

УДК 538.93:544.145:544.012:547.81

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-161-174>

Закономерности ионообменной экстракции анионов 2(4)-октиламинопиридинами из водных сред

Л. С. Агеева¹✉, Н. В. Кувардин¹, А. П. Шевченко¹

¹ Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. На основании результатов исследования солей 2(4)-октиламинопиридинов (2(4)-ОАП) физическими методами и их распределения в двухфазной системе вода – хлороформ установить закономерности ионообменной экстракции анионов с использованием ароматических аминов.

Методы. Химический синтез 2(4)-ОАП и их галогенидов, спектрофотометрия для определения концентрации 2(4)-ОАП в водной и органической фазе, характеристика 2(4)-ОАП и их галогенидов методами ИК, ПМР и ЭСХА спектроскопии.

Результаты. Синтезированы по оригинальным методикам и идентифицированы 2(4)-ОАП и их галогениды. Определены логарифмы констант распределения солей 2-аминопиридина и 4-ОАП с однозарядным анионом в двухфазной системе вода – хлороформ. Показано, что полученные константы растут в ряду $F^- < Cl^- < NO_3^- < Br^- < ClO_4^- < SCN^- < I^-$. При этом линейная корреляция между логарифмами констант и энергии гидратации анионов в этом ряду в целом, характерная для экстракции алифатическими аминами и четвертично-аммониевыми основаниями (ЧАО), не наблюдается. Результаты исследования галогенидов 2(4)-ОАП физическими методами свидетельствуют о перераспределении электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона, что обеспечивает избирательность экстракции «мягких» (по Пирсону) анионов 2(4)-ОАП из водных сред.

Заключение. Закономерности ионообменной экстракции 2(4)-ОАП, а также, видимо, и других ароматических аминов, с одной стороны, и алифатических аминов и ЧАО – с другой, совпадают только по отношению к «жестким» анионам. Положение меняется при экстракции «мягких» анионов. Из-за специфичности межмолекулярного взаимодействия ароматические амины более избирательны по отношению к «мягким» анионам, в том числе, видимо, и к некоторым ацидокомплексам «мягких» катионов металлов, например по отношению к галогенидным комплексам платиновых и других редких металлов, которые экстрагируются 2(4)-ОАП лучше, чем алифатическими аминами и ЧАО.

Ключевые слова: ароматические амины; экстракция; анионы; межмолекулярное взаимодействие; обменно-экстракционный ряд.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Агеева Л. С., Кувардин Н. В., Шевченко А. П. Закономерности ионообменной экстракции анионов 2(4)-октиламинопиридинами из водных сред // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 1. С. 161–174. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-161-174>.

Поступила в редакцию 02.02.2024

Подписана в печать 27.02.2024

Опубликована 26.03.2024

Regularities of Ion-Exchange Extraction of Anions 2(4)-Octylaminopyridines from Aqueous Media

Liliya S. Ageeva¹✉, Nikolai V. Kuvardin¹, Anna P. Shevchenko¹

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru

Abstract

Purpose of the study. Based on the results of the study of salts of 2(4)-octylaminopyridines (2(4)-OAP) by physical methods and their distribution in the two-phase system water-chloroform, establish the patterns of ion-exchange extraction of anions using aromatic amines.

Methods. Chemical synthesis of 2(4)-OAP and their halides, spectrophotometry to determine the concentration of 2(4)-OAP in the aqueous and organic phase, characterization of 2(4)-OAP and their halides by IR, PMR and ESCA spectroscopy.

Results. Synthesized by original methods and identified 2(4)-OAP and their halides. The distribution constants of 2-aminopyridine and 4-OAP salts with a singly charged anion in the water–chloroform two-phase system were determined. It is shown that the obtained constants increase in the following order: $F^- < Cl^- < NO_3^- < Br^- < ClO_4^- < SCN^- < I^-$. In this case, a linear correlation between the logarithms of the constants and the hydration energy of anions in this series as a whole, which is typical for extraction with aliphatic amines and quaternary ammonium bases (FABs), is not observed. The results of the study of 2(4)-OAP halides by physical methods indicate a redistribution of the electron density in the aromatic cation depending on the nature of the anion, which ensures the selectivity of the extraction of "soft" (according to Pearson) 2(4)-OAP anions from aqueous media.

Conclusion. The patterns of anion-exchange extraction of 2(4)-OAP, as well as, apparently, other aromatic amines, on the one hand, and aliphatic amines and PAO, on the other hand, coincide only with respect to "hard" anions. The situation changes during the extraction of "soft" anions. Due to the specificity of interionic interaction, aromatic amines are more selective with respect to "soft" anions, including, apparently, some acid complexes of "soft" metal cations, for example, with respect to halide complexes of platinum and other rare metals that are extracted by 2(4)-OAP better than by aliphatic amines and PAO.

Keywords: aromatic amines; 2(4)-octylaminopyridines; extraction; anions; interionic interaction; exchange-extraction series of anions.

Conflict of interest: The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Ageeva L. S., Kuvardin N. V., Shevchenko A. P. Regularities of Ion-Exchange Extraction of Anions 2(4)-Octylaminopyridines from Aqueous Media. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024; 14(1): 161–174. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-161-174>

Received 02.02.2024

Accepted 27.02.2024

Published 26.03.2024

Введение

По сравнению с алифатическими аминами и четвертично-аммониевыми основаниями (ЧАО) 2(4)-октиламинопиридины (2(4)-ОАП), как экстрагенты, демонстрируют ряд новых и интересных свойств: представляют собой координационно активные ароматические амины [1], проявляют специфику в межмолекулярных взаимодействиях [2], экстрагируют хлоридные комплексы иридия с высокими коэффициентами распределения [3; 4]. Особенности 2(4)-ОАП как координационно активных реагентов обсуждались ранее [5]. Недостаточно изучены закономерности анионообменной экстракции 2(4)-ОАП. Результаты исследования экстрагента 2-ОАП показали [6], что в этом случае нарушаются закономерности, характерные для экстракции анионов алифатическими аминами [7] и ЧАО [8]. Другие процессы с участием ароматических катионов демонстрируют эмерджентные свойства [9; 10]. В этой связи представляло интерес исследовать закономерности ионообменной экстракции анионов 2(4)-ОАП, которые все шире используются для экстракционного выделения и разделения платиновых и других редких металлов, включая иридий и родий, из водных растворов сложного состава [4; 11].

