

УДК 541.49: 541.127

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Хуссейн Х.Х.Х., Хентов В.Я., Сёмченко В.В.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова» Министерства образования и науки РФ,
Новочеркасск, e-mail: vkhentov@mail.ru

Изучено комплексообразование меди (0) в апротонных средах различной полярности с 2-окси-1-бензилиденанилином, в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы. Установлены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) исследованных ПАВ в апротонных растворителях. Методами вискозиметрии и максимального давления в пузырьке определены области существования мономолекулярных растворов ПАВ, мицеллообразования (ККМ₁, ККМ₂ и ККМ₃). При наличии в системе мицелл различных ПАВ скорость реакции возрастает в 8–11,5 раз. Предложен механизм активации прямого синтеза комплексных соединений в присутствии мицелл. Установлена возможность интенсификации процесса прямого синтеза комплексных соединений при введении ПАВ. Показано, что добавка ПАВ в донорно-акцепторные системы на основе апротонных растворителей приводит при достижении ККМ к наноструктурированию реакционной среды. Предложено использование образования мицелл ПАВ в донорно-акцепторных системах для оптимизации технологии извлечения цветных и редких металлов из бедного рудного сырья и техногенных отходов с низким содержанием извлекаемых металлических элементов.

Ключевые слова: лиганд, донорно-акцепторное взаимодействие, поверхностно-активные вещества, критические концентрации мицеллообразования, скорость реакции, апротонный растворитель

DIRECT SYNTHESIS OF COMPLEX COMPOUNDS IN THE APROTIC SOLVENT PRESENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

Hussein H.H.H., Khentov V.Y., Semchenko V.V.

Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, e-mail: vkhentov@mail.ru

Studied the complexation of copper (0) in aprotic media of different polarities with a 2-hydroxy-1-benzylideneaniline, in the presence of surfactants, surfactants of various nature. The critical micelle concentration (CMC) of the investigated surfactants in aprotic solvents. Viscometry method and maximum bubble pressure area identified the existence of solutions of monomolecular surfactant micelle (CMC₁, CMC₂ and CMC₃), as a function of surfactant concentration is extreme. The rate of chemical reaction at CMC nonionic surfactant increases 8–11,5 times. A mechanism for activation of the direct synthesis of complex compounds in the presence of micelles. The possibility of intensification of the process of direct synthesis of complex compounds with the introduction of surfactants. It is shown that the addition of surfactants in donor-acceptor systems based on aprotic solvents results in the achievement of the CMC to the nanostructuring of the reaction medium. The proposed use of the formation of surfactant micelles in donor-acceptor systems for optimization of extraction technology of non-ferrous and rare metals from poor ores and industrial waste with a low content of extractable metal elements.

Keywords: ligand, donor-acceptor interaction, surfactants, critical micelle concentrations, the rate of reaction, aprotic solvent

Извлечение цветных и редких металлов из техногенных отходов может быть осуществлено с помощью прямого синтеза комплексных соединений [2]. В реакцию с органическим лигандом в апротонном растворителе вступает нуль-валентный металл или его химическое соединение с ковалентными связями. Этот процесс может быть интенсифицирован в присутствии мицелл ПАВ [5, 7]. Обычно для реакций органического синтеза это связывают с проявлением мицеллярного катализа: мицеллы ПАВ ускоряют реакции, выполняя роль нанореакторов. В процессе коррозионной защиты металлов мицеллы ПАВ доставляют ингибитор на поверхность металла, подавляя коррозионный процесс [3].

Целью данной работы явилось изучение влияния различных по природе ПАВ: неионогенных (НПАВ), катионогенных (КПАВ), анионогенных (АПАВ) на реакционную способность донорно-акцепторной системы «медь – апротонный растворитель – 2-окси-1-бензилиденанилин». В качестве растворителей использовали диполярные апротонные среды различной полярности и вязкости: N,N-диметилформамид (ДМФ), N-метил-2-пирролидон (МП) и трибутилфосфат (ТБФ), кинетика растворения меди в которых исследована ранее [8].

Материал и методы исследования

Для исследования влияния ПАВ выбраны НПАВ ОП-7 (полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов),

АПАВ – додецилсульфат натрия (SDS) и КПАВ – иодид тетрабутиламмония (ТБАИ). ОП-7 образует небольшое число оксиэтиленовых групп и в значительной степени способствует образованию обращенных мицелл. Выбор SDS и ТБАИ обусловлен их доступностью, возможностью образования большой удельной поверхности и невысокой стоимостью.

