H при комнатной температуре однозначно указывают на пребывание молекул исследуемых соединений в преимущественной конформации *Ce* [1-3].



Таблица 1.

№№	R	Метод	q_B	ΔE	ΔE^\ddagger
I	H	AM1	0.16	0.3	3.7
		PM3	0.22	-0.02	3.3
II	CH ₃	AM1	0.19	0.3	3.5
		PM3	0.23	-0.04	3.2
III	iC ₄ H ₉	AM1	0.20	0.3	3.4
		PM3	0.23	-0.02	3.4
IV	OH	AM1	0.22	0.3	3.2
		PM3	0.30	-0.08	3.6
V	OCH ₃	AM1	0.23	0.3	3.1
		PM3	0.30	-0.07	3.3
VI	ONa*	AM1	0.18	0.5	1.9
VII	NH ₂	AM1	0.23	0.3	1.6
		PM3	0.15	-0.08	3.1
VIII	N(CH ₃) ₂	AM1	0.27	0.3	1.3
		PM3	0.20	-0.08	3.2
IX	SH	AM1	0.08	0.3	3.2
		PM3	0.19	-0.07	3.1
X	F	AM1	0.30	0.3	3.4
		PM3	0.30	-0.08	3.6
XI	Cl	AM1	0.23	0.3	3.0
		PM3	0.23	-0.07	3.3
XII	Br	AM1	0.16	0.3	3.1
		PM3	0.25	-0.08	3.4
XIII	I	AM1	0.07	0.3	3.5
		PM3	0.18	-0.05	3.3
XIV	CH=CH ₂	AM1	0.23	0.3	3.4
		PM3	0.27	-0.05	3.3
XV	C≡CH	AM1	0.33	0.3	3.4
		PM3	0.38	-0.06	3.6
XVI	C ₆ H ₅	AM1	0.25	0.3	3.3
		PM3	0.29	-0.08	3.3
XVII	OC ₆ H ₅	AM1	0.24	0.2	2.8
		PM3	0.31	-0.07	3.6
XVIII	NO ₂	AM1	0.26	0.3	3.1
		PM3	0.10	-0.1	3.4

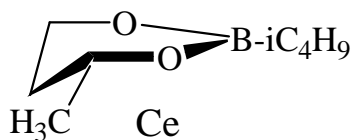
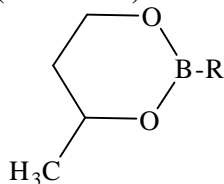
*Расчет методом PM3 невозможен из-за отсутствия параметров для атома натрия.

Результаты расчета ППЭ исследуемых эфиров представлены в таблице. Данные PM3 свидетельствуют о почти вырожденном по энергии характере минимумов *Ce* и *Ca* и об относительно слабой зависимо-

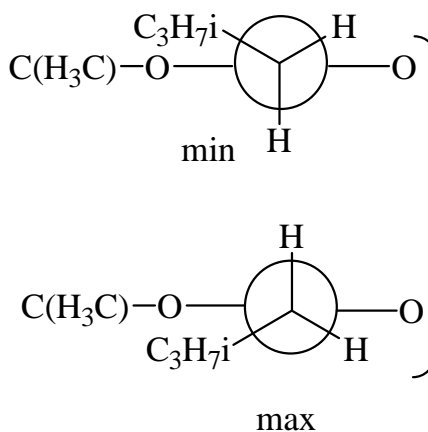
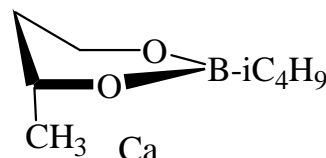
сти величины потенциального барьера инверсии (ΔE^\ddagger) от характера заместителя у атома бора. Согласно AM1 повышение электронодонорной способности группы R, отражаемое изменением величины заряда на атоме

бора (q_B), понижает значение ΔE^\ddagger . Наиболее заметно этот эффект проявляется в случае эфиров **V-VIII** и **XVII**, где он обусловлен эффективным взаимодействием p -электронных пар гетероатомов с вакантной орбиталью бора. Однако в ряде случаев, например для галогензамещенных эфиров **X-XIII**, наблюдаются вторичные эффекты, связанные с увеличением стерического объема заместителя и ослаблением его мезомерного влияния из-за больших различий в энергии взаимодействующих орбиталей [1,2]. Для эфиров **I-III** увеличение размера заместителя у бора приводит к определенному снижению величины потенциального барьера инверсии. Необходимо также отметить отсутствие заметного влияния электронного и стерического характера заместителя R на относительную стабильность форм *Ce* и *Ca*.

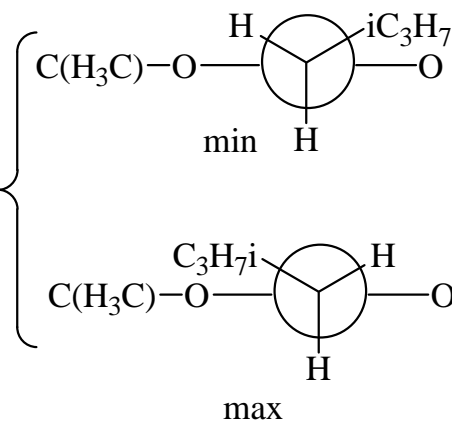
Энергетические параметры инверсии цикла эфиров I-XVIII (ккал/моль)



$\Delta E = 0.3$ ккал/моль



0.2 ккал/моль



В результате расчетов выявлены конформеры вращения, соответствующие нескольким минимумам на ППЭ. Для обеих форм они отличаются на 0.2 ккал/моль. Сами конформеры *Ce* и *Ca* с учетом найденных минимумов различаются между собой на 0.3 ккал/моль в пользу *Ce*. Таким образом, в рамках использованного расчетного приближения объемный заместитель у атома бора может оказывать существенное влияние на относительную стабильность конформеров *софы*; этот фактор необходимо учитывать при проведении конформационных расчетов таких молекул.

[1] HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
2. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.
3. Rossi K., Pihlaya K. // Acta Chem. Scand. – 1985. – V. B 39, N 8. – P.671.
4. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В 2-ИЗОБУТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНЕ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

С целью учета влияния объемного заместителя у атома бора на относительную стабильность конформеров экваториальной (*Ce*) и аксиальной (*Ca*) *софы*, отвечающих минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), нами в рамках пакета HyperChem [1] методом Хартри-Фока в приближении AM1 исследована энергия внутреннего вращения изобутильной группы в 2-изобутил-4-метил-1,3,2-диоксаборинане.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТА

Долбин И.В., Буря А.И., Козлов Г.В.
Научно-исследовательский институт прикладной
математики и автоматизации КБНЦ РАН,
Днепропетровский государственный
аграрный университет

В настоящее время известно большое число кинетических уравнений для описания данных термogravиметрического анализа (ТГА). Однако все указанные модели не учитывают структуру полимерного