Материалы и методы

Использованы следующие реактивы: 2(4)-аминопиридин (2-АП, 98%, Acros Organics); амид натрия (99%, Acros Organics); октил йодистый (98%, Acros Organics); диоксан (ч.д.а); хлороформ (х.ч.); гексан (ч); хлористоводородная кислота (х.ч.); бромистоводородная кислота (х.ч.); йодистоводородная кислота (х.ч.); хлорная кислота (ч.д.а.); гидроксид калия (ч.д.а.); бидистиллированная вода H_2O , полученная перегонкой на лабораторном дистилляторе.

Соли KX «х.ч.» ($X = F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-$), NH_4SCN , $NaClO_4$ «х.ч.» перед приготовлением растворов сушили в вакууме при 60–70°C.

2-ОАП и 4-ОАП синтезировали по методике [12] и [13] соответственно. Галогениды 2(4)-ОАП готовили встряхиванием 0,2 моль/л раствора 2(4)-ОАП в хлороформе с концентрированными растворами галогеноводородных кислот до насыщения органической фазы. Из экстракта испаряли хлороформ, а остаток сушили от растворителя в вакууме [14].

Солянокислый 2-АП получали, насыщая раствор 2-АП в хлороформе сухим хлористым водородом. Растворитель испаряли в вакууме. Соли 2-АП и 2(4)-ОАП идентифицировали по содержанию минеральной кислоты.

Для отбора объемов жидкостей использовали аналитическую мерную посуду, а для измерения массы веществ – аналитические весы «Невские ВСЛ-200/0.1А».

Потенциометрические измерения проводили при температуре $(20 \pm 2)^\circ C$ с использованием потенциометра «Мульти-тест КСЛ-101», стеклянного водородного и хлорсеребряного электрода сравнения.

Для регистрации электронных спектров и измерений оптической плотности растворов использовали спектрофотометры СФ-16, UV-1800 (Shimadzu) и кварцевые кюветы ($l = 1$ см).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IS 10 Nicolet с приставкой СМАРТ (кристалл – германий).

Для записи ПМР-спектров использовали импульсный Фурье-спектрометр Bruker MSL-300 с рабочей частотой 300 МГц. Готовили 0,1 моль/л растворы образцов в дейтерированном хлороформе с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта.

ЭСХА спектры регистрировали на спектрометре Riber SIA–200.

Результаты и их обсуждение

Экстракция. 2(4)-ОАП – органические основания. Распределение 2(4)-ОАП в двухфазной системе вода (НСl) – хлороформ исследовано в [15], где на примере экспериментально определяемых констант показано, что экстракция кислот 2(4)-ОАП по механизму нейтрализации, а следовательно, и анионообменная экстракция описываются аналогичными уравнениями, как и в случае алифатических аминов [7]. Обращает внимание низкая сверхстехиометрическая экстракция HCl (около 30% из 12 моль/л HCl) 2-ОАП, тогда как в случае 4-ОАП она достигает 100% уже из 6 М HCl.

Для изучения закономерностей анионообменной экстракции использовали 2-аминопиридин (2-АП) и 4-ОАП. Устранением гидрофобного октильного радикала в случае 2-ОАП при неизменном активном центре реагента преследовалась цель понизить извлечение соли амина в малополярную органическую фазу, чтобы устранить возможные эффекты ассоциации и агрегации экстрагируемых соединений. Экстрагируемость анионов 2(4)-ОАП характеризовали константами распределения соответствующих солей в двухфазной системе вода – хлороформ, которые пропорциональны соответствующим константам обмена.

Экстракцию однозарядных анионов 0,1 моль/л 2-АП в хлороформе изучали при $2(5\pm 2)^\circ\text{C}$, длительности контакта фаз 30 мин достаточной для установления равновесия, равном соотношении водной и органической фаз и одинаковой ионной силе, создаваемой 0,2 моль/л KX ($X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-$) и 0,3 моль/л H_3PO_4 . Фазы разделяли центрифугированием.

Константу распределения соли 2-АП рассчитывали по уравнению:

$$K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = \frac{[\text{AmH}^+\text{X}^-]_o}{[\text{AmH}^+]_w[\text{X}^-]_w} = \frac{C_{\text{AmH}_o^+}}{(C_{\text{Am}}^o - C_{\text{AmH}_o^+})(C_{\text{KX}}^o - C_{\text{AmH}_o^+})},$$

принимая во внимание, что практически весь 2-АП находится в катионной форме, а в органической фазе присутствует только соль AmH^+X^- (экстракцией фосфат-ионов по сравнению с экстракцией X^- можно пренебречь). Здесь C_{Am}^o (0,1 моль/л) и $C_{\text{AmH}_o^+}$ – концентрация 2-АП в органической фазе соответственно до и после экстракции; C_{X}^o (0,2 моль/л) – концентрация соответствующей соли в водной фазе до экстракции.

Концентрацию амина в органической фазе после экстракции находили спектрофотометрически при длине волны 300 нм. В качестве стандартного раствора использовали раствор 0,001 моль/л солянокислого 2-АП в хлороформе. Раствором сравнения служил хлороформ, предварительно приведенный в контакт (30 мин) с раствором водной фазы такого же состава, что и в опытах по распределению.