Результаты исследования и их обсуждение

В литературных источниках отсутствуют данные о ККМ исследуемых ПАВ в дипольных апротонных растворителях. Поскольку влияние ПАВ обнаруживается при концентрациях выше и ниже критических, нами были определены ККМ методами максимального давления в пузырьке по Ребиндеру (МДП) и вискозиметрии. Вязкость раствора определяли с помощью капиллярного вискозиметра Убеллоде. Эти методы измерения позволили выявить области мицеллообразования апротонных растворов ПАВ. Точки перегиба на кривых зависимостей поверхностное натяжение – концентрация ПАВ ($\sigma - C_{\text{ПАВ}}$) и приведенная вязкость – концентрация ПАВ ($\eta_{\text{прив}} - C_{\text{ПАВ}}$) можно связать с изменениями структуры растворов. Установлены точки перехода от молекулярного раствора ПАВ к раствору, содержащему мицеллы (ККМ₁), и последующие изменения симметрии этих агрегатов как ККМ₂, ККМ₃ [1, 4, 6]. Экспериментально подтверждено изменение размеров наноструктурированных агрегатов во времени [9].

Характеристики использованных ПАВ и значения ККМ представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, низкие значения ККМ₁ имеет АПАВ – додецилсульфат натрия в ДМФ.

Кинетические особенности комплексообразования меди изучали при погружении пластины металла площадью 6,25 см² в раствор апротонного растворителя, содержаще-

го 0,1 М лиганда, и ПАВ, при интенсивном перемешивании, свободном доступе кислорода воздуха и температуре 298 К. Концентрацию полученных комплексных соединений определяли измерением оптической плотности окрашенных растворов с помощью фотоколориметра при длине волны 490 нм и рабочей длине кюветы 10 мм. Скорость процесса растворения находили по убыли массы меди и изменению концентрации комплексных соединений во времени. Состав полученных комплексных соединений определяли методом Гарвея – Меннинга; строение – совокупностью методов ИКС, УФ-спектров, элементного анализа. Спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре СНИТА СНИ-1800, электронные спектры снимались на SPECORD-75 IR. Комплексное соединение идентифицировано как CuL₂ (состав 1:2), т.е. бис (2-окси-1-бензилиденанилинат меди) как в домицеллярной области концентраций ПАВ, так и при концентрациях, равных ККМ₁, ККМ₂, ККМ₃.

Исследование кинетических закономерностей процесса показало, что в присутствии мицелл ПАВ в апротонном растворителе скорость реакции увеличивается. На рисунке в качестве примера приведены изотермы поверхностного натяжения, приведенной вязкости и скорости комплексообразования в зависимости от концентрации ОП-7 в ТБФ. Кривые зависимости $V = f(C_{\text{ПАВ}})$ имеют перегибы. Максимальные значения скорости приходятся на области, близкие к ККМ₁, ККМ₂, т.е. на области формирования микрофаз в обратномиицеллярных растворах. В табл. 2 приведены данные по физико-химическим свойствам растворителей и скорости комплексообразования меди и азометина, как в системах, не содержащих ПАВ, так и в их присутствии.

Таблица 1
Значения ККМ₁, ККМ₂ и ККМ₃ в дипольных апротонных растворителях

ПАВ	Формула ПАВ	Растворитель	ККМ ₁ · 10 ³ , моль/л (масс., %)	ККМ ₂ · 10 ³ , моль/л (масс., %)	ККМ ₃ · 10 ³ , моль/л (масс., %)
SDS (АПАВ)	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	Диметилформамид	0,35 (0,01)	5,27 (1,5)	90,15 (2,6)
ТБАИ (КПАВ)	(C ₄ H ₉) ₄ NI	Диметилформамид	2,59 (0,1)	7,77 (0,3)	–
ОП-7 (НПАВ)	C _n H _{2n+2} C ₆ H ₄ O (C ₂ H ₄ O) _m N	Диметилформамид	76,15 (3,7)	309,51 (15)	516,23 (25)
		N-метил-2-пирролидон	20,66 (2)	123,97 (15)	185,95 (25)
		Трибутилфосфат	10,95 (0,1)	61,98 (3)	–