Экстракцию однозарядных анионов $1\cdot 10^{-4}$ моль/л 4-ОАП в хлороформе изучали при $(25\pm 2)^\circ\text{C}$, длительности контакта фаз 30 мин, равном соотношении водной и органической фаз и одинаковой ионной силе, создаваемой $1\cdot 10^{-3}$ моль/л KX ($X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-$) и $1\cdot 10^{-2}$ моль/л H_3PO_4 . Фазы разделяли центрифугированием.

Константу распределения соли 4-ОАП рассчитывали по результатам спектрофотометрического определения концентрации протонированного амина в водной фазе

$$K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = \frac{[\text{AmH}^+\text{X}^-]_o}{[\text{AmH}^+]_w[\text{X}^-]_w} = \frac{(C_{\text{Am}}^o - C_{\text{AmH}_w^+})}{C_{\text{AmH}_w^+}(C_{\text{KX}}^o - C_{\text{Am}}^o + C_{\text{AmH}_w^+})},$$

где C_{Am}^0 ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и $C_{AmH_3^+}$ – концентрация 4-ОАП в органической и водной фазе соответственно до и после экстракции; $C_{КХ}^0$ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – концентрация соответствующей соли в водной фазе до экстракции.

Результаты определения констант приведены в таблице 1. Обменно-экстракционный ряд при экстракции однозарядных анионов с помощью 2(4)-ОАП имеет вид $F^- < Cl^- < NO_3^- < Br^- < ClO_4^- < SCN^- < I^-$.

Таблица 1. Константы распределения солей 2-АП ($(25 \pm 2)^\circ C$, $\mu \approx 1$) и 4-ОАП ($(25 \pm 2)^\circ C$) между хлороформом и водой и термодинамические характеристики гидратации анионов в бесконечно разбавленных растворах при 298 К [16]

Table 1. Distribution constants of 2-AP ($(25 \pm 2)^\circ C$, $\mu \approx 1$) and 4-OAP ($(25 \pm 2)^\circ C$) salts between chloroform and water and thermodynamic characteristics of anion hydration in infinitely dilute solutions at 298 K [16]

Анион, X^-	$\lg K_{AmH^+X^-}$		$-\Delta H_h$, ккал/моль	$-\Delta S_h$, ккал/моль·град	$-\Delta G_h$, ккал/моль	R, A°
	2-АП	4-ОАП				
I^-	$-2,32 \pm 0,05$	3,84	67	8–05	64	-
SCN^-	$-2,74 \pm 0,06$	3,65	74	20*	68	1,95
ClO_4^-	$-3,13 \pm 0,10$	3,63	54	13,30	50	2,36
Br^-	$-3,24 \pm 0,05$	3,12	76	13,42	72	-
NO_3^-	$-3,27 \pm 0,04$	2,99	74	16,90	69	1,89
Cl^-	$-3,31 \pm 0,07$	2,48	84	17,10	79	-
F^-	$-3,35 \pm 0,09$	1,63	116	30,70	107	-

* Рассчитано по корреляционной зависимости $\Delta S_h = f(R, A^\circ)$, где R – радиус многоатомных ионов в воде [16].

Спектроскопия. Методы ИК, ПМР и ЭСХА спектроскопии использовали для идентификации синтезированных 2(4)-ОАП и их галогенидов.

Энергия связи N_{1s} -уровня (эВ) для аминного и гетероциклического азота в 2(4)-ОАП и их хлоридах приведена в таблице 2.

Таблица 2. Энергия связи N_{1s} -уровня (эВ) в 2(4)-ОАП и их хлоридах

Table 2. Binding energy of the N_{1s} -level (eV) in 2(4)-OAPs and their chlorides

Атом азота	2-ОАП	4-ОАП	2-ОАП·HCl	4-ОАП·HCl
N_{Py}	399,2	397,5	401	401
N_{Am}	399,2	400	399,9	399

В таблице 3 приведены частоты и их отнесение в ИК спектрах синтезированных 2(4)-ОАП и их галогенидах. При протонировании 2(4)-ОАП повышаются частоты ароматического кольца (ν_{CC} , ν_{CCH} , ν_{CN}) на 50–75 см⁻¹. В спектре хлорида

Максимумы энергетического профиля отдельно для гетероциклического и аминного азота находили разложением суммарной кривой на индивидуальные составляющие. В случае 2-ОАП N_{1s} уровень вырожден (максимумы совпадают); при протонировании вырождение снимается.

2(4)-ОАП в области 2600–2800 см⁻¹ появляется широкая и интенсивная «аммонийная» полоса (ν_{NH^+}). В спектре других галогенидов эта полоса смещается в область более высоких частот и накладывается на полосы колебаний ν_{CH} и ν_{NH} (2840–3050 см⁻¹), а полоса ν_{NH} смещается в область низких частот на 200–300 см⁻¹.

Таблица 3. Отнесение некоторых частот (см⁻¹) в ИК-спектрах 2(4)-ОАП и его галогенидовTable 3. Assignment of some frequencies (cm⁻¹) in the IR spectra of 2(4)-OAP and its halides

Соединение	ν_{NH}	ν_{CH} ν_{NH}	$\nu_{\text{C-C}}$ ν_{CCH} ν_{CN}	δ_{NCH}	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$ δ_{CCH}	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$	ν_{CH} δ_{CCH}	$\nu_{\text{C-C}}$ δ_{CCH}
2-ОАП	3460 3360 3270	2910 2845	1609 1560 1510	-	1470	1380	1330 1290	1090 1015
4-ОАП	3230 3138 3022	2956 2923 2849	1600 1529	-	1467	1353	1320 1215	1086 984
2-ОАП·HCl	3240 3180 3100	3000 2910 2840	1655 1625 1585	1495	1470	1380	1280 1230	1170 1100
4-ОАП·HCl	3210 3118 3083	3022 2957 2931 2859	1653 1589 1546	-	1472	1379	1264 1204	1193 1107
2-ОАП·HBr	3230 3180 3120	3050 3000 2910	1660 1620 1580	1492	1465	1380	1280 1230	1170 1100
4-ОАП·HBr	3206 3119 3080	3044 3024 2957 2930	1652 1590 1544	-	1471	1380	1267	1182 1098
2-ОАП·HI	3230 3180 3120	3050 3000 2910	1620 1580	1490	1470	1380	1330 1290	1170 1095
4-ОАП·HI	3243 3132 3083	3061 2960 2932 2860	1655 1586 1544	-	1471	1367	1255 1199	1183 1076

Отнесение химических сдвигов протонов в ПМР-спектрах 2(4)-ОАП и их солей приведено в таблице 4. Сигнал от «аммонийного» протона обнаруживается в области слабого поля, при этом химический сдвиг (μ'_{NH^+}) значительно ниже в случае 2-ОАП и уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Сигнал протона от аминогруппы сдвигается в область слабого поля.