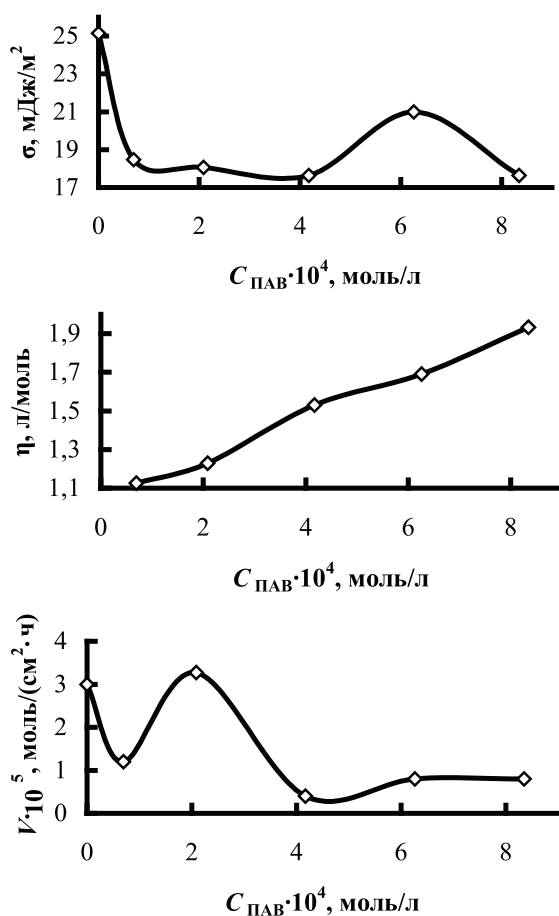
Примечание. ОП-7 – полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов, n = 8–10, m = 6–7, SDS – додецилсульфат натрия, ТБАИ – тетрабутиламмоний иодистый.

Таблица 2

Физико-химические свойства растворителей и скорости реакций комплексообразования без ПАВ (V_1), с введением ПАВ (V_2) при $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_1$ и (V_3) при $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_2$

Растворитель	E_T	ε	AN	$\eta \cdot 10^3$, Н·с·м ⁻²	ПАВ	Скорость комплексообразования, $V \cdot 10^3$, моль·см ⁻² ·ч ⁻¹			$\frac{V_2}{V_1}$	$\frac{V_3}{V_1}$
						V_1 без ПАВ	V_2 $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_1$	V_3 $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_2$		
Диметил-формамид	43,8	36,71	16	0,796	SDS (АПАВ)	5,1	25,1	43,2	4,92	8,47
					ТБАИ (КПАВ)	5,1	58,65	28,8	11,5	5,64
					ОП-7 (НПАВ)	5,1	28,8	18	5,64	3,52
N-метил-2-пирролидон	42,2	32	13,3	1,663	ОП-7	4,98	17,5	15,9	3,51	2,71
Трибутил-фосфат	37,4	8,16	9,0	3,336	ОП-7	1,20	10,2	6,2	8,5	5,2

Примечания: E_T – параметр Димрота – Рейнхардта, учитывающий полярность и поляризуемость растворителя; ε – диэлектрическая проницаемость; η – динамическая вязкость; AN – акцепторное число по Гутману – Майеру.



Зависимость поверхностного натяжения σ , приведенной вязкости η и скорости комплексообразования V от концентрации ПАВ в системе медь-лиганд-трибутилфосфат-ОП-7

Как следует из данных табл. 2, наибольшему значению фактора ускорения V_2/V_1 содействует катионное ПАВ – иодид тетрабутиламмония и анионное ПАВ – додецилсульфат натрия в растворителе высокой полярности – диметилформамиде. Скорость увеличивается в 11,5 и 8,5 раз при введении относительно небольших количеств ПАВ ТБАИ – 0,1 масс. % и SDS – 0,01 масс. %.

Следует отметить, что влияние физико-химических свойств растворителя на реакцию способность металла и лиганда сохраняется и в случае введения ПАВ. Скорость комплексообразования возрастает в ряду растворителей трибутилфосфат – N-метил-2-пирролидон – диметилформамид. Это согласуется с уменьшением параметра электрофильности Димрота – Рейнхардта E_T , акцепторного числа растворителей AN, диэлектрической проницаемости ε и с увеличением вязкости растворителей η . Введение ПАВ в концентрациях, равных ККМ, увеличивает скорость независимо от природы растворителя.