Его положение меньше зависит от природы аниона, хотя химический сдвиг (μ''_{NH}) несколько уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Химический сдвиг протонов ближайшей к азоту метиленовой группы также зависит от природы аниона, однако уменьшается в противоположном ряду: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

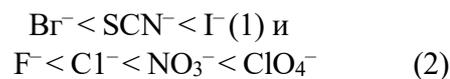
Таблица 4. Химические сдвиги протонов (м.д.) в ПМР-спектрах 2(4)-ОАП и их галогенидов (0,1 моль/л в хлороформе, тетраметилсилан в качестве внутреннего стандарта)

Table 4. Chemical shifts of protons (ppm) in the NMR spectra of 2(4)-OAP and their halides (0.1 mol/l in chloroform, tetramethylsilane as an internal standard)

Соединение	μ'_{NH^+}	μ''_{NH}	$\alpha\text{-H(Py)}$	$\text{N-CH}_2\text{-}$	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$	-CH_3
2-ОАП	–	4,60	8,07	3,23	1,31	0,86
2-ОАП·HCl	15,10	8,70	7,73	3,31	1,31	0,86
2-ОАП·HBr	14,10	8,50	7,78	3,33	1,31	0,86
2-ОАП·HI	9,20	8,40	7,83	3,41	1,31	0,86
4-ОАП	–	5,25	8,74	3,75	1,89	1,48
4-ОАП·HCl	9,01	6,53	7,80	3,19	1,19	0,79
4-ОАП·HBr	8,50	6,53	7,96	3,22	1,21	0,83
4-ОАП·HI	8,05	6,61	7,89	3,27	1,22	0,83

Теоретически, при экстракции ионных ассоциатов аминами возможна любая последовательность экстрагируемости анионов, т. к. энергетический баланс процессов гидратации в водной фазе, сольватации в органической фазе, а также ассоциации ионов в обеих фазах определяет конечный результат. Однако для изученных до настоящего времени экстракционных систем с участием аминов энергия гидратации аниона в водной фазе определяла его положение в обменно-экстракционном ряду. В работе [8] показано, что экстрагируемость однозарядных анионов повышается в ряду $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$ и не зависит от природы катиона ЧАО. При этом наблюдается корреляция констант обмена с теплотой гидратации аниона. Константы экстракции одноосновных кислот алифатическими аминами по механизму нейтрализации подчиняются уравнению $\lg K = \lg K_o + b\Delta G_h$, где ΔG_h – свободная энергия гидратации аниона; $\lg K_o$ – константа экстракции кислоты для разбавителя, анион которой принят за эталон ($\Delta G_h = 0$); b – коэффициент чувствительности, постоянный для серии экстракционных систем, различающихся только природой аниона, и зависящий от сольватирующей способности растворителя [8].

В случае 2(4)-ОАП такая последовательность экстрагируемости анионов нарушается. Представленные выше анионы можно разбить на два ряда, для которых наблюдается рост констант обмена с уменьшением теплоты (свободной энергии) гидратации:



В целом анионы первого ряда экстрагируются лучше, чем второго. Линейная корреляция между логарифмами констант распределения, а следовательно, и констант экстракции соответствующих кислот и свободной энергией гидратации анионов соблюдается отдельно в каждом ряду (рис. 1), но не для всего ряда изученных анионов в целом, как это наблюдается в случае алифатических аминов [8]. Чувствительность констант к изменению свободной энергии гидратации для анионов первого ряда много выше, чем второго. Как и в случае алифатических аминов, при использовании хлороформа чувствительность констант к изменению свободной энергии гидратации для анионов второго ряда весьма мала из-за сильной сольватирующей способности растворителя [7].

Отличительная особенность анионов первого ряда состоит в том, что они образуют прочные комплексы с «мягкими» (по

Пирсону) катионами металлов и относятся к «мягким» основаниям. Анионы второго ряда, напротив, весьма «жесткие» основания. 2(4)-ОАП проявляет избирательность при экстракции «мягких» анионов. Причины этого, очевидно, обуслов-

лены специфичностью межйонного взаимодействия в ассоциатах 2(4)-ОАП, о чем, в частности, свидетельствуют результаты исследования 2(4)-ОАП и его солей с помощью физических методов.

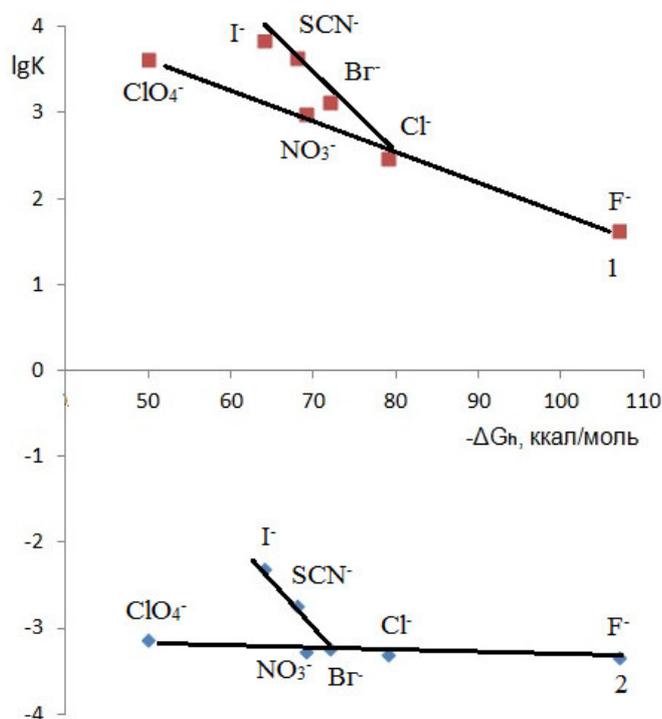


Рис. 1. Зависимость логарифма константы распределения солей 4-ОАП (1) и 2-АП (2) в двухфазной системе вода – хлороформ от свободной энергии гидратации аниона

Fig. 1. Dependence of the logarithm of the distribution constant of 4-OAP (1) and 2-AP (2) salts in a two-phase water-chloroform system on the free energy of anion hydration

В первом приближении молекулу 2(4)-ОАП и его катиона можно представить как резонансную структуру с вкладом пиридониминной составляющей (рис. 2). Это приводит к повышенной основности гетероциклического азота в сравнении с пиридином за счет подкачки электронной плотности от аминогруппы в *орто*- и *пара*-положении пиридинового кольца и частичной делокализации заряда в катионе. «Глубина» резонанса выше в случае 4-ОАП, т. к. его основность на два порядка превышает основность 2-ОАП: $pK_a = 9,77$ [17] и $7,35$ [12] соответственно.

В катионе 2(4)-ОАП положительный заряд протона делокализуется по молекуле. Примечательно, что степень делока-

лизации заряда в катионе зависит от природы аниона и возрастает в ряду $[\text{GaCl}_4]^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Это видно из данных таблицы 3: сигналы от протонов в ПМР-спектрах, связанных с гетероциклическим и аминным азотом, сближаются в этом ряду, что свидетельствует о выравнивании эффективного заряда на атомах азота.

Таким образом, специфика межйонного взаимодействия в ассоциатах 2(4)-ОАП проявляется, прежде всего, в перераспределении электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона. Другой фактор – образование водородных связей.

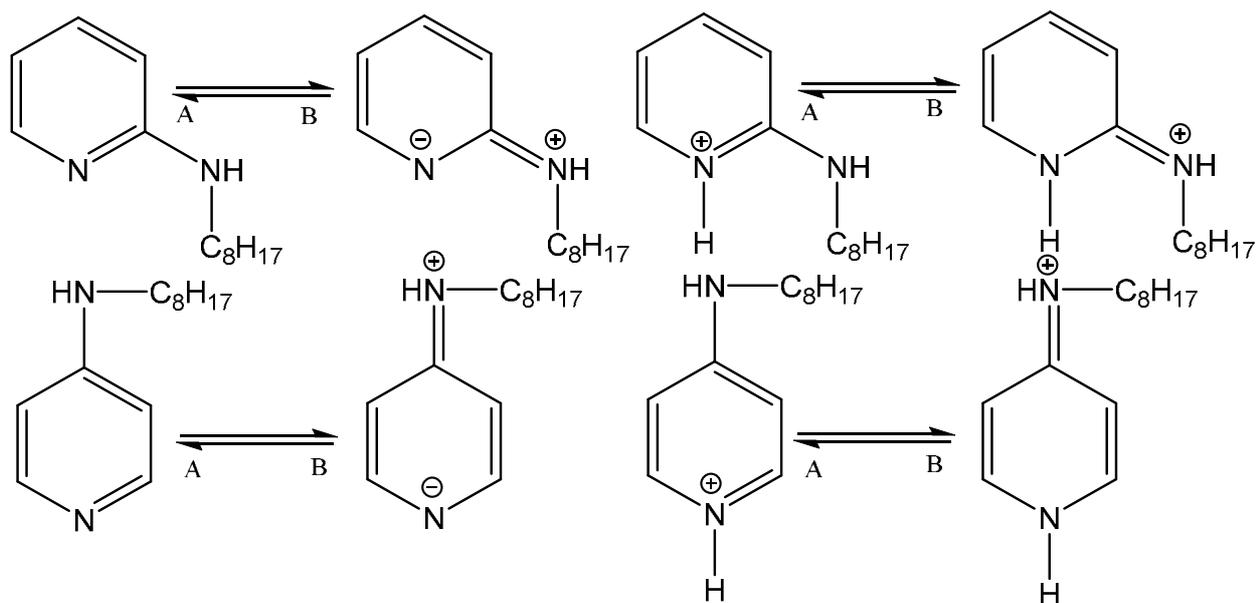


Рис. 2. Канонические структуры молекулы 2(4)-ОАП и его катиона

Fig. 2. Canonical structures of the 2(4)-OAP molecule and its cation

Водородные связи образуют протоны у гетероциклического и аминного азота. На взаимодействие хлорид-иона в случае 2-ОАП, например, с двумя протонами при разных атомах азота указывает наличие широкой «аммонийной» полосы (ν_{NH^+}) в области значительно более высоких частот, чем это следовало ожидать, принимая во внимание основность гетероатома азота. Это приводит к менее выраженному разделению указанной полосы и полосы ν_{CH} , чем, например, в случае триалкиламинов [18]. Одновременно на 200 см^{-1} понижается частота ν_{NH} . Такое положение частот свидетельствует об упрочнении связи «аммонийного» протона с гетероциклическим азотом и ослаблении его водородной связи с хлорид-ионом. Это можно связать с уменьшением электронной плотности на анионе за счет образования второй водородной связи с замыканием цикла.