Предложен механизм прямого синтеза комплексных соединений в мицеллярных системах. Первоначально мицеллы ПАВ аккумулируют лиганд. Доставка лиганда к поверхности металла осуществляется в обратных мицеллах ПАВ. На поверхности металла после адсорбции мицелл и последующего их разрушения возникает повышенная концентрация лиганда. Это приводит к увеличению скорости реакции [9]. В домицеллярных областях и в области

концентраций ПАВ между $ККМ_1$ и $ККМ_2$ скорость реакции или не изменяется или незначительно снижается. Следовательно, величины концентраций ПАВ, при которых наблюдается возрастание скорости реакции, определяются мицеллообразованием.

Вывод

Введение ПАВ в донорно-акцепторные системы на основе апротонных растворителей приводит при достижении $ККМ$ к наноструктурированию реакционной среды и к интенсификации процесса прямого синтеза комплексных соединений. Появление мицелл ПАВ в донорно-акцепторных системах может быть использовано для оптимизации технологии извлечения цветных и редких металлов из бедного рудного сырья и техногенных отходов с низким содержанием извлекаемых металлических элементов.

Список литературы

1. Абрамович С.Ш., Мингазова Р.А., Фукс Г.И. Изменение критической концентрации мицеллообразования поверхностно-активных веществ в неполярных жидкостях // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. – № 2. – С. 230–233.
2. Великанова Л.Н., Сёмченко В.В., Хентов В.Я. Кинетические закономерности извлечения металлов из техногенного сырья // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 9. – С. 1418–1423.
3. Вигдирович В.И., Таныгина Е.Д., Таныгина А.Ю., Федотова А.И. Структура в водной среде ингибитора ЭМ-12, компоненты которого не образуют с ней истинных растворов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009. – Т. 15. – № 2. – С. 373–379.
4. Волков В.А., Орлов В.Д. Мицеллообразование в неводных растворах стеарата и нафтената кобальта // Коллоидный журнал. – 1986. – Т. 38. – № 6. – С. 1065–1069.
5. Дашдендев Бурмаа, Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Влияние поверхностно-активных веществ и внешних условий на комплексообразование эрбия с 5-Вг-ПААВ // Вестник Московского ун-та. Серия 2. Химия. – 2000. – Т. 41. – № 2. – С. 115–118.
6. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Концентрационные изменения мицеллярной структуры в неводных растворах // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52. – Вып. 5. – С. 965–967.

7. Задимова Н.М., Аршакян Г.А., Куличейкин В.Г. Обратные и двойные эмульсии как основа микрогетерогенных матриц для трансдермальной доставки липофильных лекарств // Изв. АН РАН. Серия Химия. – 2013. – № 3. – С. 801–814.

8. Сёмченко Л.Н., Великанова Л.Н., Хентов В.Я. Влияние природы растворителя на кинетику донорно-акцепторного взаимодействия меди с салицилальанилином // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. науки. – 1998. – № 2. – С. 55–58.

9. Хентов В.Я., Хуссейн Х.Х. Доставка лиганда мицеллами в процессе прямого синтеза комплексных // Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – № 10 (29). – Ч. 1. – С. 35–37.

References

1. Abramovich S.S., Mingazova R.A., Fuchs G.I. Kolloidnyi zhurnal, 1976, no. 2, pp. 230–233.
2. Velikanova L.N., Semchenko V.V., Khentov V.Ya. Zhurnal prikladnoy khimii, 2011, no. 9, pp. 1418–1423.
3. Vigdorovich V.I., Tanygina E.D., Tanygina A.Y., Fedotov A.I. Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2009, no. 2, pp. 373–379.
4. Volkov V.A., Orlov V.D., Kolloidnyi zhurnal, 1986, no. 6, pp. 1065–1069.
5. Dashdendeв Burmaa, Ivanov V.M., Figurovskaya V.N. Vestnik Moscovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya, 2000., no. 2, pp. 115–118.
6. Evdokimov I.N., Eliseev N.Y., Kolloidnyi zhurnal, 1990, no. 5, pp. 965–967.
7. Zadymova N.M., Arshakian G.A., Kulicheykin V.G. Izv. An RAN, 2013, no. 3, pp. 801–814.
8. Semchenko V.V., Velikanova L.N., Khentov V.Ya. Izv. vuzov. Sev.-Kavk. Region. Tekhn. Nauka, 1998, no. 2, pp. 55–58.
9. Khentov V.Ya., Hussein H.H. Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skiy zhurnal, 2014, no. 10 (29), pp. 35–37.

Рецензенты:

Таранушич В.А., д.т.н., профессор, Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, г. Новочеркасск;
 Ельчанинов М.М., д.х.н., Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, г. Новочеркасск.