Прочность водородных связей аниона в цикле и их эквивалентность зависят от природы аниона и, прежде всего, от плотности заряда и его локализации. Так, частота ν_{NH^+} в значительной степени повы-

шается в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ с уменьшением плотности заряда на свободном или координированном анионе. В этом же ряду, но в меньшей степени повышается частота ν_{NH} . Это свидетельствует о понижении прочности водородного цикла в целом по ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Следует отметить, что в ряду галогенидов прочность водородной связи протона гетероциклического азота падает заметно быстрее, чем в случае протона аминной группы. Этот протон становится более «кислым» с увеличением эффективного положительного заряда на азоте за счет делокализации в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, что частично компенсирует эффект уменьшения плотности заряда на анионе. Поэтому наблюдается весьма небольшое изменение химического сдвига протона аминной группы в ПМР-спектрах галогенидов (табл. 4), т. к. в этом случае имеет место взаимная компенсация вкладов в константу диамагнитного экранирования за счет делокализации заряда и водородной связи. Именно поэтому химический сдвиг протонов ближайшей к азоту метиленовой группы, не образующих водородных связей, возрастает в ряду

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ согласно увеличению степени делокализации заряда (см. табл. 4). Напротив, химический сдвиг протона аминогруппы незначительно возрастает и в противоположном ряду галогенидов $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$, указывая на образование

второй водородной связи в цикле, прочность которой растет в этом же ряду.

Таким образом, галогениды 2-ОАП имеют следующее строение, отражающее специфику межмолекулярного взаимодействия (рис. 3).

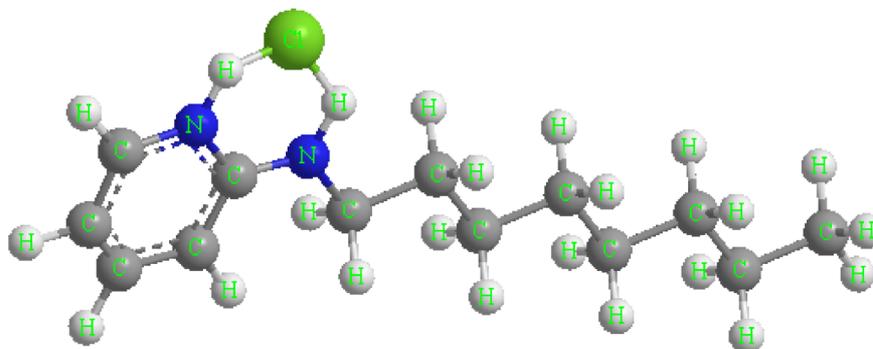


Рис. 3. 3D-структура галогенидов 2-ОАП на примере его хлорида

Fig 3. 3D structure of 2-OAP halides using its chloride as an example

Образование цикла, основанного на водородных связях, отличает 2-ОАП от 4-ОАП и традиционных анионообменников, содержащих азот. Этим, в частности, можно объяснить anomalously высокие константы распределения хлорида 2-ОАП и экстракции HCl по механизму нейтрализации, отсутствие воды в составе экстрагируемой соли и незначительную сверхстехиометрическую экстракцию HCl [12]; присоединение второй молекулы HCl требует, видимо, разрыва энергетически выгодного цикла. Возможно, это также способствует эффективности использования 2-ОАП в качестве экстрагента для выделения и разделения платиновых и других редких металлов из хлоридных, малонатных, сукцинатных, салицилатных и цитратных сред [1]. Однако этим нельзя объяснить нарушение обменно-экстракционного ряда однозарядных анионов, т. к. прочность цикла, наоборот, понижается при переходе к аниону с лучшей экстрагируемостью. Следовательно, избирательность экстракции 2(4)-ОАП «мягких» (по

Пирсону [19]) анионов прямо связана с перераспределением электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона.

При описании экстракции анионов в виде ионообменного процесса, видимо, нельзя пренебрегать различием в энергии ассоциации «мягкого» и «жесткого» аниона, которое может быть сравнимым или превышающим эффект пересольватации анионов. В этом случае целесообразно рассматривать константу распределения соли амина как двухфазную константу устойчивости ассоциата

$$K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = \frac{[\text{AmH}^+\text{X}^-]_o}{[\text{AmH}^+]_w[\text{X}^-]_w} = K_D K_{\text{acc}},$$

где $K_{\text{AmH}^+\text{X}^-}$ – константа распределения ассоциата в двухфазной системе;

$$K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_o / [\text{AmH}^+]_w;$$

K_{acc} – его константа устойчивости в воде;

$$K_{\text{acc}} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_w / [\text{AmH}^+]_w[\text{X}^-]_w.$$

Избирательность экстракции ОАП «мягких» анионов можно объяснить обращением ряда устойчивости ассоциатов (аналогично обращению ряда устойчивости при комплексообразовании «жестких» и «мягких» катионов металлов [20; 21]) за счет возрастания вклада делокализационной составляющей в энергию полярной связи и связанных с этим эффектов среды при переходе от «жесткого» к «мягкому» аниону.

Выводы

Закономерности анионообменной экстракции 2(4)-ОАП, а также, видимо, и

других ароматических аминов, с одной стороны, и алифатических аминов и ЧАО – с другой, совпадают только по отношению к «жестким» анионам. Положение меняется при экстракции «мягких» анионов. Из-за специфичности межионного взаимодействия ароматические амины более избирательны по отношению к «мягким» анионам, в том числе, видимо, и к некоторым ацидокомплексам «мягких» катионов металлов, например по отношению к галогенидным комплексам платиновых и других редких металлов, которые экстрагируются 2(4)-ОАП лучше, чем алифатическими аминами и ЧАО.

Список литературы

1. Ageeva L. S., Borsch N. A., Kuvardin N. V. 2(4)-Aminopyridines as ligands in the coordination and extraction chemistry of platinum metals / *Exploring Chemistry with Pyridine Derivatives*. 2023. January. <https://doi.org/10.5772/intechopen.106376>.
2. Борщ Н. А. Теория и практика экстракционных методов / отв. ред. И. П. Алимарин, В. В. Багреев. М.: Наука, 1985. 269 с.
3. Исследование химизма экстракции иридия 2-октиламинопиридином / Н. А. Борщ, О. М. Петрухин, А. Б. Соколов [и др.] // *Журнал неорганической химии*. 1981. Т. 26, № 3. С. 734–743.
4. 4-Октиламинопиридин – экстракционный реагент на иридий / И. Ф. Серегина, О. М. Петрухин, А. А. Формановский [и др.] // *Доклады АН СССР*. 1984. Т. 275, № 2. С. 385–387.
5. Взаимодействие ионов платиновых и переходных металлов с 2(4)-аминопиридинами в водных растворах в условиях, приближенных к процессам их экстракционного выделения и разделения / Л. С. Агеева, Н. А. Борщ, Н. В. Кувардин [и др.] // *Журнал физической химии*. 2023. Т. 97, № 1. С. 55–69. <https://doi.org/10.31857/S0044453723010028>.
6. Борщ Н. А., Мальцева Н. Г. Специфичность межионного взаимодействия 2-октиламинопиридина и некоторые аспекты избирательной экстракции неорганических анионов ароматическими аминами // *Журнал неорганической химии*. 1982. Т. 27, № 9. С. 2355.
7. Шмидт В. С., Межев Э. А. Строение и экстракционная способность аминов и их солей // *Успехи химии*. 1965. Т. 34, № 8. С. 1388–1415.
8. Чичагова Г. Н., Иванов И. М., Гиндин Л. М. Анионообменный экстракционный ряд. Термодинамические характеристики экстракции анионов солями тетраоктиламмония // *Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук*. 1974. № 7, вып. 3. С. 48–53.
9. Davies I. T., Ridcal E. K. *Interfacial phenomena*. 2th ed. New York, Academic Press. Inc., 1963. 480 p.
10. Mukerjee P. J., Ray A. Charge-transfer interactions and the polarity at the surface of micelles of long-chain pyridinium iodides // *Phys. Chem*. 1966. Vol. 70, no. 7. P. 2144–2149.
11. Борщ Н. А., Петрухин О. М. Экстракционное концентрирование иридия и родия 2-октиламинопиридином // *Журнал аналитической химии*. 1978. Т. 33, № 11. С. 2181–2190.
12. Борщ Н. А., Петрухин О. М. 2-Октиламинопиридин – новый экстракционный реагент // *Журнал аналитической химии*. 1978. Т. 33, № 9. С. 1805–1812.

13. Сидоренко С. В., Агеева Л. С., Борщ Н. А. Исследование продуктов синтеза 4-октиламинопиридина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 1(22). С. 117–122.
14. Борщ Н. А. Синтез структурированного полиэтилентерефталата для исследования механизма гелеобразования в условиях его промышленного производства // Известия Курского государственного технического университета. 2004. № 1(12). С. 103–106.
15. Борщ Н. А., Агеева Л. С., Фролова А. Ю. Влияние распределения 4(2)-октиламинопиридинов в системе вода (НСl)/хлороформ на экстракцию ионов металлов из хлоридных растворов // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 5. С. 661–667.
16. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. 7-е изд. Л.: Химия, 1974. 200 с.
17. Ефремова А. Н., Борщ Н. А. Спектрофотометрическое определение константы ионизации монопротонированной формы 4-октиламинопиридина // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы Международной научной конференции. Курск: Университетская книга, 2016. С. 120–122.
18. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Никитина С. А. Водородная связь в солях алкиламмония // Радиохимия. 1964. Т. 6, вып. 1, С. 56–62.
19. Клопман Г. Н. Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. 384 с.
20. Белеванцев В. И., Пещевицкий Б. И. Исследование сложных равновесий в растворах. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1978. 195 с.
21. Петрухин О.М., Борщ Н.А. Оценка констант устойчивости и констант экстракции комплексов металлов с серосодержащими хелатообразующими реагентами с использованием принципа ЖМКО // Координационная химия. 1982. Т. 8, № 1. С. 22–28.

References

1. Ageeva L. S., Borsch N. A., Kuvardin N. V. 2(4)-Aminopyridines as Ligands in the Coordination and Extraction Chemistry of Platinum Metals. Exploring Chemistry with Pyridine Derivatives, 2023. Jan. <https://doi.org/10.5772/intechopen.106376>
2. Borsch N. A. Teoriya i praktika ekstraktsionnykh metodov [Theory and practice of extraction methods]. Rep. ed. Alimarin I. P., Bagreev V. V. Moscow, Nauka Publ., 1985. 269 p.
3. Borshch N. A., Petrukhin O. M., Sokolov A. B., eds. Issledovanie khimizma ekstraktsii iridiya 2-Oktilaminopiridinom [Study of the chemistry of iridium extraction with 2-octylaminopyridine]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Journal of Inorganic Chemistry*, 1981, vol. 26, no. 3, pp. 734–743.
4. Seregina I. F., Petrukhin O. M., Formanovskiy A. A., eds. 4-Oktilaminopiridin – ekstraktsionnyi reagent na iridii [4-Octylaminoperidine - extraction reagent for iridium]. *Doklady AN SSSR = Documents of the Academy of Sciences of the USSR*. 1984, vol. 275, no. 2, pp. 385–387.
5. Ageeva L. S., Borshch N. A., Kuvardin N. V., eds. Vzaimodeistvie ionov platinovykh i perekhodnykh metallov s 2(4)-aminopiridinami v vodnykh rastvorakh v usloviyakh, priblizhennykh k protsessam ikh ekstraktsionnogo vydeleniya i razdeleniya [Interaction of platinum and transition metal ions with 2(4)-aminopyridines in aqueous solutions under conditions similar to processes their extraction isolation and separation]. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal Physical Chemistry* 2023, vol. 97, no. 1. P. 24.
6. Borshch N. A., Mal'tseva N. G. Spetsifichnost' mezhiionnogo vzaimodeistviya 2-oktilaminopiridina i nekotorye aspekty izbiratel'noi ekstraktsii neorganicheskikh anio-nov aromatcheskimi aminami [Specificity of interionic interaction of 2-octylaminopyridine and some aspects of selective extraction of inorganic anions by aromatic amines]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Journal of Inorganic Chemistry*, 1982, vol. 27, no. 9, pp. 2355.
7. Shmidt V. S., Mezhev E. A. Stroenie i ekstraktsionnaya sposobnost' aminov i ikh solei [Structure and extraction ability of amines and their salts]. *Uspekhi khimii = Advances in Chemistry*, 1965, vol. 34, no. 8, pp. I388–I415.

8. Chichagova G. N., Ivanov I. M., Gindin L. M. Anionoobmennyyi ekstraktsionnyi ryad. Termodinamicheskie kharakteristiki ekstraktsii anionov solyami tetraoktilammoniya [Anion exchange extraction series. Thermodynamic characteristics of extraction of anions with tetraoctylammonium salts]. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk = News of the Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences. Chemical Sciences Series*, 1974, no. 7, is. 3, pp. 48–53.

9. Davies I. T., Ridcal E. K. Interfacial phenomena. 2th ed. Academic Press. Inc., New York, 1961. 480 p.

10. Mukerjec P. J., Ray A. Charge-transfer interactions and the polazity at the surface of micelles of long-chain pyridinium iodides. *Phys. Chem.*, 1966, vol. 70, no. 7, pp. 2144–2149.

11. Borshch N. A., Petrukhin O. M. Ekstraktsionnoe kontsentrirovanie iridiya i rodiya 2-oktilaminopiridinom [Extractive preconcentration of iridium and rhodium with 2-octylaminopyridine]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1978, vol. 33, no. 11, pp. 2181–2190.

12. Borshch N. A., Petrukhin O. M. 2-Oktilaminopiridin – novyy ekstraktsionnyi reagent [2-Octylaminopyridine - a new extraction reagent]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1978, vol. 33, no. 9, pp. 1805–1812.

13. Sidorenko S. V., Ageeva L. S., Borshch N. A. Issledovanie produktov sinteza 4-oktilaminopiridina metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii [Investigation of 4-octylaminopyridine synthesis products by high performance liquid chromatography]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2017, vol. 7, no. 1(22), pp. 117–122.

14. Borsch N. A. Sintez strukturirovannogo polietilentereftalata dlya issledovaniya mekhanizma geleobrazovaniya v usloviyakh ego promyshlennogo proizvodstva [Sintez strukturirovannogo polietilentereftalata dlya issledovaniya mekhanizma geleobrazovaniya v usloviyakh ego promyshlennogo proizvodstva [Synthesis of structured polyethylene terephthalate for the study of the mechanism of gelation in the conditions of its industrial production]. *Izvetiya Kurskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo univestiteta = Proceeding of the Kursk State Technical University*, 2004, no. 1 (12), pp. 103–106. (In Russ.)

15. Borshch N. A., Ageeva L. S., Frolova A. Yu. Vliyanie raspredeleniya 4(2)-oktilaminopiridinov v sisteme voda (HCl)/khlороform na ekstraktsiyu ionov metallov iz khlорidnykh rastvorov [Effect of 4(2)-octylaminopyridine distribution in a water (HCl)/chloroform system on the extraction of metal ions from chloride solutions]. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*, 2019, vol. 93, no. 5, pp. 828–834. <https://doi.org/10.1134/S0036024419050066>.

16. Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Brief reference book of physical and chemical quantities]; ed. by K. P. Mishchenko and A. A. Ravdel. 7-e izd. Leningrad, Nauka Publ. 1965.

17. Efremova A. N., Borshch N. A. Spektrofotometricheskoe opredelenie konstanty ionizatsii monoprotonirovannoi formy 4-oktilaminopiridina [Spectrophotometric determination of the ionization constant of the monoprotonated form of 4-octylaminopyridine]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii: materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii [Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology. Materials of the international scientific conference]*. Kursk: Universitetskaya kniga Publ., 2016, pp. 120–122.

18. Vdovenko B. M., Lipovsky A. A., Nikitina S. A. Vodородnaya svyaz' v solyakh alkilammoniya [Hydrogen bond in alkylammonium salts]. *Radiokhimiya Publ.*, 1964. vol. 6, is. 1, pp. 56–62.

19. Klopman G. N. Reaktsionnaya sposobnost' i puti reaktsii. [Reactivity and reaction pathways]. Moscow, Mir Publ., 1977. 384 p.

20. Belevantsev V. I., Peshchevitsky B. I. Issledovanie slozhnykh ravnesii v rastvorakh [Study of complex equilibria in solutions]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. Otd-nie, 1978. 195 p.

21. Petrukhin O. M., Borshch N. A. Otsenka konstant ustoychivosti i konstant ekstraktsii kompleksov metallov s serosoderzhashchimi khelatoobrazuyushchimi reagentami s ispol'zovaniyem printsipa ZHMKO [Estimation of stability constants and extraction constants of metal complexes with sulfur-containing chelating reagents using the LMCO principle]. *Koordinatsionnaya khimiya = Coordination Chemistry*, 1982, vol. 8, no. 1, pp. 22–28.

Информация об авторах / Information about the Authors

Агеева Лилия Сергеевна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры фундаментальной химии и химической технологии, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-5644-3367

Кувардин Николай Владимирович, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой фундаментальной химии и химической технологии, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: kuvardin.nik@yandex.ru,
ORCID: 0000-0001-8358-0706

Шевченко Анна Павловна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: annasevcenko88@gmail.com

Liliya S. Ageeva, Candidate of Sciences (Chemistry), Senior Lecturer of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Senior Research of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: liliya-ageeva-als@yandex.ru,
ORCID: 0000-0002-5644-3367

Nikolai V. Kuvardin, Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor, Head of of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Senior Research of the Regional Center of Nanotechnology Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: kuvardin.nik@yandex.ru,
ORCID: 0000-0001-8358-0706

Anna P. Shevchenko, Student of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: annasevcenko88@gmail.com